



DOI: 10.25558/VOSTNII.2023.92.89.009

УДК 628.316; 544.723

© Н.А. Муравьева, Ю.В. Куликова, О.О. Бабич, 2023

### Н.А. МУРАВЬЕВА

аспирант,

БФУ им. И. Канта, г. Калининград

e-mail: natahlie98@gmail.com

### Ю.В. КУЛИКОВА

канд. техн. наук, наук, доцент,

научный сотрудник

БФУ им. И. Канта, г. Калининград

e-mail: kulikova.pnpu@gmail.com

### О.О. БАБИЧ

д-р техн. наук, профессор

директор НОЦ «Прикладная биотехнология»

БФУ им. И. Канта, г. Калининград

e-mail: OOBabich@kantiana.ru

## ПОЛУЧЕНИЕ УГОЛЬНЫХ СОРБЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО ОЖИЖЕНИЯ И ПОДБОР МЕТОДОВ ИХ АКТИВАЦИИ

*Работа посвящена изучению свойств сорбционных материалов, образующихся в процессе гидротермального ожигения биомассы растений (тростник, рогоз, камыш), древесной коры и органических отходов (ил). Исходные получаемые сорбенты обладали удовлетворительными сорбционными свойствами: в среднем 1,9 мг/г по метиленовому синему, что на 1,4 % ниже, чем у наиболее часто применяемого активированного угля марки БАУ-А. Для повышения сорбционной емкости было принято решение о проведении активации методом кипячения в перексиде водорода при температуре 80 °С, парогазовым методом и углекислым газом. Максимальная эффективность активации была получена при использовании перекиси при конверсии коры. Так, сорбционная емкость по красителю увеличилась в 6,6 раза. При использовании пара и углекислого газа увеличение сорбционной емкости не превышало 30 %.*

Ключевые слова: ГИДРОТЕРМАЛЬНОЕ ОЖИЖЕНИЕ, БИОУГОЛЬ, СОРБЕНТЫ, МЕТОДЫ АКТИВАЦИИ, СОРБЦИОННАЯ ЕМКОСТЬ.

### ВВЕДЕНИЕ

Начиная с XX века, человечество повышает уровень использования природных ресурсов, не задумываясь об их ограниченности.

Такой подход имеет свои достоинства (научно-технический прогресс, улучшение качества жизни), но также приводит к негативным результатам, в том числе к изменению климата.

Россия, в рамках ратифицированного Парижского соглашения и попытке достичь уровня снижения эмиссии парниковых газов до 70–75 % к 2030 году [1], активно ищет пути снижения углеродного следа. Основным путем снижения эмиссии парниковых газов, которым следует Россия, является секвестрация углерода. Под секвестрацией понимается поглощение из атмосферы и долгосрочное хранение углерода любым способом [2].

Обычно это происходит за счет естественных процессов, фиксации и депонирования углерода в биомассе, но в последующем (при отмирании растений) наблюдается высвобождение углерода в форме метана и углекислого газа. Одним из способов предотвращения данного процесса может стать получение биоугля [2].

Наиболее перспективной технологией получения биоугля является гидротермальное ожигение (ГТО) — процесс термической деполимеризации органических веществ с получением в качестве основных продуктов синтетической нефти и угольного остатка [3]. Процесс проводится при температуре 280–340 °С, давлении 2–25 МПа, время процесса составляет 20–40 минут [3].

В качестве растворителя при ГТО используется вода, которая, находясь в сверхкритическом состоянии, выступает одновременно как растворитель, реагент и катализатор различных процессов [3].

Таким образом, реализация данного метода для переработки биомассы позволяет нам решить целый ряд экологических и климатических задач, в том числе:

- обеспечить секвестрацию углерода в форме биоугля;
- получить синтетическую нефть и снизить долю ископаемой нефти в хозяйственном обороте;
- снизить площадь земель, занятых объектами размещения органических отходов (илонакопителями, короотвалами);
- получить сорбционные материалы для решения целого ряда экологических задач (рекультивация земель, очистка сточных вод, улавливание одорорантов и др.).

Новизна исследования заключается в получении биоугля инновационным методом гидротермального ожигения биомассы и органических отходов, что обеспечит получение дешевых сорбентов при одновременном решении проблемы глобального потепления.

Ученые ФНАИЦ ВИМ и РХТУ им. Д.И. Менделеева провели исследования, доказывающие, что угольный остаток, полученный в результате гидротермального ожигения, является хорошим сорбентом, а его использование является перспективным направлением в области очистки воды [4].

Саннет Маркс и Карина ван дер Мерве [5] исследовали сорбцию фенола угольными остатками, полученными методом гидротермального ожигения. Сорбенты, произведенные из макулатуры, эффективно удаляли фенол и его производные из сточных вод. Таким образом, они доказали, что угольный остаток, полученный из макулатуры методом гидротермального ожигения, способен заменить дорогостоящие сорбенты (активированные угли) в процессах очистки сточных вод.

Малышкина Е.С и др. [6] предложили использовать отходы деревообрабатывающих производств (опилок) для получения биоугля в процессе гидротермального ожигения. Ими получен угольный остаток, который впоследствии предложено активировать СВЧ-нагреванием при температуре 40 °С. Сорбент показал обменную емкость на 19,4 % ниже, чем активированный уголь. Авторами предложено использовать сорбент для очистки вод от нефтепродуктов.

Анализ литературных данных показал, что проблема получения сорбентов методом гидротермального ожигения, изучение их сорбционных свойств и оценка перспективных направлений их использования является достаточно инновационной задачей, т. к. публикаций, особенно в отечественных источниках достаточно мало.

Целью исследования, описанного в данной работе, являлось получение дешевых сорбентов методом гидротермального ожигения и подбор методов их активации. Исследования

проводились с использованием в качестве сырья кородревесных отходов, тростника, рогоза, камыша и избыточного ила. Для достижения цели решались следующие задачи:

- 1) изучить сорбционные свойства полученных образцов угольного остатка;
- 2) оценить методы активации сорбционных материалов и выбрать наиболее эффективный метод;
- 3) предложить способ применения полученных сорбентов.

### ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектами исследования являются твердые остатки, образующиеся при производстве бионефти методом гидротермального ожижения из растительной биомассы и органических отходов. В качестве сырья для

производства нефти и угольного остатка использовались рогоз, тростник, камыш, кородревесные отходы, ил.

Для проведения процесса в реактор загружалась биомасса в количестве 10 г, добавлялось 100 мл дистиллированной воды. Процесс проводился при 260 °С, 3,5 МПа, в течение 20 минут в реакторе автоклавного типа. Схема проведения процесса отражена на рис. 1.

Далее полученную пульпу разделяли на бумажном фильтре с отделением угольного остатка. Жидкую часть разделяли на делительной воронке на 2 фракции: водную фракцию и бионефть. Твердый остаток промывали водой и сушили при температуре 60 °С. Полученный угольный остаток активировали (парогазовым, а также химическим методом) и снова сушили при температуре 60 °С.

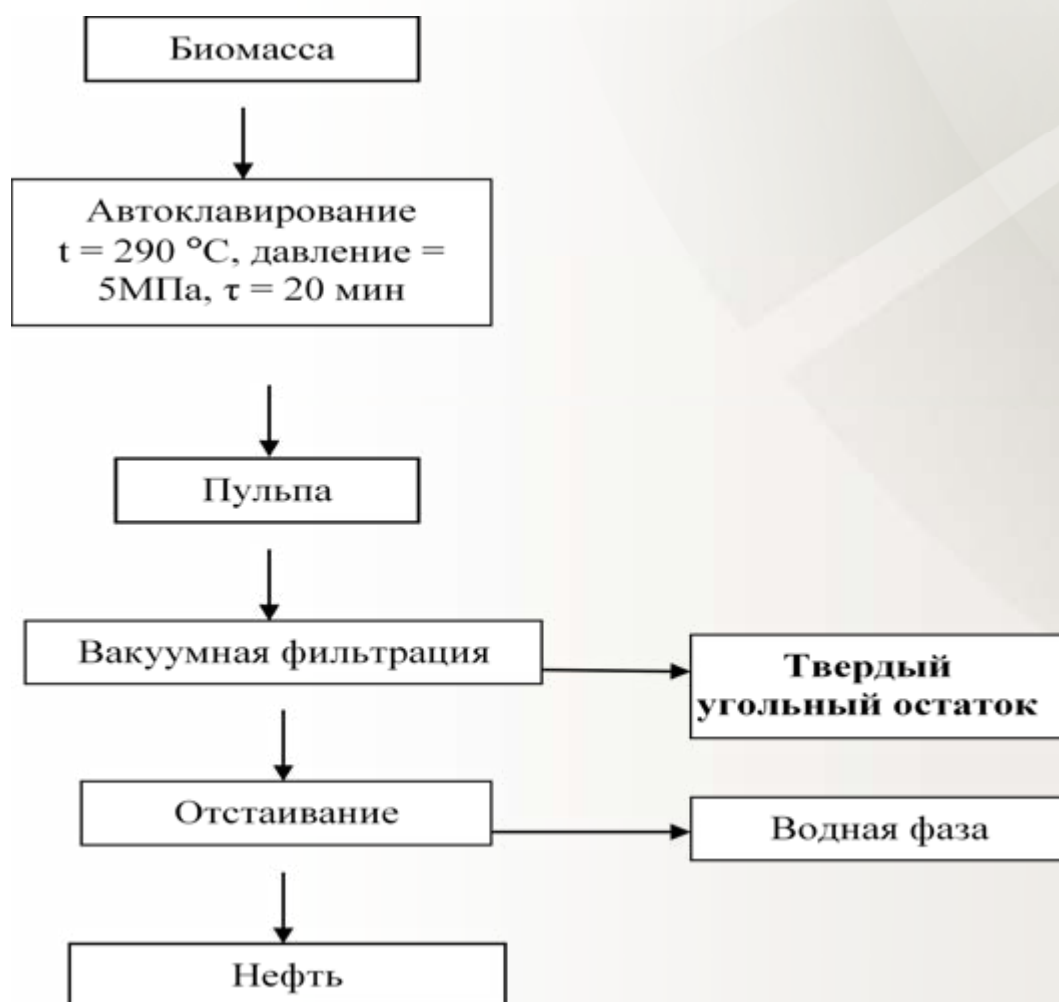


Рис. 1. Схема проведения процесса гидротермального ожижения

Сорбционная емкость полученного твердого остатка анализировался по метиленовому синему, йоду и фенолу. Анализ проводился в трех повторениях для каждого образца.

Сорбционная емкость по метиленовому синему определялась по ГОСТ 4453-74 «Уголь активный осветляющий древесный порошкообразный. Технические условия» [7]. Метод основан на изменении концентрации красителя в рабочем растворе после проведения процесса сорбции исследуемым материалом. Для измерения оптической плотности использовался раствор метиленового синего концентрацией 1500 мг/дм<sup>3</sup>. Построение калибровочного графика, отражающего зависимость оптической плотности раствора от концентрации метиленового синего, проводили с использованием стандартных растворов с концентрацией красителя от 15 мг/дм<sup>3</sup> до 240 мг/дм<sup>3</sup>. Для проведения процесса сорбции использовался раствор красителя концентрации 240 мг/дм<sup>3</sup>. Угольный остаток добавляли в дозе 0,1 г на 25 мл раствора метиленового синего. Процесс проводили 20 минут при непрерывном перемешивании. После чего проводилось центрифугирование и измерение оптической емкости на фотоэлектроколориметре при длине волны 400 нм. Сорбционную емкость по метиленовому синему (мг/г) определяли по формуле 1:

$$A_{dye} = \frac{(C_1 - C_2K) \cdot 0,025}{m}, \quad (1)$$

где  $C_1$  — массовая концентрация исходного раствора индикатора, мг/дм<sup>3</sup>;  $C_2$  — массовая концентрация раствора после контактирования с активным углем, мг/дм<sup>3</sup>;  $K$  — коэффициент разбавления раствора, взятого для анализа, после контактирования с углем;  $m$  — масса навески активного угля.

Сорбционная емкость по йоду определялась по методике МРТУ № 6-16-1003-67 [8]. Угольный остаток кипятили в 2 Н растворе соляной кислоты. Затем высушенный остаток вносили в раствор йода в йодистом калии и выдерживали 15 минут при постоянном перемешивании. Концентрацию остаточного йода

определяли титриметрическим методом с 0,1 М тиосульфатом натрия.

Сорбционная емкость угля по йоду рассчитывалась по формуле 2:

$$A_{iodine} = \frac{(V' - V'') \cdot 0,0127 \cdot 100 \cdot 100}{10 \cdot G}, \quad (2)$$

где  $F$  — сорбционная емкость по йоду, мг/г;  $V'$  — объем  $Na_2S_2O_3$ , пошедший на титрование раствора йода, см<sup>3</sup>;  $V''$  — объем  $Na_2S_2O_3$ , для раствора йода после сорбции, см<sup>3</sup>;  $G$  — масса навески сорбента, г.

Сорбционная емкость по фенолу определялась в соответствии с методом, предложенным Р.З. Тухватуллиной [9]. Для этого проводилась сорбция раствора фенола исследуемым угольным остатком в течение 5 часов при постоянном перемешивании. Затем определялась остаточная концентрация фенола броматометрическим титрованием. Сорбционная емкость угля по фенолу определялась по формуле 3:

$$A_{phenol} = \frac{C_0 - C_1}{V \cdot m}, \quad (3)$$

где  $A_{phenol}$  — сорбционная емкость по фенолу, ммоль/г;  $C_0$  — начальная концентрация фенола, моль/дм<sup>3</sup>;  $C_1$  — концентрация фенола после сорбции, моль/дм<sup>3</sup>.

Поры определенного размера могут сорбировать определенные вещества. Так, макропоры могут сорбировать метиленовый синий, мезопоры — фенол, микропоры — йод. Таким образом, можно понять, сорбционную емкость каких по размеру пор мы исследуем.

После определения сорбционных свойств исходных углеродных материалов проводилась их активация. Активация проводилась парогазовым и химическим методами.

Парогазовая активация была выбрана как наиболее распространенный метод активации сорбентов [10]. Парогазовая активация проводилась при температуре 220 °С в течение 1 часа. Количество угольного остатка для активации — 1 г, количество воды — 5 мл, вместимость реактора — 22 см<sup>3</sup>.

Химическая активация проводилась пероксидом водорода в соотношении: угольный остаток:  $H_2O_2 = 1:1$  и  $1:10$ , с добавлением гидроксида натрия в соотношении угольный остаток:  $H_2O_2:NaOH = 1:0,1:1$ . Исходная концентрация пероксида водорода — 30 %, гидроксид натрия использовался гранулированный.

Активация перекисью обеспечивает формирование на поверхности сорбентов большое количество групп, содержащих кислород (в основном карбоксильных), что повышает его сорбционные свойства. Сорбент, полученный таким методом активации, лучше сорбирует тяжелые металлы [11].

Также проводилась активация угольного остатка углекислым газом. Для этого в тигель закладывались гидрокарбонат натрия (как источник углекислого газа). Над слоем гидрокарбоната на сито укладывался угольный остаток и укрывался крышкой для создания аноксидных условий. Температура активации — 800 °С, время активации — 1 час. При таком методе углекислый газ и высокая температура обеспечивают накопление в сорбенте большого количества активных радикалов.

Сорбционные свойства активированных углей анализировались по метиленовому синему как экспресс-анализ эффективности полученного сорбента. Данный метод использовали многие исследователи: Фатих Гюлер, Орла Уильямс и др. [12], Д. Пандей, А. Даверей и др. [13]). Полученные угольные остатки также сравнивались с промышленным образцом активированного березового угля марки БАУ-А, который находит применение в различных отраслях.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### Исследование сорбционных свойств исходных угольных остатков

Результаты оценки сорбционных емкостей полученных сорбентов до активации показаны на рис. 3.

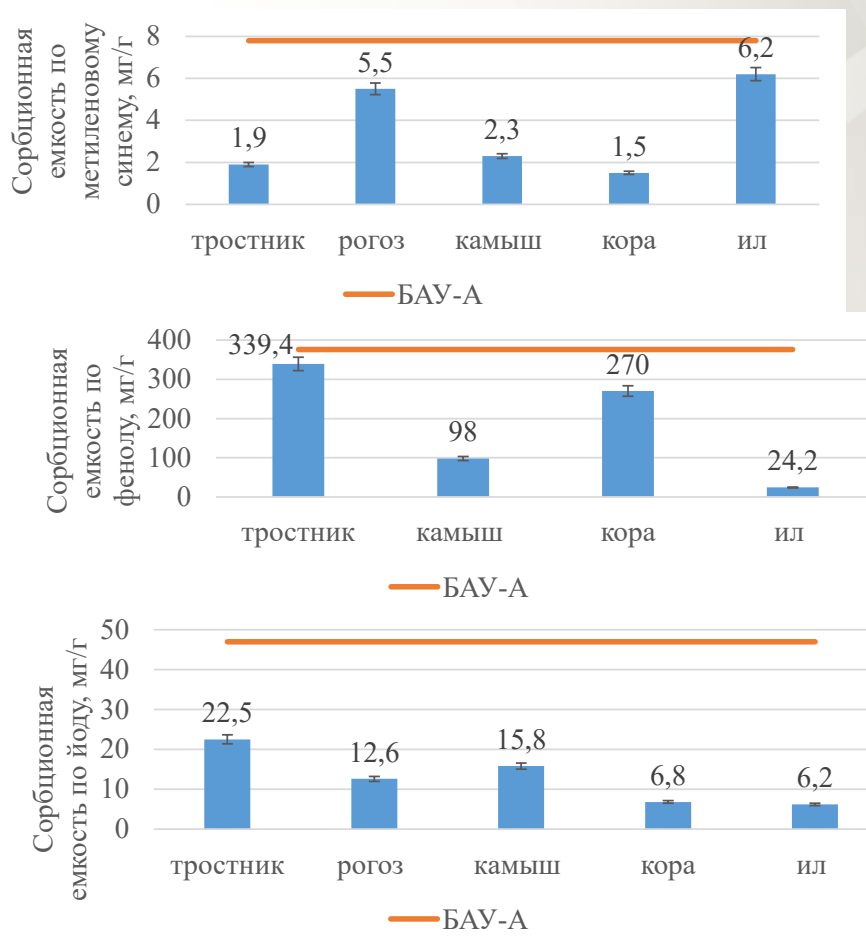


Рис. 3. Сорбционные емкости полученных угольных остатков

Хорошие данные по сорбционной емкости по метиленовому синему показали угольные остатки из рогоза (5,5 мг/г) и ила (6,2 мг/г), которые на 20,5 % и на 29,5 % меньше сорбционной емкости коммерческого сорбента БАУ-А.

Наибольшее значение сорбционной емкости по фенолу показывает угольный остаток, полученный из тростника ( $339,4 \pm 16,9$  мг/г). Чуть меньшее значение показывает угольный остаток древесной коры ( $270,0 \pm 13,5$  мг/г).

Сорбционная емкость по йоду для всех материалов достаточно низкая, в 2,0–7,6 раза ниже, чем у БАУ-А, и варьируется в пределах от 6,2 до 22,5 мг/г. Наилучшие сорбционные свойства в отношении йода проявили сорбционные материалы, полученные из тростника ( $22,5 \pm 0,70$  мг/г), камыша ( $15,8 \pm 0,65$  мг/г) и рогоза ( $12,6 \pm 0,80$  мг/г).

Угольные остатки обладают относительно высокой сорбционной емкостью в отношении фенола. Сорбционный материал из тростника показал сорбционную емкость по фенолу, практически равную емкости коммерческого активированного угля марки БАУ-А, сорбционная емкость которого выше лишь на 9,7 %. Это достаточно интересный результат, т. к. при получении сорбционных материалов гидротермальным ожижением из багасса (биомасса сахарного тростника) Игуен Д.Т. и др. [14] сумели достичь сорбционной емкости на уровне 57,4 мг/г, что в 5,9 раз ниже полу-

ченного в данном исследовании значения для тростника озерного. Такое различие вероятнее всего связано с особенностями исходного сырья и несколько отличающимися условиями процессов получения сорбентов (температура была намного выше).

Как известно, сорбционная емкость по йоду, фенолу и метиленовому синему характеризуют косвенным образом объем микро-, мезо- и микропор соответственно. На основании указанных выше результатов можно сделать выводы, что наибольшее количество микропор содержится в угольных остатках из тростника, камыша и рогоза. При этом мезопоры преобладают в угольных остатках тростника и коры. Максимальный объем макропор наблюдался в угольных остатках из ила и рогоза, о чем свидетельствуют полученные данные по сорбционной емкости по метиленовому синему.

Наибольшей суммарной сорбционной емкостью обладает угольный остаток из тростника (363,8 мг/г). Довольно высокие значения сорбционной емкости показали угольные остатки из коры (278,3 мг/г) и камыша (116,1 мг/г). Наименьшее значение сорбционной емкости показал угольный остаток из ила — 36,6 мг/г.

#### **Активация угольных остатков**

С целью обоснования оптимальных условий проведения процесса проведен анализ методов активации угольного остатка, результаты которого представлены в табл. 1.

Таблица 1

Обзор методов активации сорбционных материалов

Метод	Описание метода	Комментарий
Окисление бурого угольного остатка перекисью водорода в щелочной среде [15]	Температура активации 45–90 °С, время 2 часа. Оптимальное соотношение угольный остаток:H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> :NaOH=1:0,8;0,05.	Нами была проведена активация при соотношении угольный остаток: H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> :NaOH=1:1:0,1. При температуре 80 °С, в течение 2 часов.
Паровая активация древесного угольного остатка в реакторе с внешним нагревом [16]	Острый пар при температуре 800 °С проходит через угольный остаток при скорости потока 1 кг/ч.	В работе этот метод был модифицирован: температура процесса составляла 200–220 °С, система закрытая. Длительность процесса составила 1 час.
Метод инфильтрации расплава, способствующий повышению пористости активированного угольного остатка [17]	Сорбент пропитывается расплавом хлорида железа, далее происходит активация углекислым газом, частицы железа играют роль поробразующих матриц и активирующих катализаторов.	В исследовании активация проводилась углекислым газом, который выделяется при разложении гидрокарбоната натрия при температуре 800 °С, в течение 1 часа.

Наиболее доступным методом активации является окисление угольного остатка пероксидом водорода, т. к. для этого метода не требуются высокие температура и давление и применение дорогостоящих материалов. Но также было принято решение опробовать парогазовый метод и метод активации углекислым газом в модификации и с применением параметров, которые возможно было обеспечить при имеющемся уровне лабораторного оснащения. В полученных угольных остатках измерили сорбционную емкость по метиленовому синему (рис. 4).



Рис. 4. Сорбционная емкость активированных различными методами сорбентов по метиленовому синему

Некоторые сорбционные материалы после активации показали сорбционную емкость по метиленовому синему, превышающую значения, установленные для промышленной марки угля БАУ-А (7,8 мг/г): так сорбционная емкость углей из коры и ила составила 9,9 и 13,8 мг/г соответственно, что в 1,3 и 1,8 раза выше, чем у промышленного угля соответственно.

Наиболее эффективным методом активации оказался метод активации пероксидом водорода в соотношении угольный остаток:  $H_2O_2=1:10$ . При этом активации лучше поддается угольный остаток из коры (сорбционная емкость по метиленовому синему увеличилась в 6,6 раза).

Незначительный рост сорбционных свойств показали методы парогазовой активации. Значение сорбционной емкости по метиленовому синему увеличилось всего в 1,5 раза для угольного остатка из ила (до активации 6,2 мг/г, после активации 8,7 мг/г). Главным образом, это связано с недостаточно высокой температурой процесса.

Парогазовая активация угольного остатка по литературным данным должна повышать сорбционную емкость в 4 раза [18]. В данных исследованиях удалось достичь повышения сорбционной емкости лишь в 1,4 раза, что связано с применением в исследовании более низкой температуры процесса и отсутствием острого пара.

Активация углекислым газом также не сильно улучшила сорбционную емкость угольных остатков. Так, значение сорбционной емкости по метиленовому синему угольного остатка из ила после активации углекислым газом составило 8,8 мг/г.

Полученные данные также показали, что на эффективность активации оказывает влияние свойств исходного сырья. Так, выяснено, что кора лучше подвергается активации, чем ил, что связано с исходной макрострукту-

рой материала. Кора, как известно, от природы имеет структурированную биомассу, в то время как избыточный ил имеет диффузную мелкозернистую структуру.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведена оценка сорбционной емкости угольных остатков, полученных методом гидротермального ожигения из биомассы. Наилучшие сорбционные свойства показали угольные остатки из тростника (363,8 мг/г), коры (278,3 мг/г) и камыша (116,1 мг/г).

Угольный остаток из тростника обладает достаточно развитой пористой структурой. При этом в нем преобладают мезопоры, что подтверждается высокими значениями сорбционной емкости по фенолу (339,4 мг/г). Максимальный объем микропор был отмечен у сорбента из камыша, имеющего максимальную сорбционную емкость по йоду (22,5 мг/г), что свидетельствует о значительной доли микропор в пористой структуре.

Активация полученных сорбентов различными методами показала, что наиболее эффективным методом активации является кипячение угольного остатка в концентрированном растворе пероксида водорода. Соотношение угольный остаток:  $H_2O_2 = 1:10$ , концентрация перекиси — 30 %, температура процесса 70–80 °С, длительность процесса — 2 ч. В результате активации удалось достичь максимального увеличения сорбционной емкости у сорбента из коры (в 6,6 раза) и ила (в 2,5 раза).

На основе анализа полученных показателей сорбции можно утверждать, что полученные гидротермальным ожигением сорбционные материалы могут с успехом применяться для очистки сточных вод от красителей, вредных соединений, тяжелых металлов. В связи с чем, планируется продолжить исследования в направлении поиска путей и методов применения полученных сорбентов.

"Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-24-00064, <https://rscf.ru/project/23-24-00064/>"



## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Блам И.Ю., Ковалев С.Ю. Низкоуглеродный тренд в инвестиционной политике: поиск эффективных адаптационных механизмов // ЭКО. 2020. № 3 (549). С. 160–176.
2. Moharana C., Anu S., Pardeep S., Deepak K. 17 – Impact of climate change on wetlands, concerning Son Beel, the largest wetland of North East // Global Climate Change. 2021. P. 393–414.
3. Бабич О.О., Куликова Ю.В., Сухих С.А. и др. Обзор исследований в области развития технологий прямого получения жидкого топлива из биомассы // The Scientific Heritage. 2021. № 80–1 (80). С. 41–47.
4. Федотов А.В., Григорьев В.С., Свитцов А.А. Применение твердых сельскохозяйственных отходов в гидротермальной технологии очистки стоков перерабатывающих предприятий // Вестник ВИЭСХ. 2018. № 2(31). С. 115–120.
5. Marx S., van der Merwe K. Utilization of hydrochar derived from waste paper sludge through hydrothermal liquefaction for the remediation of phenol contaminated industrial wastewater. Water Practice and Technology. 2021. No. 16 (3). P. 756–771.
6. Малышкина Е.С., Вялкова Е.И., Осипова Е.Ю. Использование природных сорбентов в процессе очистки воды от нефтепродуктов // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. 2019. Т. 21. № 1. С. 188–200.
7. ГОСТ 4453-74 Уголь активный осветляющий древесный порошкообразный. Технические условия. М.: Издательство стандартов, 1993. 23 с.
8. Евсина Е.М. Использование сорбента св-да для кондиционирования атмосферного воздуха в помещениях промышленных предприятий и территорий буровых // Научный потенциал регионов на службу модернизации. 2012. № 2 (3). С. 149–153.
9. Тухватуллина Р.З., Шайхиев И.Г., Багауетдинова А.А., Алмазова Г.А. Исследование сорбции фенола на листьях берёзы // Вестник Технологического университета. 2015. Т. 18. № 13. С. 249–251.
10. Grosso M.D., Cutz L., Tiringier U. and other Influence of indirectly heated steam-blown gasification process conditions on biochar physico-chemical properties // Fuel Processing Technology. 2022. Vol. 235.
11. Godwin P.M., Pan Y., Xiao H. and other Progress in Preparation and Application of Modified Biochar for Improving Heavy Metal Ion Removal From Wastewater // Journal of Bioresources and Bioproducts. 2019. Vol. 4. P. 31–42.
12. Güleç F.A., Williams O., Kostas E.T. and other comprehensive comparative study on methylene blue removal from aqueous solution using biochars produced from rapeseed, whitewood, and seaweed via different thermal conversion technologies // Fuel. 2022. Vol. 330.
13. Pandey D., Daverey A., Dutta K. and other Valorization of waste pine needle biomass into biosorbents for the removal of methylene blue dye from water: Kinetics, equilibrium and thermodynamics study // Environmental Technology and Innovation. 2022. Vol. 25.
14. Нгуен, Д.Т., Михайлюкова М.О., Везенцев А.И. Использование продуктов пиролиза багассы для адсорбции фенола и 2,4-дихлорфенола из водной среды // Инновационные пути решения актуальных проблем природопользования и защиты окружающей среды. 2018. С. 156–161.
15. Ганиев П.Х., Намазов Ш.С., Беглов Б.М., Усанбаев Н.Х. Окисление бурого угля Ангренского месторождения перекисью водорода в щелочной среде // Universum: технические науки. 2018. № 9 (54). С. 65–68.
16. Лаптев В.А., Скурихин В.М., Никитин А.Д., Рыжков А.Ф. Исследование паровой активации древесного угля в реакторе с внешним нагревом // Энерго- и ресурсосбережение. Энергообеспечение. Нетрадиционные и возобновляемые источники энергии: Материалы Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, посвященной памяти профессора Данилова Н. И. 2017. С. 834–838.

17. Wang L.A., Sun F., Gao J. and other Novel melt infiltration method promoting porosity development of low-rank coal derived activated carbon as supercapacitor electrode materials // Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. 2018. Vol. 91. P. 588–596.

18. Павленко В.В., Супиева Ж.А., Бийсенбаев М.А. и др. Парогазовая активация карбонизованной растительной клетчатки для получения электродных материалов для суперконденсаторов // Горение и плазмохимия. 2017. Т. 15. № 1. С. 74–79.

---

**DOI: 10.25558/VOSTNII.2023.92.89.009**

**UDC 628.316; 544.723**

**© N.A. Muravyeva, Yu.V. Kulikova, O.O. Babich, 2023**

**N.A. MURAVYEVA**

Graduate Student

Immanuel Kant Baltic Federal University, Kaliningrad

e-mail: natahlie98@gmail.com

**Yu.V. KULIKOVA**

Candidate of Engineering Sciences, Associate Professor,  
Research Associate

Immanuel Kant Baltic Federal University, Kaliningrad

e-mail: kulikova.pnpu@gmail.com

**O.O. BABICH**

Doctor of Engineering Sciences, Professor

Director of REC «Applied Biotechnology»

Immanuel Kant Baltic Federal University, Kaliningrad

e-mail: OOBabich@kantiana.ru

## **PRODUCTION OF CARBON SORPTION MATERIALS BY HYDROTHERMAL LIQUEFACTION AND SELECTION OF THEIR ACTIVATION METHODS**

*This article presents an overview of sorbents properties produced in the process of hydrothermal liquefaction of plants biomass (phragmites, narrowleaf cattail, common club-rush), wood bark and organic waste (sludge). Initial obtained sorbents had moderate sorption properties: an average sorption capacity of 1,9 mg/g of methylene blue, which is 1,4 % lower than that of the most commonly used activated carbon sorbent (BAU-A). In order to increase the sorption capacity, it was decided to conduct activation by 3 methods: boiling in hydrogen peroxide at a temperature of 80 °C, vapor-gas and carbon dioxide activation. The maximum activation efficiency of sorbents was obtained by hydrogen peroxide activation of bark at 80 °C, the sorption capacity of methylene blue increased by 6,6 times. Steam and carbon dioxide activation gives raising of sorption capacity of methylene blue not more than 30 %.*

**Keywords:** HYDROTHERMAL LIQUEFACTION, BIOCHAR, SORBENT, ACTIVATION METHOD, SORPTION CAPACITY

### **REFERENCES**

1. Blam I.Yu., Kovalev S.Yu. Low-carbon trend in investment policy: search for effective adaptation mechanisms // ECO. 2020. No. 3 (549). P. 160–176. [In Russ.].

2. Moharana C., Anu S., Pardeep S., Deepak K. 17 – Impact of climate change on wetlands, concerning Son Beel, the largest wetland of North East // Global Climate Change. 2021. P. 393–414.

3. Babich O.O., Kulikova Yu.V., Sukhoi S.A., etc. Review of research in the field of development of technologies for direct production of liquid fuel from biomass // *The Scientific Heritage*. 2021. No. 80–1 (80). P. 41–47. [In Russ.].
4. Fedotov A.V., Grigoriev V.S., Swittsov A.A. Application of solid agricultural waste in hydrothermal technology of wastewater treatment of processing enterprises // *Bulletin RESKH [Vestnik VIESKH]*. 2018. No. 2 (31). P. 115–120. [In Russ.].
5. Marx S., van der Merwe K. Utilization of hydrochar derived from waste paper sludge through hydrothermal liquefaction for the remediation of phenol contaminated industrial wastewater. *Water Practice and Technology*. 2021. No. 16 (3). P. 756–771.
6. Malyshkina E.S., Vyalkova E.I., Osipova E.Yu. The use of natural sorbents in the process of water purification from petroleum products // *Bulletin of the Tomsk State University of Architecture and Civil Engineering [Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo arhitekturno-stroitel'nogo universiteta]*. 2019. Vol. 21. No. 1. P. 188–200. [In Russ.].
7. GOST 4453-74 Active brightening charcoal powdered wood. Technical conditions. M.: Publishing House of Standards, 1993. 23 p. [In Russ.].
8. Evsina E.M. The use of the sv-da sorbent for air conditioning in the premises of industrial enterprises and drilling territories // *Scientific potential of the regions for the service of modernization*. 2012. No. 2 (3). P. 149–153. [In Russ.].
9. Tuhvatullina R.Z., Shaikhiev I.G., Bagautdinov A.A., Almazova G.A. Investigation of phenol sorption on birch leaves // *Bulletin of the Technological University [Vestnik Tekhnologicheskogo universiteta]*. 2015. Vol. 18. No. 13. P. 249–251. [In Russ.].
10. Grosso M.D., Cutz L., Tiringier U. and other Influence of indirectly heated steam-blown gasification process conditions on biochar physico-chemical properties // *Fuel Processing Technology*. 2022. Vol. 235.
11. Godwin P.M., Pan Y., Xiao H. and other Progress in Preparation and Application of Modified Biochar for Improving Heavy Metal Ion Removal from Wastewater // *Journal of Bioresources and Bioproducts*. 2019. Vol. 4. P. 31–42.
12. Güleç F.A., Williams O., Kostas E.T. and other comprehensive comparative study on methylene blue removal from aqueous solution using biochars produced from rapeseed, whitewood, and seaweed via different thermal conversion technologies // *Fuel*. 2022. Vol. 330.
13. Pandey D., Daverey A., Dutta K. and other Valorization of waste pine needle biomass into biosorbents for the removal of methylene blue dye from water: Kinetics, equilibrium and thermodynamics study // *Environmental Technology and Innovation*. 2022. Vol. 25.
14. Nguyen D.T., Mikhailyukova M.O., Vezentsev A.I. The use of bagasse pyrolysis products for adsorption of phenol and 2,4-dichlorophenol from an aqueous medium // *Innovative ways of solving urgent problems of nature management and environmental protection*. 2018. P. 156–161. [In Russ.].
15. Ganiev P.H., Namazov S.S., Beglov B.M., Usenbaev N.H. Oxidation of brown coal of the Angren deposit by hydrogen peroxide in an alkaline medium // *Universum: technical sciences*. 2018. No. 9 (54). P. 65–68. [In Russ.].
16. Laptev V.A., Skurikhin V.M., Nikitin A.D., Ryzhkov A.F. Investigation of steam activation of charcoal in a reactor with external heating // *Energy and resource saving. Energy supply. Unconventional and renewable energy sources: Materials of the International Scientific and Practical Conference of Students, Postgraduates and Young Scientists dedicated to the memory of Professor N. I. Danilov* 2017. P. 834–838. [In Russ.].
17. Wang L.A., Sun F., Gao J. and other Novel melt infiltration method promoting porosity development of low-rank coal derived activated carbon as supercapacitor electrode materials // *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2018. Vol. 91. P. 588–596.
18. Pavlenko V.V., Supieva Zh.A., Beisenbayev M.A., etc. Steam-gas activation of carbonized plant fiber for the production of electrode materials for supercapacitors // *Combustion and Plasma Chemistry [Gorenje and plasmochimistry]*. 2017. Vol. 15. No. 1. P. 74–79. [In Russ.].