

Н. А. Муравьева

N. A. Muravieva

natahlie98@gmail.com

Ю. В. Куликова

Yu. V. Kulikova

kulikovapnpu@gmail.com

О. О. Бабич

O. O. Babich

OOBabich@kantiana.ru

ФГАОУ ВО «Балтийский федеральный университет им. И. Канта», Калининград
Immanuel Kant Baltic Federal University, Kaliningrad

ОЦЕНКА СОРБЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ВОДНОЙ РАСТИТЕЛЬНОСТИ

Аннотация. Работа посвящена изучению возможности использования камыша озерного (*Scirpus lacustris*) и рогоза узколистного (*Typha angustifolia*) для получения угольных сорбентов. Исследуемый метод получения углей – гидротермальное ожигение. Отмечено среднее содержание углерода в сырье (около 45%). Установлен рост содержания углерода в биомассе после гидротермального ожигения на 15%, конечное содержание углерода составило 60%. Выход угольного остатка в среднем составил 30%. Сорбционная емкость оценивалась по 3 веществам: метиленовый синий, йод (водный раствор), фенол. Отмечено относительно высокое значение сорбционной ёмкости по метиленовому синему для угля из камыша (17,8 мг/г), йоду для угля из рогоза (29,7 мг/г). Отмечено невысокое значение сорбционной емкости по фенолу для обоих углей. Предложено использование исследуемых углей в качестве альтернативы дешевым сорбентам.

Ключевые слова: гидротермальное ожигение, угольные сорбенты, сорбционные свойства, водная растительность, *Scirpus lacustris*, *Typha angustifolia*

EVALUATION OF SORPTION MATERIALS DERIVED FROM AQUATIC VEGETATION

Abstract. The work is devoted to studying the possibility of using lake cane (*Scirpus lacustris*) and narrow-leaved cattail (*Typha angustifolia*) to produce carbon sorbents. The investigated method of hydrochar production is hydrothermal liquefaction. The average carbon content in the raw material (about 45%) was observed. The carbon content of biomass after hydrothermal liquefaction was found to increase by 15% and the final carbon content was 60%. The yield of carbon residue averaged 30%. Sorption capacity was evaluated for 3 substances: methylene blue, iodine (aqueous solution), phenol. A relatively high value of sorption capacity for methylene blue for hydrochar from cane (17.8 mg/g), iodine for hydrochar from cattail (29.7 mg/g) was noted. The low value of sorption capacity for phenol for both hydrochars was noted. It is suggested to use the studied hydrochars as an alternative to cheap sorbents.

Keywords: hydrothermal liquefaction, carbon sorbents, sorption properties, aquatic vegetation, *Scirpus lacustris*, *Typha angustifolia*

Введение. Использование гидротермального ожигения для получения нефти и углей, является актуальной темой многих исследований. В качестве сырья используют лигнин содержащее сырье [1], сточный ил [2] и др.

Угли, полученные методом гидротермального ожигения, не показывают высоких сорбционных свойств, но после активации сорбционная емкость может увеличиться в несколько десятков раз. Так, удельная поверхность углей из пшеничной соломы

составляет менее 10 м²/г, полученных гидротермальным ожижением, согласно данным Ф. Маракчи [3] и др., после активации увеличивается до 1300 м²/г [3].

Цель работы. Целью работы является оценка сорбционных свойств углей, полученных методом гидротермального ожижения из водной растительности, с целью дальнейшего применения полученных углей в качестве дешевых сорбентов для очистки сточных вод.

Методы и материалы исследования. В качестве сырья для производства углей использовали камыш озерный (*Scirpus lacustris*) и рогоз узколистый (*Typha angustifolia*), собранные в Калининградской области весной-летом 2023 года.

Угли получали методом гидротермального ожижения. Гидротермальное ожижение проводилось при следующих условиях: гидромодуль 1:10, 260°C, время процесса – 20 минут, примерное давление в диапазоне 5–6 МПа [4].

Элементный анализ сырья и угля из него проводился с использованием элементного анализатора Vario EL Cube (Elementar Analysensysteme GmbH, Лангенсельболд, Германия) CHNS на основе площади хроматографических пиков N₂, CO₂, H₂O и SO₂.

Сорбционную емкость по метиленовому синему оценивали с использованием фотометрического метода, описанного в ГОСТ 4453-74 «Уголь активный осветляющий древесный порошкообразный. Технические условия».

Сорбционная емкость по йоду определялась по методике МРТУ № 6-16-1003-67 [5]. Метод заключается в сорбции йода и измерении йода до и после сорбции титрованием (йодометрия).

Сорбционная емкость по фенолу определялась в соответствии с методом, предложенным Р.З. Тухватуллиной [6]. Метод заключается в сорбции фенола и измерении его содержания в растворе методом броматометрии.

Результаты и их обсуждение

1. Характеристика сырья

Одним из способов оценки сырья для производства угольных сорбентов является оценка элементного состава сырья. Таблица 1 содержит результаты элементного состава сырья.

Таблица 1. Элементный состав сырья.

Сырье	Зольность, %	Углерод, %	Кислород, %	Азот, %	Водород, %	Сера, %
Камыш	5,45	42,89	37,08	0,73	6,896	0,357
Рогоз	5,18	43,93	37,21	0,80	6,757	0,221

По результатам анализа, видно, что содержание углерода меньше половины, но при этом содержание золы всего около 5% для каждого образца.

2. Характеристика углей

Для оценки целесообразности производства сорбентов из выбранного сырья гидротермальным ожижением, необходимо знать выход полученных углей. В таблице 2 приведен выход при производстве углей.

Таблица 2. Выход углей

Сырье	Камыш	Рогоз
Выход угля, %	29±5	42±6

Выходы углей отличаются не сильно. Также выход зависит от сезона сбора, от химического состава сырья и от многих других факторов. В среднем, выход углей достаточен для дальнейшей работы.

При производстве угольных сорбентов важно знать, как при этом изменилось содержание углерода в материале, т.к. именно углерод определяет уровень сорбционных свойств. В таблице 3 приведен элементный состав полученных углей.

Таблица 3. Элементный состав углей.

Сырье	Зольность, %	Углерод, %	Кислород, %	Азот, %	Водород, %	Сера, %
Камыш	4,28	65,08	19,36	2,26	6,063	0,161
Рогоз	6,54	59,00	21,80	3,21	6,632	0,216

В процессе гидротермального ожижения в угле из камыша содержание золы снизилось с 5,45% до 4,26%. В угле из рогоза, содержание золы незначительно выросло. Содержание углерода выросло в обоих образцах, при этом в угле из камыша, содержание углерода выше.

Важной характеристикой углей является их сорбционная емкость. В таблице 4 приведены сорбционные емкости углей по метиленовому синему, йоду, фенолу.

Таблица 4. Сорбционные емкости углей

Сырье	Сорбционная емкость по метиленовому синему, мг/г	Сорбционная емкость по йоду, мг/г	Сорбционная емкость по фенолу, ммоль/г
Камыш	17,8±1,00	13,8±0,5	1,0±0,2
Рогоз	3,0±0,05	29,7±2,4	1,0±0,1

Камыш лучше сорбирует метиленовый синий, а рогоз лучше сорбирует йод. Скорее всего уголь из камыша в своей структуре содержит больше макропор, чем уголь из рогоза. Фенол оба образца углей сорбируют одинаково плохо. Возможно это связано с недоразвитой пористой структурой сорбентов. Так как угли лучше сорбируют неполярные соединения, можно сказать о наличии активных групп на поверхности угля. Вероятно, в основном на поверхности углей происходит хемосорбция.

Выводы. В работе проведена оценка сорбционных свойств углей, полученных из водной растительности (камыш, рогоз) методом гидротермального ожигения. Оба эти растения произрастают в Калининградской области.

Элементный состав сырья схож (содержание углерода в камыше – 42,89%, в рогозе – 43,93%), что говорит о том, что и угли, по своим свойствам должны получиться примерно одинаковыми.

Выход углей, полученных методом гидротермального ожигения из растительного сырья отличается, но в пределах погрешности: для камыша – 29%, для рогоза – 42%. Сорбционные свойства углей, полученных гидротермальным ожигением, соответствуют дешевым сорбционным материалам:

- сорбционная емкость по метиленовому синему для угля из: камыша – 17,8%, рогоза – 3,0%;
- сорбционная емкость по йоду для угля из: камыша – 13,8%, рогоза – 29,7%;
- сорбционная емкость по фенолу для угля из: камыша – 1,0%, рогоза – 1,0%.

Таким образом, угли, полученные методом гидротермального ожигения, могут использоваться как альтернатива дешевым сорбентам при очистке сточных вод и мелиорации почвы.

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

Список литературы

1. Hydrothermal conversion of different lignocellulosic biomass feedstocks – Effect of the process conditions on hydrochar structures / F. Güleç, L. M. G. Riesco, O. Williams, E. T. Kostas, A. Samson, E. Lester // Fuel. 2021. Vol. 302, iss. 1. P. 121166. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.121166>.
2. Klüpfel C., Herklotz B., Biller P. Influence of processing conditions and biochemical composition on the hydrothermal liquefaction of digested urban and agricultural wastes // Fuel. 2023. Vol. 352, iss. 6. P. 129016. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.129016>.
3. Bio-crude oils production from wheat stem under subcritical water conditions and batch adsorption of post-hydrothermal liquefaction aqueous phase onto activated hydrochars / F. Marrakchi, S. S. Toor, A. H. Nielsen, T. H. Pedersen, L. A. Rosendahl // Chemical Engineering Journal. 2023. Vol. 452, iss. 2. P. 139293. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.139293>.
4. Муравьева Н. А., Куликова Ю. В., Бабич О. О. Получение угольных сорбционных материалов методом гидротермального ожигения и подбор методов их

активации // Вестник Научного центра ВостНИИ по промышленной и экологической безопасности. 2023. № 2. С. 81–91. <https://doi.org/10.25558/VOSTNII.2023.92.89.009>.

5. 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.

6. Исследование сорбции фенола на листьях берёзы / Р. З. Тухватуллина, И. Г. Шайхиев, А. А. Багауетдинова, Г. А. Алмазова // Вестник Технологического университета. 2015. Т. 18, № 13. С. 249–251.