УДК 544.723.21: 544.478.02
DOI: 10.26456/vtchem2026.1.8

Текстурные характеристики биоуглей, полученных методом гидротермальной карбонизации

А.А. Шашуев, М.В. Акинчиц, М.Е. Маркова, А.А. Степачёва

ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», г. Тверь

Целью настоящей работы является получение образцов биоугля методом гидротермальной карбонизации биомассы отходов (опилок хвойных пород деревьев) и изучение их текстурных характеристик (удельной площади поверхности, пористости, среднего диаметра пор и др.). Установлено, что повышение температуры снижает выход твёрдого остатка, но может увеличивать удельную площадь поверхности. Полученные данные подтверждены методами ИК-спектроскопии и низкотемпературной адсорбции азота. Повышение температуры гидротермальной карбонизации также приводит к формированию сорбентов с более высокой степенью микропористости. Результаты работы могут использоваться для оптимизации условий синтеза биоугля с заданными свойствами для применения в качестве сорбентов в промышленности.

Ключевые слова: *переработка биомассы, биоуголь, гидротермальная карбонизация, площадь поверхности, пористость.*

Введение

Накопление большого количества неликвидной лигноцеллюлозной биомассы, в частности, отходов сельского хозяйства, лесозаготовки и деревообрбаботки, приводит к актуализации проблемы их переработки во мире [1,2]. Мировое ежегодное образование сельскохозяйственных отходов составляет около 140 миллиардов тонн [3]. Количество древесных отходов по разным оценкам варьируется от 100 до 150 миллионов тонн в год [4], из них около 35,5 миллионово тонн – в России [5]. При этом около 53 % отходов используются для производства энергии, 11 % перерабатываются в строительные материалы и используются в сельскохозяйственных целях. Оставшиеся 36 %, как правило, хранятся в отвалах, занимающих большие площади.

Существующая в мире политика устойчивого развития, развитие безотходных производств и экономики замкнутого цикла приводят к интенсификации исследований по переработке отходов в ценные продукты. Одним из таких продуктов является биоуголь, который может использоваться в сельском хозяйстве для увеличения плодородности земель, в промышленности в виде сорбентов, а также носителей для катализаторов [6]. Основным методом получения

© Шашуев А.А., Акинчиц М.В., Маркова М.Е., Степачёва А.А., 2026

биоугля остается пиролиз лигноцеллюлозного сырья. Однако пиролиз требует использования высоких температур, а получающийся продукт не всегда обладает необходимыми текстурными характеристиками (например, удельной площадью поверхности и пористостью) для применения в качестве сорбентов. Кроме того, выход твердого продукта в пиролизе сильно зависит от состава сырья, его влажности, присутствия примесей и т.д. Поэтому при пиролизе древесных или сельскохозяйственных отходов важным трудо- и энергозатратным этапом остается сушка сырья [7].

Относительно новым методом производства биоугля является гидротермальная или влажная карбонизация. Эта технология позволяет использовать сырье с влажностью выше 15 % и характеризуется высоким выходом прдукта. Нагрев биомассы в водной среде в диапазоне температур 250-450 °C приводит к обугливанию основных компонентов биомассы (лигнина, целлюлозы, гемицеллюлозы), частичному гидролизу и растворению полисахаридных составляющих, а также к кавитации растительных клеток. В результате получается биоуголь по характеристикам близкий к активированным углям [8, 9].

Таким образом целью данной работы является получения образцов биоугля методом гидротермальной карбонизации и изучение их текстурных характеристик. Актуальность и новизна исследования обусловлены необходимостью выявления корреляции между условиями процесса получения биоугля, его выходом, удельной площадью поверхности и пористостью.

Экспериментальная часть

В работе в качестве сырья использовались опилки хвойных пород деревьев (ель), полученные на лесопилке Сандовского района Тверской области. Характеристики сырья представлены в Таблице 1.

Таблица 1

Композиционный состав опилок хвойных пород

№	Компонент	Содержание, масс. %
1	Целлюлоза	47,9
2	Гемицеллюлозы	16,2
3	Лигнин	25,4
4	Экстрактивные вещества	3,9
5	Зольность	1,4
6	Влажность	5,2

Для проведения гидротермальной карбонизации опилки измельчали и отбирали фракуцию с размером частиц менее 250 мкм. Сырье помещали в колбу реактора высокого давления PARR – 5000

(Parr Instrument, США), добавляли дистиллированную воду в соотношении 20:1 по массе. Реактор герметизировали и продували азотом для удаления кислорода воздуха и предотвращения окисления биомассы. Реакционную смесь нагревали до рабочей температуры (в диапазоне 220-270 ^{o}C), после чего выдерживали 1 час при автодавлении. После окончания карбонизации твердый остаток отфильтровывали, высушивали при температуре 100 ± 5 ^{o}C в течении 12 часов. Выход биоугля рассчитывали по разнице масс загруженной биомассы и полученного остатка.

Определение текстурных характеристик полученных образцов биоугля проводили методом низкотемпературной адсорбции азота с использованием анализатора Beckman Coulter SA 3100 (Coulter Corporation, США). Перед анализом образцы дегазировали в вакуум в устройстве для подготовки образцов Beckman Coulter SA-PREP (Coulter Corporation, США) при температуре -120°C в течение 1 часа. Для оценки удельной площади поверхности и общего объема пор были использованы модели t-plot, Ленгмюра и Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ). Распределение пор по размерам было рассчитано с использованием уравнения Харкинса-Юра.

ИК-спектры образцов получены с использованием ИК-спектрометра Shimadzu IR-Prestige-21 (Shimadzu, Япония). Полученные образцы биоугля растирали в агатовой ступке до визуально однородного состояния. Образец помещали в кювету приставки диффузного отражения. Запись ИК-спектров проводили в диапазонах волновых числе 400-4000 см$^{-1}$ с шагом 4 см$^{-1}$. В качестве фона использовался спектр воздуха.

Результаты и обсуждение

Анализ влияния температуры на выход биоугля (Таблица 2) показывает, что при увеличении температуры закономерно уменьшается выход твердого остатка. Это связано с усилением гидролиза полисахаридных компонентов биомассы (целлюлозы и гемицеллюлозы) и переводом их в растворимую форму.

Таблица 2

Выход и пористость биоуглей в зависимости от температуры синтеза

№	Температура, ^{o}C	Выход, масс. %	$S_{БЭТ}$, м^2/г	$S_{Ленгмюр}$, м^2/г	$S_{t\text{-}график}$, м^2/г	$V_{пор}$, см^3/г	Параметр C	$V_{моно}$, см^3/г
1	220	68,0	16,4	12,6	30,8	0,10	24	3,8
2	240	62,4	14,9	16,0	19,6	0,12	112	3,4
3	260	50,8	11,4	2,9	27,9	0,07	4	2,6
4	270	46,3	25,0	2,7	26,5	0,06	1	5,7

Увеличение температуры от 220 до 270 °С также приводит к росту удельной площади поверхности (Таблица 2), рассчитанной по модели БЭТ и по модели t-график. При этом площадь поверхности, рассчитанная по модели Ленгмюра, снижается. Это предположительно может быть связано с увеличением объема монослоя и переходу от макропористого материала к мезо- и микропористому, что подтверждается изменением распределения пор по размерам (Рис. 1). Общий объем пор полученных биоуглей снижается с ростом температуры. Подобное соотношение высокой площади поверхности и малого объема пор для образца, полученного при 270 °С, характеризует формирование микропористого материала. Согласно расчетам, средний диаметр пор для указанного образца составляет 9,6 нм. Для образцов, полученных при 220, 240 и 260 °С средний диаметр пор составил 24,3, 32,2 и 24,6 нм, соответственно. Расчет среднего диаметра пор проводился согласно уравнению 1 [10].

$$D_{\text{ср}} = \frac{4V_{\text{пор}}}{S_{\text{БЭТ}}} \quad (1)$$

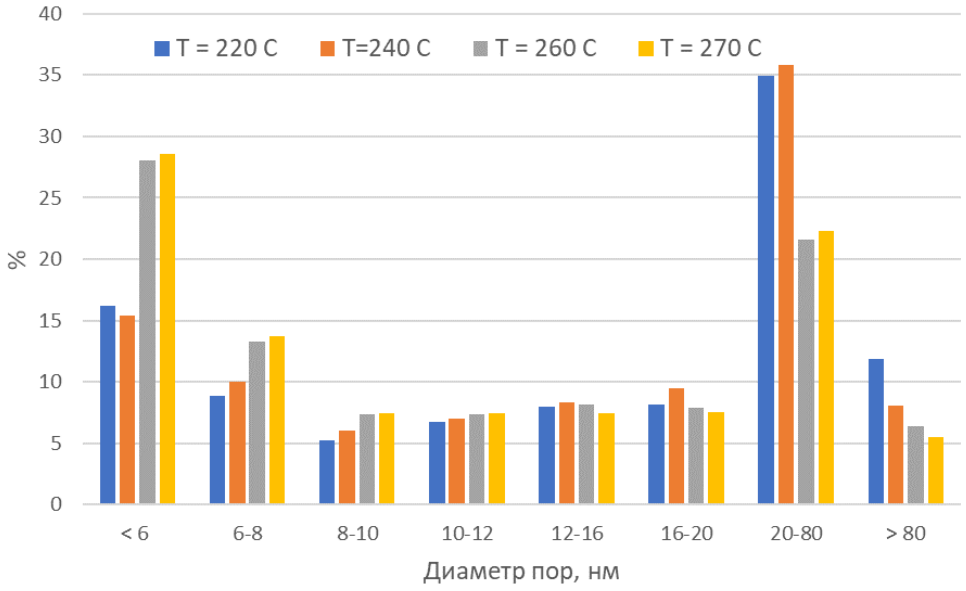

Рис. 1. Распределение пор по размерам для образцов биоуглей

В исследовании пористости и определении характеристик сорбентов важную роль играет параметр С уравнения БЭТ, который характеризует силу взаимодействия адсорбата и адсорбента. Для

полученных образцов биоуглей наибольшее значение параметра C отмечено для биоугля, полученного при 240 °C, хотя он представляет собой макропористый адсорбент. Это, вероятно связано с наличием большого числа гидроксильных и карбоксильных групп на поверхности, что подтверждается ИК-спектрами полученных материалов (рис. 2). Наименьшее значение параметра C отмечено для образцов, полученных при 260 и 270 °C. Такое значение характерно для материалов со слабым связыванием адсорбат-адсорбент и, вероятно, обусловлено формированием сорбента со структурой, близкой к лигнину, по данным ИК-спектроскопии (рис. 2).

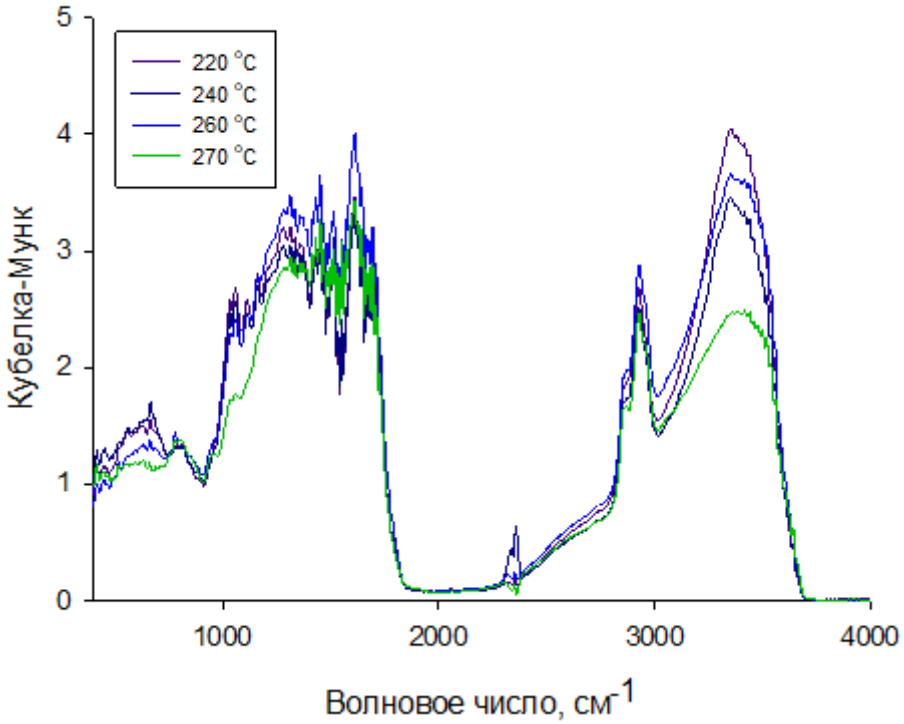

Рис. 2. ИК-спектры образцов биоуглей

Анализ изотерм адсорбции-десорбции азота для образцов (Рис. 3) показал, что для биоуглей, полученных при температурах 220 и 240 °C форма изотермы может быть отнесена к типу IV, характерному для мезопористых материалов с сильным взаимодействием адсорбат-адсорбент. Форма петли гистерезиса относится к типу H3, указывающему на формирование щелевидных пор с широким распределением по размерам. При этом петля гистерезиса имеет уширение при высоких значениях P_s/P_0, что указывает на капиллярную конденсацию молекул азота в макропорах. Для образцов, полученных

при 260 и 270 °С, форма изотермы относится к типу V, характерному для мезопористых материалов со слабым взаимодействием адсорбат-адсорбент. Форма петли гистерезиса относится к типу H4, указывающему на присутствие узких щелевидных пор. При этом отмечено отсутствие замыкания петли, что характерно для изменения структуры образца с мезопористой на микропористую [11]. Данные анализа изотерм адсорбции-десорбции азота полностью подтверждают сделанные выше выводы.

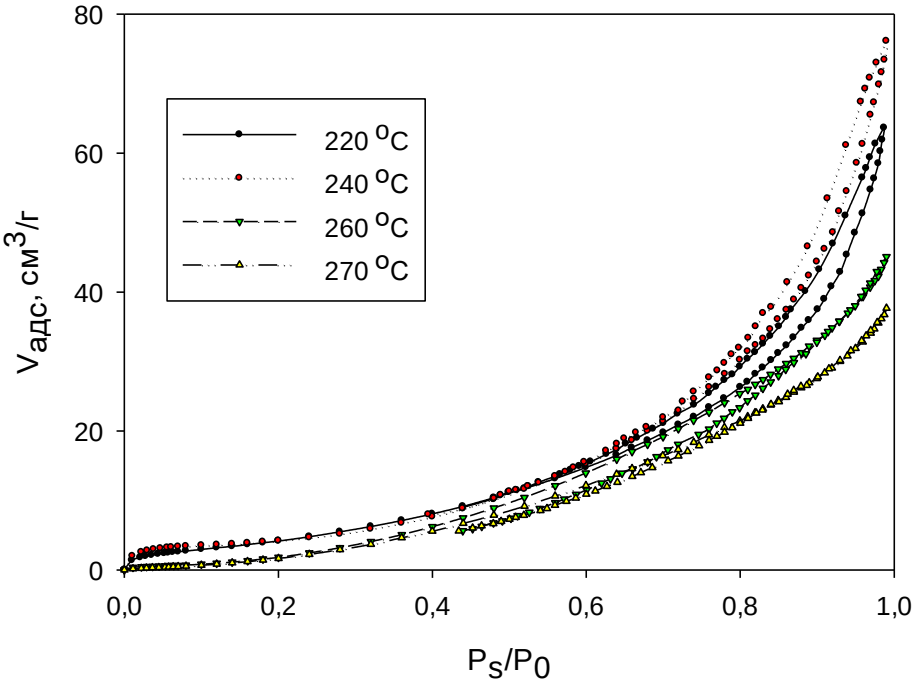

Рис. 3. Изотермы адсорбции-десорбции азота для образцов биоуглей

Заключение

Разработка эффективных методов утилизации и вторичного использования биомассы является важной задачей. Метод гидротермальной карбонизации является перспективным методом переработки отходов биомассы, так как позволяет использовать сырье с высокой влажностью без предварительной сушки, характеризуется высоким выходом продукта, а также позволяет получать промышленно важные сорбенты. В данной работе установлена зависимость выхода биоугля в зависимости от температуры процесса карбонизации. Выявлена взаимосвязь между температурой синтеза и текстурными характеристиками полученных материалов. Установлено, что при повышении температуры гидротермальной карбонизации формируются

микро-мезопористые сорбенты с высокой удельной площадью поверхности (> 20 $м^2/г$) и средним диаметром пор 9,6 нм. По текстурным характеристикам биоуголь, полученный при 270 ^oC близок к активированным углям. Оптимизация прарметров процесса гидротермальной карбонизации позволяет направленно варьировать пористость получемых материалов, расширяя возможности их применения в промышленности.

Исследование выполнено в рамках проекта Российского научного фонда № 22-79-10096-П.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных им конкурирующих интересов, которые могли бы повлиять на работу, представленную в настоящей статье.

Список литературы

1. Chia W.Y., Chew K.W., Le C.F., Lam S.S., Chee C.S.C., Ooi M.S.L., Show P.L. Sustainable utilization of biowaste compost for renewable energy and soil amendments // Environment and Pollutions. 2020. Vol. 267. Article 115662.
2. Bhatia S.K., Joo H.-S., Yang Y.-H., Biowaste-to-bioenergy using biological methods–a mini-review // Energy Conversion and Management. 2018. Vol. 177. P. 640–660.
3. Maji S., Dwivedi D.H., Singh N., Kishor S., Gond M. Agricultural Waste: Its impact on environment and management approaches // Emerging Eco-friendly Green Technologies for Wastewater Treatment. R.N. Bharagava (Ed.). – Springer, Singapore, 2020. – pp. 329–351.
4. Global Wood Recycling Market Report // Verified Market Reports. 2025. pp. 150.
5. Лесопромышленный комплекс России. Итоги 2024 Прогноз 2025. Необходимость системных и принципиальных изменений в отношении отходов в ЛПК // Материалы Биотопливного конгресса 2025. 19 марта 2025 года. Санкт-Петербург.
6. Khosravi A., Zheng H., Liu Q., Hashemi M., Tang Y., Xing B. Production and characterization of hydrochars and their application in soil improvement and environmental remediation // Chemical Engineering Journal. 2022. Vol. 430. Article 133142.
7. Gabhane J.W., Bhange V.P., Patil P.D., Bankar S.T., Kumar S. Recent trends in biochar production methods and its application as a soil health conditioner: a review // Springer Nature Applied Science. 2020. Vol. 2. Article 1307.
8. Yang Y., Wang Z., Hu Z., Ma L., Tao R. Biomass-derived hydrothermal carbonization carbon: a carbon-negative photocatalytic platform // Bioresource Technology. 2026. Vol. 440. Article 133405.

9. Zhang C., Zhang R., Shao Y., Wang J., Yang Q., Xie F., Yang R., Luo H. Recent Advances in Hydrothermal Carbonization of Biomass: The Role of Process Parameters and the Applications of Hydrochar // Journal of Renewable Materials. 2026. Vol. 14. Is. 1. In Pres.
10. Гаврилова Н.Н., Анализ пористой структуры на основе адсорбционных данных: учеб. пособие / Н. Н. Гаврилова, В. В. Назаров. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2015. – 132 с.
11. Inglezakis V.J., Poulopoulos S.G., Kazemian, H. Insights into the S-shaped sorption isotherms and their dimensionless forms // Microporous and Mesoporous Materials. 2018. Vol. 272. P. 166-176.

Об авторах:

ШАШУЕВ Андрей Алексеевич – магистрант 2 курса ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» (170026, Россия, Тверская область, г. Тверь, наб. Афанасия Никитина, д. 22). e-mail: science@science.tver.ru.

АКИНЧИЦ Мария Викторовна – магистрант 2 курса ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» (170026, Россия, Тверская область, г. Тверь, наб. Афанасия Никитина, д. 22). e-mail: akinchitz.marya@yandex.ru.

МАРКОВА Мария Евгеньевна – кандидат химических наук, доцент кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» (170026, Россия, Тверская область, г. Тверь, наб. Афанасия Никитина, д. 22). e-mail: mashulikmarkova@gmail.com. ORCID: 0000-0002-3860-3574, SPIN-код: 8928-9774, РИНЦ AuthorID: 378293.

СТЕПАЧЁВА Антонина Анатольевна – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» (170026, Россия, Тверская область, г. Тверь, наб. Афанасия Никитина, д. 22). e-mail: a.a.stepacheva@mail.ru. ORCID: 0000-0001-9366-5201, SPIN-код: 6628-9111, РИНЦ AuthorID: 641375.

Textural characteristics of biochars obtained by hydrothermal carbonation

A.A. Shashuev, M.V. Akinchits, M.E. Markova, A.A. Stepacheva

Tver State Technical University, Tver

The purpose of this work is the production of biochar by the hydrothermal carbonation method from waste biomass (softwood sawdust) and study of textural characteristics (specific surface area, porosity, average pore diameter, etc.) of the obtained samples. It was found that an increase in temperature reduces the yield of solid residue, but may increase the specific surface area. The data obtained are confirmed by IR spectroscopy and low-temperature nitrogen adsorption. An increase in the temperature of hydrothermal carbonation also leads to the formation of sorbents with a higher degree of microporosity. The results of the work can be used to optimize the conditions for the synthesis of biochar with specified properties for use as sorbents in industry.

Keywords: *biomass processing, biochar, hydrothermal carbonation, surface area, porosity.*

Дата поступления в редакцию: 03.03.2026.
Дата принятия в печать: 06.03.2026.