

PACS numbers: 61.43.Gt, 65.80.-g, 68.43.Mn, 68.43.Nr, 81.05.Rm, 81.05.U-, 92.40.Lg

Вивчення впливу параметрів гідротермальної карбонізації кавового шламу на поруваті структуру та сорбційні властивості гідровугілля

Н. В. Сич, М. М. Циба, В. М. Вікарчук, Л. А. Купчик,
О. С. Федоршин, М. В. Кравченко

*Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України,
вул. Генерала Наумова, 13,
03164 Київ, Україна*

Досліджено впливи температури, тривалості та співвідношення «вихідна речовина:вода» ($S:L$) на вихід, порометричні та гідрофобні властивості одержуваного гідровугілля в процесі гідротермальної карбонізації (ГТК) кавового залишку та кавового залишку після екстракції з нього жирних органічних кислот гексаном. Встановлено, що найбільший вплив на вихід продукту в процесі ГТК спричиняє температура. Із зростанням температури вихід вуглецю із біомаси збільшується та досягає 70–90%, що у порівнянні з виходом (19–23%) при традиційній карбонізації (ТК) більше у 3–4 рази. Встановлено, що зразки одержаного гідровугілля в процесі ГТК набувають поруватості. Питома поверхня за BET при цьому коливається в межах 19–27 м²/г. Характерною особливістю одержаних зразків є наявність виключно мезопоруватої складової. Виявлено, що термооброблена маса, одержана за допомогою ГТК, проявляє знебарвлювальну здатність щодо метиленового блакитного (МБ). Найкращі зразки, одержані за температури у 200–220°C та співвідношень 1:5 і 1:7, поглинають до 95–107 мг/г МБ, що майже удвічі більше, ніж зразки карбонізату, одержані традиційним способом (55 мг/г МБ). Дослідження кінетики вологопоглинання зразків ГТК, одержаних за різних температур оброблення, але однакових співвідношення $S:L$ і тривалості процесу, свідчить про достатньо високу гідрофільність гідровугілля. Зразки мають здатність утримувати значну кількість води (15–18%), що позитивно позначатиметься на поліпшенні та розпушуванні ґрунтів за застосування їх у сільському господарстві.

The effects of temperature, duration, and the ratio of the initial substance:water ($S:L$) on the yield, the porosimetric and hydrophobic properties of the obtained hydrochar during the hydrothermal carbonization (HTC) of the coffee residue and the coffee residue after the extraction of fatty organic acids from it with hexane are studied. As revealed, the tem-

perature has the greatest influence on the product yield in the HTC process. With an increase in temperature, the carbon yield increases and reaches 70–90% that is 3–4 times more than the yield (19–23%) with traditional carbonization (TC). As found, the samples of the obtained hydrochar in the HTC process acquire insignificant porosity. The BET specific surface area in this case fluctuates in the range of 19–27 m²/g. A characteristic feature of the obtained samples is the presence of an exclusively mesoporous component. As revealed, the heat-treated mass obtained with the utilization of HTC exhibits a bleaching ability for methylene blue (MB). The best samples obtained at a temperature of 200–220°C and a ratio of $S:L = 1:5$ and $1:7$ absorb up to 95–107 mg/g MB that is almost twice as much as the carbonizate samples obtained by the traditional method (55 mg/g MB). The study of the kinetics of moisture absorption of samples after HTC, obtained at different processing temperatures, but the same $S:L$ ratio and the duration of the process, indicates a sufficiently high hydrophilicity of hydrochar. The samples have the ability to retain a significant amount of moisture (15–18%), which can positively affect the improvement and loosening of soils when used in agriculture.

Ключові слова: гідротермальна карбонізація, питома поверхня, порування структура, сорбційні властивості, метиленовий блакитний, водопоглинання.

Key words: hydrothermal carbonization, surface area, porous structure, sorptive properties, methylene blue, water absorption.

(Отримано 10 березня 2021 р.)

1. ВСТУП

Розглядається підхід до переробки біомаси за рахунок проведення гідротермальної карбонізації (ГТК) відходів лігноцелюлозної сировини з можливим наступним проведенням фізичного активування водяною парою [1–5]. Для одержання сорбційного матеріалу використовували відходи, що представляють собою кавовий шрот.

Процес ГТК являє собою процес переробки, за якого за допомогою пари створюються тиск у 10–25 бар і температура у 180–220°C. Продукт, одержаний в процесі ГТК, називають гідрочар («hydrochar»). А якщо температура знаходиться в діапазоні 200–300°C, то тверда фракція являється термообробленою масою, а сам процес називається «термообробленням». Крім того, від температури термооброблення залежить вихід продукту. В результаті м'якого термооброблення, коли температура підтримується на рівні 230°C, вихід продукту може сягати 90%.

Принципову схему перетворень за ГТК представлено на рис. 1 [6–12].

Переваги ГТК-технології перед іншими технологіями переробки біомаси полягають у простоті обслуговування обладнання, можливості використання одночасно суміші різних видів біомаси, а також у високій екологічності технології, яка запобігає забрудненню навколишнього середовища [1, 4, 5]. Щодо цього, найважливішими властивостями термообробленої біомаси являються висока адсорбційна здатність, яка сприяє усуненню із ґрунту надлишкових речовин, які сповільнюють розвиток кореневої системи рослин. Біочар («biochar») стабілізує ґрунт, вбираючи оксиди алюмінію. Завдяки поруватості забезпечується затримання харчових речовин і вологи у ґрунті. Такий продукт є хемічно інертним (не підлягає деструкції впродовж тисячоліть) і стабільним під час транспортування та зберігання.

Специфічні характеристики зумовлюють різноманіття способів використання біочару. Його використання в аграрній галузі набирає нових обертів з кожним роком. Все більше підприємців у сільському господарстві звертають увагу на відновлення ґрунтів, займаючись пошуком безпечних рішень проблеми підвищення показників врожайності [5, 7, 8].

Біочар використовують у сільському господарстві для підвищення родючості сухих, виснажених ґрунтів. Поруватість біочару сприяє значно кращому затриманню у ґрунті поживних речовин і води, впливає на стимулювання росту культур за низького споживання води, що особливо актуально для засушливих регіонів. Біочар змінює біологію ґрунту, зв'язуючи CO_2 на тривалий термін і тим самим забезпечуючи пониження викидів парникових газів в атмосферу, поліпшує її родючість, уможливорює зменшити кількість внесених добрив. Такий продукт вважають якісним добривом, оскільки він припиняє процес деградації ґрунту,

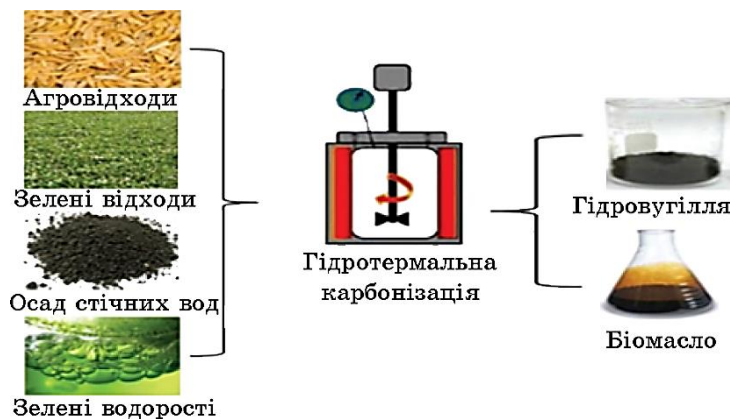


Рис. 1. Принципова схема гідротермальної карбонізації.¹

запобігаючи цілому ряду глобальних економічних та екологічних проблем. Використання екологічно безпечного засобу для відновлення ґрунту сприяє виведенню із ґрунту агресивних хемічних препаратів, які вражають не тільки землю, але й загрожують здоров'ю людини [1, 6].

Біочар — це якісне добриво, яке виводить із ґрунту залишки хемічних речовин, яких було внесено раніше (гербіцидів, пестицидів, інших отрутохімікатів), сприяє функціонуванню мікроорганізмів, які позитивно впливають на врожайність, збільшує поруватість ґрунту, забезпечує доступ кисню до коренів рослин і циркуляцію повітря, поліпшує склад неродючих ґрунтів (глинозему, піщаних ґрунтів), нейтралізує ґрунти з підвищеною кислотністю, зберігає та підтримує поживні речовини і мікроелементи. Перспективним являється використання біочару для поліпшення ґрунту для кімнатних рослин і теплиць для вирощування розсади. Біочар користується попитом в цій сфері ще й тому, що має протипаразитарні й антибактеріальні властивості.

Метою досліджень було здійснити процес ГТК кавових відходів, в результаті чого одержати гідрочар («hydrochar»), дослідити фізико-хемічні та порометричні характеристики продукту, виявити можливі галузі його використання.

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Експерименти проводили із двома зразками кавових відходів: вживаною кавою, одержаною після приготування кавового напою, та тим самим зразком, але попередньо обробленим екстрагентом — гексаном.

Процедура оброблення гексаном мала на меті видалення ненасичених жирних кислот із кавової біомаси. Наважку зразка поміщали у циліндричний реактор, виготовлений із фторопласту. Заливали розраховану відповідно до умов карбонізації кількість води, добре перемішували. Далі фторопластовий реактор вставляли у металевий корпус і поміщали на карбонізацію у нагріту до відповідної температури піч. Зразок витримували впродовж встановленого часу (5, 10, 24 год). Нагрів вимикали та після остигання продукт виймали із реактора та висушували.

Дані про порувану структуру матеріалів, приготовану з використанням ГТК, одержували за допомогою ізотерм адсорбції-десорбції азоту, знятих за температури у 77 К, використовуючи газовий аналізатор NOVA 2200 (Quantachrome, USA). Перед проведенням мірян зразки витримували під вакуумом у $1 \cdot 10^{-4}$ торр за температури у 180°C впродовж 4 ч. Питому поверхню розраховували з використанням BET-рівняння (S_{BET}). t -Plot-методу використовували для оцінювання об'єму перехідних (V_{me}) та мікропор

(V_{mi}), а також поверхні мікропор (S_{mi}). Розподіл пор за розмірами розраховували за допомогою ВЈН-методи, використовуючи ізотерму десорбції. Сумарний об'єм пор оцінювали, перетворюючи максимальний об'єм азоту, поглинутого за відносного тиску $p/p^o = 0,99$, в об'єм рідкого азоту. Об'єм перехідних пор розраховували як різницю між сумарним об'ємом пор і об'ємом мікропор.

Водопоглинення, — параметер, який уможлиблює визначити ступінь гідрофобности матеріалу, — визначали наступним чином. Зразки висушують у бюксі до абсолютно сухого стану відповідно ДЕСТ 16483.7-71 і зважують з похибкою не більш 0,001 г. Зразки поміщають в ексікатор з дистильованою водою, ставлять на решітку, розміщену над водою, закривають кришкою та витримують за температури у $20 \pm 2^\circ\text{C}$. Зразки періодично виймають із ексікатора та зважують у бюксах з похибкою не більш 0,01 г. Перше зважування здійснюють після витримки зразків упродовж 1 год., наступні — через кожні 30 хв. після першочергового ставлення зразка в ексікатор. Дослідження закінчують, коли різниця між двома останніми зважуваннями буде не більше 0,05 г.

Кількість поглинутої вологи (W) у процентах вираховують з точністю до 0,1% за формулою:

$$W = \frac{m_n - m_1}{m_1 - m} \cdot 100, \quad (1)$$

де m — маса бюкса, г; m_1 — маса бюкса із зразком у абсолютно сухому стані, г; m_n — маса бюкса із зразком, зваженим через n хвилини з моменту першочергового ставлення зразка в ексікатор, г.

За показник водопоглинання беруть максимальну вологість деревини, витриманої до припинення водопоглинання.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Для визначення оптимальних режимів проведення ГТК досліди проводили згідно зі створеною матрицею планування (табл. 1).

Технічно ГТК — це хемічний процес, який перетворює вологу біомасу в матеріал, зіставний з бурим вугіллям, який називають гідрочаром. Серед термічних метод ГТК має значні переваги під час перетворення біомаси, включаючи високу ефективність перетворення та відносно низьку робочу температуру. Елементну та структурну аналізи вихідної сировини, зразків нативної кави й обробленої гексаном після проведення ГТК представлено в табл. 2.

Згідно з декількома дослідженнями, різні параметри вплива-

ТАБЛИЦЯ 1. Параметри планування експерименту за проведення ГТК².

№№ експ.	Співвідношення S:L	Температура, °C	Тривалість карбонізації, год.
№1	1:3	220	24
№2	1:5	200	10
№3	1:7	220	5
№4	1:5	200	10
№5	1:3	180	5
№6	1:7	180	24

ТАБЛИЦЯ 2. Елементна та структурна аналізи вихідної сировини, зразків кавового шламу та шламу, обробленого гексаном, після ГТК.³

Різновид зразків	Маркування зразків	Елементна аналіза, ваг. %			Структурна аналіза, ваг. %		
		С	Н	О	Целюлоза	Геміцелюлоза	Лігнін
Вихідна сировина		47,03	6,07	45,54	21,73	34,04	19,63
Зразки використаної кави після ГТК	НТС180	49,57	5,93	44,50	21,33	36,45	23,15
	НТС200	51,48	5,43	43,09	18,54	37,28	22,94
	НТС220	56,14	4,96	38,9	16,61	38,68	21,51
Зразки кави, обробленої гексаном, після ГТК	НТС180	51,27	5,61	43,12	17,52	35,43	22,45
	НТС200	56,32	5,26	38,42	15,71	36,87	22,07
	НТС220	59,71	4,83	35,46	14,01	37,47	21,74

ють на вихід процесу ГТК, і в цьому процесі температура здійснює значний вплив. Отже, тиск і тривалість перебування являються функціями температури, що використовується для оптимізації процесу ГТК.

В таблиці 3 показано вплив параметрів, віднесених до умов перетворення використаної кави та зразків, підданих екстракції з них органічних речовин. Результати свідчать про те, що за температури біля 220°C і належної тривалості перебування зразка (10 та 24 год.), а також співвідношення $S:L = 1:5$ вихід вуглецю із біомаси збільшується.

Порівняння виходу за умови ГТК з виходом під час проведення звичайної карбонізації доводять, що за здійснення ГТК вихід перевищує 70%, а співвідношення Н/С та О/С зменшуються у всіх випадках із гідрочаром. Вихід продукту з використанням кавового залишку переважає над виходом з кавового залишку, обробленого екстрагентом.

ТАБЛИЦЯ 3. Фізико-хімічні та сорбційні властивості кавового шламу після проведення ГТК.⁴

Маркування зразків відповідно до умов карбонізації	Співвідношення S:L	Температура, °C	Тривалість, год.	Вихід, %	V_s по бензолу, см ³ /г	Сорбція МБ, мг/г
Кавовий залишок НТС-1(1)	1:3	220	24	61,9	0,35	50
Кавовий залишок, оброблений гексаном НТС-1(2)						
Кавовий залишок НТС-2(1)	1:5	200	10	91,7	0,36	60
Кавовий залишок, оброблений гексаном НТС-2(2)						
Кавовий залишок НТС-3(1)	1:7	220	5	58,0	0,34	45
Кавовий залишок, оброблений гексаном НТС-3(2)						
Кавовий залишок НТС-4(1)	1:5	200	10	67,3	0,33	72,5
Кавовий залишок, оброблений гексаном НТС-4(2)						
Кавовий залишок НТС-5(1)	1:3	180	5	94,1	0,35	95
Кавовий залишок, оброблений гексаном НТС-5(2)						
Кавовий залишок НТС-6(1)	1:7	180	24	68,5	0,18	59,3
Кавовий залишок, оброблений гексаном НТС-6(2)						
Кавовий залишок, карбонізований традиційним способом	—	—	—	17,9–19,2	0,008	55
Кавовий залишок, оброблений гексаном, та карбонізований традиційним способом	—	—	—	23,1	0,012	65

Аналіза одержаних даних доводить, що проведення ГТК зразків кавового відходу досягається значний вихід продукту, який змінюється від 58% для зразка НТС-1(2) до понад 90% для зразків НТС-5(1), НТС-5(2) та НТС-2(1). У той же час вихід за проведення звичайної карбонізації складає лише 18–19% для зразка кавового залишку та 23% — для кавового залишку, попередньо обробленого гексаном. Вихід продукту — це дуже важливий технологічний показник і у разі здійснення ГТК він перевищує відповідний показник за традиційної карбонізації у 3–4 рази.

Відносно здатності поглинати пари бензолу можна спостерігати досягнення достатньо значних величин V_s по бензолу — 0,16–0,35 см³/г.

Зауважимо, що зразки, одержані за допомогою ГТК, демонструють здатність знебарвлювати метиленовий блакитний (МБ). Найліпші зразки поглинають 95–107 мг/г МБ. Для карбонізованого продукту це доволі значна величина і вона майже удвічі більша, аніж для карбонізату, одержаного традиційним способом (55 мг/г МБ). Тож, найліпші характеристики мають зразки, одержані за температури у 200–220°C та співвідношення 1:5 і 1:7.

Аналіза ізотерм сорбції–десорбції свідчить про те, що зразки в результаті ГТК набувають первинної поруватості та здатні поглинати азот у межах 40–120 см³/г в залежності від умов проведення процесу. Зразки з максимальним ступенем поглинання (80 і 200 см³/г) відповідають найвищим температурам карбонізації у 200 та 220°C за співвідношень $S:L = 1:3, 1:5$ та $1:7$ і тривалості процесу у 5 і 10 годин (рис. 2).

Згідно з класифікацією ЮПАК [13], ізотерми можуть бути віднесені до ізотерм IV типу, для яких характерною ознакою є наявність петель гістерези, які асоціюються з капілярною конденсацією у мезопорах в інтервалі високих значень відносного тиску. Одержані ізотерми характеризуються широкими петлями гістерези, початкова точка яких відповідає відносному тиску $0,2-45p/p^\circ$, а кінцева — $0,99p/p^\circ$. Характерною особливістю одержаних зразків є наявність виключно мезопоруватої складової.

На рисунку 3 представлено криві розподілу об'ємів пор за розмірами. Видно, що переважний розмір пор відповідає інтервалу в межах 4–10 нм з ефективним радіусом пор у 6 нм, значення $dV(\log r)$ сягають 0,14–0,20 см³/г, у той час як для зразка, підданого традиційній карбонізації, ця величина не перевищує 0,02 см³/г, а ефективний радіус пор складає лише 2 нм.

В процесі ГТК термооброблена маса набуває питомої поверхні за БЕТ (табл. 4) у межах 18–27 м²/г. Характерною особливістю одержаних зразків є наявність виключно мезопоруватої складової. До проведення ГТК ця величина складає для кавового залишку лише 0,41 м²/г, для залишку, обробленого гексаном, — 2,2

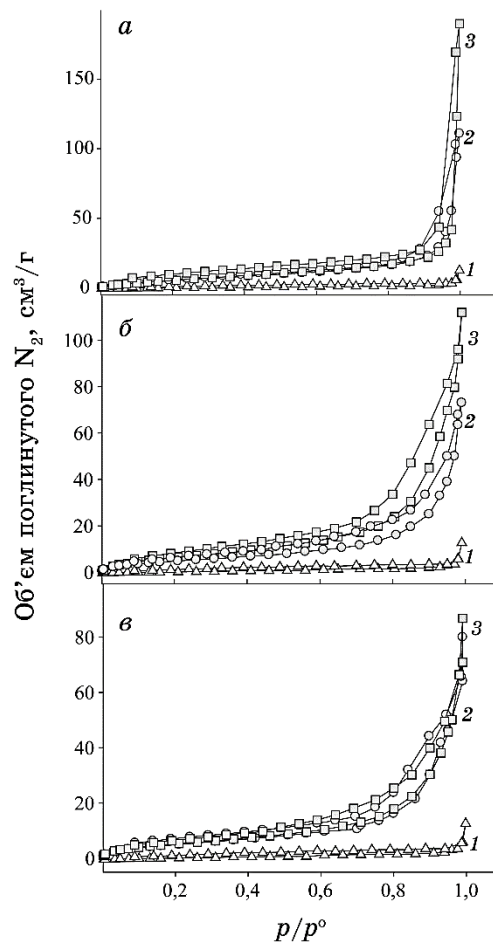


Рис. 2. Ізотерми сорбції-десорбції азоту зразками НТС-1 (а), НТС-3 (б) та НТС-4 (в): 1 — зразок, одержаний традиційною карбонізацією; 2 — зразок після ГТК; 3 — зразок, оброблений гексаном, після ГТК.⁴

м²/г. Середній радіус пор вираховується десятками нм для усіх зразків. Це свідчить про ефективність процесу ГТК.

Одержані зразки було протестовано на здатність набирати й утримувати вологу. Вологомісткість — один із важливих показників одержаного біочару [14], оскільки вона характеризує здатність утримувати вологу у разі застосування у посушливих ґрунтах. На рисунку 4 представлено кінетику вологовбирання зразків ГТК, одержаних за різних температур оброблення, але однакових співвідношення $S:L$ і тривалости процесу. Дослідження проводилося в умовах витримки в ексікаторі з водою з фіксацією приросту ваги через певні проміжки часу. З рисунку видно, що впро-

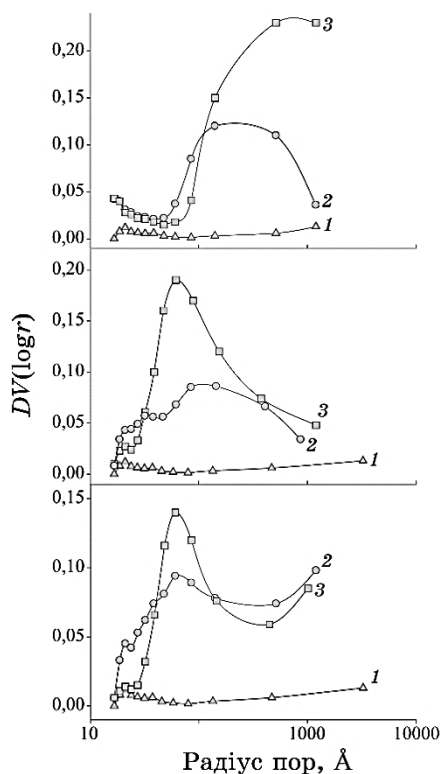


Рис. 3. Розподіл пор за розмірами зразків НТС-1 (а), НТС-3 (б) та НТС-4 (в): 1 — зразок, одержаний традиційною карбонізацією; 2 — зразок після ГТК; 3 — зразок, оброблений гексаном, після ГТК.⁵

довж 7 годин дослідження вологомісткість досягає повного насичення, про що свідчить вихід кривої на плато. Було виявлено, що з підвищенням температури реакції зростає гідрофобність зразків. Також було помічено, що зміна зв'язаного вуглецю та летючих речовин уповільнювалася. Причина може полягати у тому, що велика кількість целюлози та геміцелюлози розкладається за ГТК до 280°C. Передусім, температура 280°C є кращим вибором з точки зору виходу та гідрофобності.

Утилізація відходів біомаси для виробництва гідрочарів являється привабливою, тому що вона пропонує рішення для управління твердими відходами, знижує вартість сировини. Властивості кінцевого продукту щодо цього можуть бути адаптованими для різних потреб.

По суті, ГТК являється термохімічним способом, який використовує докритичну воду для конверсії вологої біомаси у вуглецеві продукти шляхом фракціонування сировини.

ТАБЛИЦЯ 4. Порометричні характеристики зразків, одержаних за ГТК.⁶

Різновид	Питома поверхня за $S_{в\text{ET}}$, м ² /г	Питома поверхня мезопор S_{me} , м ² /г	V_{tot} , см ³ /г	Середній радіус пор, Å
НТС-1(1)	24,8	24,8	0,17	139
НТС-1(2)	26,8	26,8	0,29	219
НТС-2(1)	25,7	25,7	0,17	76
НТС-2(2)	26,9	26,9	0,14	106
НТС-3(1)	26,7	26,7	0,17	130
НТС-3(2)	18,8	18,8	0,11	121
НТС-4(1)	24,5	24,5	0,14	111
НТС-4(2)	20,3	20,3	0,14	133
НТС-5(1)	20,7	20,7	0,14	54
НТС-5(2)	22,3	22,3	0,16	56
НТС-6(1)	12	12	0,11	180
НТС-6(2)	17,5	17,5	0,07	85
Кавовий залишок, карбонізований традиційним спо- собом	0,41	0,41	0,02	95
Кавовий залишок, оброблений гекса- ном, карбонізова- ний традиційним способом	2,2	2,2	0,024	225

ГТК супроводжується ефективною гідролізою та зневодненням біомаси і приводить до утворення гідрочару з високим вмістом кисневмісних функціональних груп, що робить його ефективним прекурсором для виробництва активованого продукту з розвинутою хемією поверхні. В досліджуваних зразках виявлено вміст карбоксильних груп, який змінюється в залежності від умов ГТК; щодо цього, найбільші значення кількості кисневмісних груп (1,0–1,2 мг-екв/г) досягаються для зразків з максимальною температурою ГТК.

4. ВИСНОВКИ

Встановлено, що найбільший вплив на вихід продукту в процесі гідротермальної карбонізації (ГТК) має температура. Із зростанням температури вихід вуглецю із біомаси збільшується. Вихід за умови ГТК (70–90%) у порівнянні з виходом за традиційної карбонізації (\cong 19–23%) зростає у 3–4 рази. Щодо цього, вихід

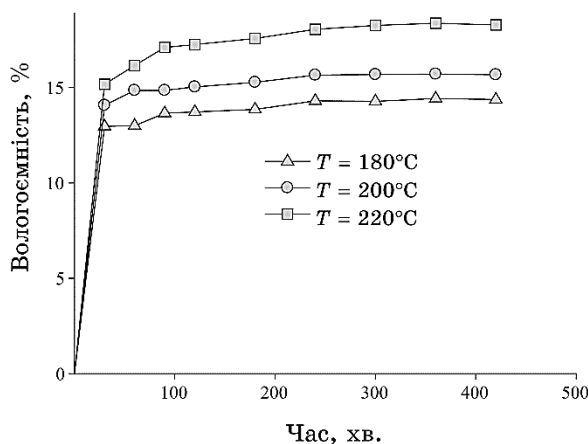


Рис. 4. Кінетика водопоглинання зразків, одержаних ГТК за різних температур.⁷

продукту з використанням кавового шламу переважає над виходом з кавового шламу, обробленого гексаном.

Досліджено, що в процесі ГТК зменшується співвідношення Н/С і О/С у всіх випадках, що свідчить про зростання частки вуглецю, а отже, про ефективне перетворення біомаси у гідрочар.

Виявлено, що гідровугілля, одержане за допомогою ГТК, проявляє знебарвлювальну здатність щодо метиленового блакитного. Найліпші зразки, одержані за температури у 200–220°C та співвідношення 1:5 і 1:7, поглинають до 95–107 мг/г МБ, що майже удвічі більше, аніж для зразків карбонізату, одержаних традиційним способом (55 мг/г МБ).

Аналіза одержаних ізотерм сорбції–десорбції азоту свідчить про те, що зразки в результаті ГТК набувають поруватости. Питома поверхня за БЕТ тоді сягає 19–27 м²/г. Характерною особливістю одержаних зразків є наявність виключно мезопоруватої складової.

Дослідження кінетики вологовбирання зразків ГТК, одержаних за різних температур оброблення, але однакових співвідношення $S:L$ та тривалості процесу, свідчить про високу здатність термообробленої маси утримувати значну кількість води (15–18%), що позитивно впливатиме на поліпшення та розпушування ґрунтів під час застосування у сільському господарстві.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА–REFERENCES

1. L. Rudyk, *Propozitsiya*, No. 11: 56 (2018); Л. Рудик, *Пропозиція*, № 11: 56 (2018); <https://propozitsiya.com/gidrotermalnaya-karbonizaciya-biomassy->

- [put-k-resheniyu-ekologicheskikh-problem](#)
2. H. S. Kambo and A. Dutta, *Energy Conversion and Management*, **105**: 746 (2015); <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2015.08.031>
 3. D. Kim, K. Lee, D. Bae, and K. Y. Park, *Journal of Material Cycles and Waste Management*, **19**: 1036 (2017); <https://doi.org/10.1007/s10163-016-0572-2>
 4. S. E. Elaigwu and G. M. Greenway, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **118**: 1 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.12.013>
 5. C. Peng, Y. Zhai, Y. Zhu, T. Wang, B. Xu, T. Wang, C. Li, and G. Zeng *Journal of Cleaner Production*, **166**: 114 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.07.108>
 6. M. T. Reza, J. G. Lynam, M. H. Uddin, and C. J. Coronella, *Biomass & Bioenergy*, **49**: 86 (2013); <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2012.12.004>
 7. Z. Liu and R. Balasubramanian, *Applied Energy*, **114**: 857 (2014); <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.06.027>
 8. M. Sevilla, A. J. Macia-Agullo, and A. B. Fuertes, *Biomass & Bioenergy*, **35**: 3152 (2011); <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.04.032>
 9. M. Pala, I. C. Kantarli, H. B. Buyukisik, and J. Yanik, *Bioresour. Technology*, **161**: 255 (2014); <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.03.052>
 10. C. Peng, Y. Zhai, Y. Zhu, B. Xu, T. Wang, C. Li, and G. Zeng, *Fuel*, **176**: 110 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.02.068>
 11. Y. Shen, S. Yu, S. Ge, X. Chen, X. Ge, and M. Chen, *Energy*, **118**: 312 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.energy.2016.12.047>
 12. D. Kim, K. Lee, and K. Y. Park, *Fuel*, **130**: 120 (2014); <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.04.030>
 13. K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, and T. Siemieniowska, *Pure Appl. Chem.*, **57**: 603 (1985).
 14. Y. Wang, L. Qiu, M. Zhu, G. Sun, and T. Zhang, *Scientific Reports*, **9**: 5535 (2019); <https://doi.org/10.1038/s41598-019-38849-4>

*Institute for Sorption and Endoecology Problems, N.A.S. of Ukraine,
13, General Naumov Str.,
UA-03164 Kyiv, Ukraine*

¹ Fig. 1. Schematic diagram of hydrothermal carbonization.

² TABLE 1. Experiment planning matrix for hydrothermal carbonization.

³ TABLE 2. Elemental and structural analyses of raw materials, samples of spent coffee and spent coffee treated with hexane after hydrothermal carbonization.

⁴ Fig. 2. Isotherms of sorption-desorption of nitrogen samples HTC-1 (a), HTC-3 (b) and HTC-4 (c).

⁵ Fig. 3. Distribution of pores by sample size in HTC-1 (a), HTC-3 (b) and HTC-4 (c).

⁶ TABLE 4. Porometric characteristics of samples obtained by hydrothermal carbonization.

⁷ Fig. 4. Kinetics of water absorption of samples obtained by hydrothermal carbonization at different temperatures.