

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ТОПЛИВА И ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ CHEMICAL TECHNOLOGY OF FUEL AND HIGH-ENERGY SUBSTANCES

Научная статья

УДК 661.183.2; 543.312

DOI: 10.26730/1999-4125-2023-4-49-57

### МОДИФИЦИРОВАНИЕ КАРБОНИЗАТОВ БУРОГО УГЛЯ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИОНОВ НИКЕЛЯ ИЗ ВОДЫ

Федорова Наталья Ивановна,  
Зыков Игорь Юрьевич,  
Цветков Вячеслав Эдуардович

Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН

\*для корреспонденции: FedorovaNI@iccms.sbras.ru



#### Информация о статье

Поступила:

14 августа 2023 г.

Одобрена после  
рецензирования:

15 сентября 2023 г.

Принята к публикации:

20 сентября 2023 г.

Опубликована:

27 сентября 2023 г.

#### Ключевые слова:

бурый уголь, углеродные сорбенты, окислительная модификация, адсорбция, никель, сорбционная емкость, степень извлечения

#### Аннотация.

Актуальность исследования определяется прежде всего тем, что активное применение углеродных сорбентов в различных областях техники требует расширения ассортимента углеродных материалов, а также создания научно обоснованных методов их синтеза и модифицирования.

Цель проведенного исследования – получение модифицированного углеродного сорбента и исследование его сорбционной способности по отношению к ионам никеля (II).

Для приготовления сорбентов был применен комбинированный метод, в основе которого лежит получение пористых материалов из угольного сырья при высокотемпературном пиролизе (карбонизация), окисление полученного карбонизата посредством хлорной кислоты и дальнейший перевод углеродного сорбента в катионную форму при термохимической обработке с гидроксидом натрия.

В качестве угольного сырья использовался бурый уголь с разреза Кайчакский (Кемеровская область). Карбонизацию угля проводили в муфельной печи при 800°C, обработку карбонизата хлорной кислотой (60%) – при комнатной температуре при перемешивании в течение 3 ч (соотношение карбонизат: кислота = 1:10). Просушенный окисленный образец карбонизата обрабатывали раствором щелочи с концентрацией 1 моль/л в течение 1,5 ч и далее прокаливали в муфельной печи при температуре 600°C в течение 1,5 ч.

Полученный сорбент по предлагаемому методу был исследован на сорбционную активность по отношению к ионам никеля (II). Установлено, что эффективность модифицированных сорбентов достигает 99% при начальной концентрации 10 мг/л, что позволяет проводить очистку воды от никеля до уровня ПДК (0,1 мг/л).

Полученные результаты могут быть использованы для выбора условий получения сорбентов с заданными свойствами и способов их регулирования.

**Для цитирования:** Федорова Н.И., Зыков И.Ю., Цветков В.Э. Модифицирование карбонизатов бурого угля для повышения эффективности извлечения ионов никеля из воды // Вестник Кузбасского государственного технического университета. 2023. № 4 (158). С. 49-57. DOI: 10.26730/1999-4125-2023-4-49-57, EDN: KMLBTL

На современном этапе рост промышленного потенциала страны является определяющим фактором ее экономического развития. Однако наращивание производственных мощностей сопровождается обострением экологических проблем, к числу которых относится загрязнение воздуха и водного бассейна различными экотоксикантами. При этом следует отметить, что эффективными методами очистки водных и газообразных сред являются сорбционные, основанные на использовании активных углей [1-6]. Для повышения сорбционной емкости по отношению к извлекаемым компонентам (металлы, пары ртути, фтор, аммиак, органические вещества, биологические объекты и др.) применяют модифицирование сорбционных материалов, которое позволяет получить относительно новый класс углеродных сорбентов, представляющих собой твердое тело, на развитой поверхности которого зафиксирован слой химических соединений [7-10].

Одними из наиболее экологически опасных веществ, поступающих в окружающую среду в виде сточных вод, являются тяжелые металлы, источниками которых являются предприятия горнодобывающей, черной и цветной металлургии, машиностроительных заводов и ряда других отраслей. Например, известно, что никель относится к числу канцерогенных элементов. Токсичность ионов Ni (II) для человека начинается при 25 мг/л, для растений – в диапазоне концентраций от 0,5 и 1 мг/л [11]. В нормативных документах указывается, что ПДК ионов никеля (II) в водоемах рыбохозяйственного назначения не должно превышать 0,01 мг/л, для питьевой воды ПДК 0,1 мг/л.

Для извлечения тяжелых металлов из водных растворов в настоящее время широко используются сорбционные технологии, в которых наиболее часто в качестве сорбентов применяются активированные угли, в частности, получаемые из ископаемых каменных углей. Свойства применяемых сорбционных материалов определяются как пористой структурой, так и химической природой их поверхности. Наличие функциональных групп основного и кислотного характера на поверхности сорбентов является необходимым условием для извлечения тяжелых металлов из жидких сред, так как они способны к катионному обмену или образованию комплексов с ионами металлов [10, 12].

Целенаправленное изменение количества и состава функциональных групп можно осуществлять окислительным модифицированием поверхности сорбентов [13-15], в частности минеральными кислотами различной концентрации [10, 13]. В данной работе в качестве окисляющего реагента использовалась хлорная кислота, являющаяся одним из самых сильных жидких окислителей. Известно применение данной кислоты для низкотемпературной химической модификации антрацита [16,17].

Цель проведенной работы – получение модифицированного углеродного сорбента и исследование его сорбционной способности по отношению к ионам никеля (II).

Для приготовления сорбентов был применен комбинированный метод, в основе которого лежит получение пористых материалов из угольного сырья при высокотемпературном пиролизе (карбонизация), окисление полученного карбонизата посредством хлорной кислоты и дальнейший перевод углеродного сорбента в катионную форму при термохимической обработке с гидроксидом натрия.

Для получения сорбента использовался бурый уголь с разреза Кайчакский (Кемеровская область) с размером частиц 0,5–1,0 мм. Выбор объекта исследования определялся поиском доступного недорогого угольного сырья для получения сорбционных материалов.

Таблица 1. Характеристика бурого угля

Table 1. Characteristics of brown coal

Код образца	Технический анализ, %				Элементный состав, % на <i>daf</i>			Атомное отношение	
	$W^a$	$A^d$	$V^{daf}$	$S_r^d$	C	H	(N+S+O)	H/C	O/C
Б	10,5	10,0	60,4	0,3	68,5	4,5	27,0	0,78	0,29

Для аналитических исследований использовали фракции менее 0,2 мм. Технический анализ проводили стандартными методами. Общую серу определяли по методу Эшка согласно ГОСТ 8606–2015 (ISO 334:2013). Элементный состав органической массы исследованного образца определяли с помощью элементного анализатора Thermo Flash 2000 (Thermo Fisher Scientific, Великобритания). Характеристика угля приведена в Таблице 1.

Пиролиз угля проводили в керамических тиглях с притертыми крышками в муфельной печи. Нагрев осуществляли со скоростью 10°/мин до 800°С и выдержкой при данной температуре 1 час. Далее тигли вынимали и помещали в эксикатор для охлаждения.

Величину удельной поверхности ( $a_s$ (ВЕТ), м<sup>2</sup>/г) и характеристики пористой структуры (общий объем пор  $V_{\Sigma}$ , см<sup>3</sup>/г; объем мезо- и микропор  $V_{me}$  и  $V_{mi}$ , см<sup>3</sup>/г) карбонизата из бурого угля получали из анализа изотерм адсорбции-десорбции N<sub>2</sub> при -195,97°С (77,4 К), измеренных на объемной вакуумной статической установке ASAP-2020.

Окисление карбонизата проводили хлорной кислотой (60%) при соотношении: карбонизат: кислота = 1:10 при комнатной температуре в колбе объемом 500 мл при постоянном перемешивании с помощью шейкера LOIP LS110 (АО «ЛОИП», Россия) в течение 3 часов. Затем кислоту сливали, а образец промывали водой до значения pH ~ 7. Промытый сорбент сушили в сушильном шкафу при температуре 105±5°С до постоянной массы.

Далее производили пропитку окисленного хлорной кислотой карбонизата 1М раствором гидроксида натрия. Для этого навеску образца помещали в фарфоровый тигель и заливали 1М раствором NaOH при соотношении реагентов 1:4. Пропитку проводили в течение 1,5 часов, затем раствор аккуратно сливали, а пропитанный гидроксидом натрия карбонизат сушили при 120°С в течение 1,5 часов. После сушки тигли накрывали притертыми крышками и подвергали термохимической обработке при 600°С в муфельной печи в течение 1,5 часов. Охлаждение модифицированного сорбента производили в эксикаторе.

ИК-спектры регистрировали на ИК–Фурье спектрометре «Инфралюм ФТ-08» (ООО «Люмекс»). Смесь образца массой 2 мг с KBr массой 250 мг обрабатывалась в вибрационной мельнице в течение 3 минут, и далее готовили таблетки прессованием при давлении 8 МПа. Спектры регистрировались в диапазоне 500 – 4000 см<sup>-1</sup>, с 256 сканами и разрешением 4 см<sup>-1</sup>. Коррекция базовой линии проводилась в программе *СпектраЛюм*. Интерпретацию и расшифровку спектров проводили согласно информации, изложенной в работах [18,19].

В статических условиях при температуре 20±2°С проводили исследования по адсорбции ионов никеля (II) на модифицированных сорбентах. Раствор, содержащий заданную концентрацию ионов никеля, готовили по точной навеске из сульфата никеля (NiSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, х.ч. ГОСТ 4465-2016). Навеску соли взвешивали на электронных весах с точностью до 0,0001 г и растворяли в мерной колбе в дистиллированной воде. Для определения сорбционной активности навеску высушенного до постоянной массы углеродного сорбента помещали в коническую колбу и заливали раствором сульфата никеля. Колбу оставляли на перемешивающем устройстве Loip LS110 со скоростью 100 об/мин на 1 час. После этого сорбент отфильтровывали и определяли содержание ионов никеля в растворе. Результаты были получены при объеме раствора 50 мл с начальной концентрацией раствора 10 мг/л и массой навески сорбентов 0,3 г.

Концентрацию ионов никеля в растворе определяли фотометрическим методом с использованием спектрофотометра ПЭ-5400УФ (ООО «ЭКРОСХИМ», Россия). Концентрация растворов определялась методом градуировочного графика. Для определения ионов никеля использовали фотометрическую реакцию никеля (II) с диметилглиоксимом в щелочной среде в присутствии окислителя. Для создания щелочной среды применяли концентрированный раствор аммиака (25%) марки осч. (ГОСТ 2414747-80). В качестве окислителя использовали бромную воду, приготовленную растворением 1 мл жидкого брома в 250 мл воды. Раствор 1%-го диметилглиоксима готовили из товарного реактива путем растворения 1 г препарата в 100 мл этилового спирта.

Сорбционную емкость ( $A$ ) рассчитывали по формуле (1), а степень извлечения ( $X$ ) – по формуле (2).

$$A = (C_0 - C_p)V/m, \text{ мг/г}, \quad (1)$$

$$X = 100(C_0 - C_p)/C_0, \% ; \quad (2)$$

где  $C_0$  – начальная концентрация раствора соли, мг/л;  $C_p$  – равновесная концентрация раствора соли, мг/л;  $V$  – объем раствора, л;  $m$  – масса сорбента, г.

Текстульные характеристики ( $a_s(\text{BET})$ ,  $V_\Sigma$ ,  $V_{mi}$ ,  $V_{me}$ ) карбонизата, полученного из бурого угля при 800°C, приведены в Таблице 2. Анализ приведенных данных показывает, что исследованный образец характеризуется величиной удельной поверхностью порядка 300 м<sup>2</sup>/г, объем порового пространства на 72% представлен микропорами.

Таблица 2. Текстульные характеристики карбонизата, полученного из бурого угля  
Table 2. Textural characteristics of carbonate obtained from brown coal

Код образца	$a_s(\text{BET})$ , м <sup>2</sup> /г	$V_\Sigma$ , см <sup>3</sup> /г	$V_{mi}$ , см <sup>3</sup> /г	$V_{me}$ , см <sup>3</sup> /г	$V_{mi} / V_\Sigma$ , %	$V_{me} / V_\Sigma$ , %	$D_{cp}$ , нм
Б	300	0,140	0,100	0,021	72,3	14,9	1,9

Таблица 3. Элементный состав органической массы карбонизата из бурого угля до и после модификации

Table 3. Elemental composition of the organic mass of carbonate from brown coal before and after modification

Код образца	$A^d$ , %	Элементный состав, % на <i>daf</i>					Атомное отношение	
		C	H	N	S	O	H/C	O/C
Бкарб	18,4	93,8	1,0	1,1	0,6	3,5	0,13	0,03
Бкарб (HClO <sub>4</sub> )	14,6	87,9	1,0	1,0	0,5	9,5	0,14	0,08
Бкарб (HClO <sub>4</sub> +NaOH)	17,0	87,6	0,8	1,0	0,5	10,1	0,11	0,09

Примечание. Бкарб – исходный образец; Бкарб (HClO<sub>4</sub>) – обработанный хлорной кислотой; Бкарб (HClO<sub>4</sub>+NaOH) – модифицированный карбонизат

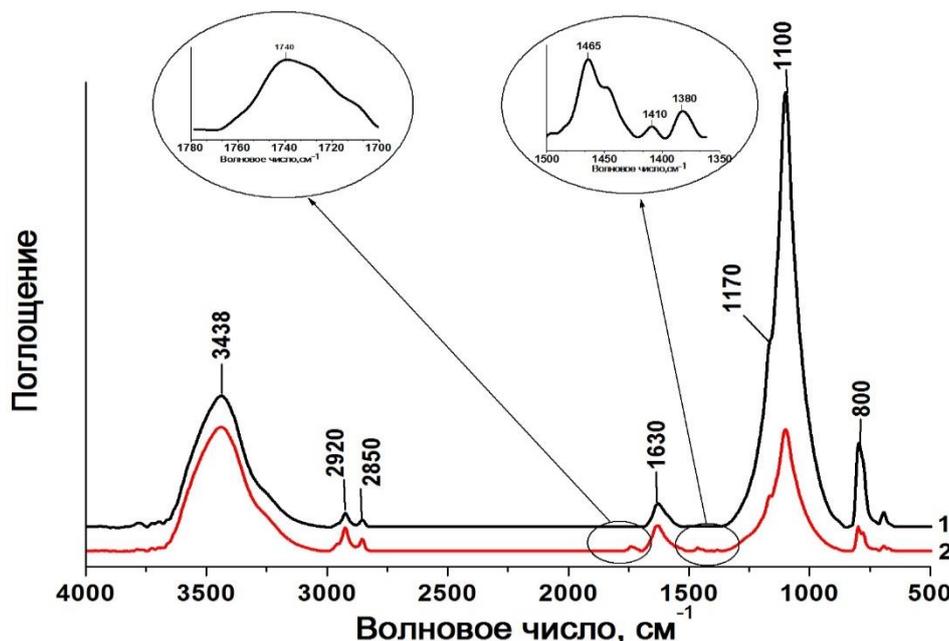


Рис. 1. ИК-спектры карбонизатов: исходного (1) и окисленного HClO<sub>4</sub> (2)  
Figure 1. IR spectra of carbonizates: initial (1) and oxidized HClO<sub>4</sub> (2)

Показатели элементного состава органической массы карбонизата бурого угля до и после проведенных воздействий представлены в Таблице 3. Видно, что после обработки хлорной кислотой образец карбонизата характеризуется пониженным значением зольности ( $A^d = 14,6\%$ ), более высоким содержанием кислорода (увеличение в 2,7 раза).

При этом одновременно происходит изменение химической природы его поверхности. При анализе ИК-спектров (Рис. 1) окисленной хлорной кислотой пробы карбонизата определены полосы поглощения при 1740, 1410, 1380 см<sup>-1</sup>. За полосу 1740 см<sup>-1</sup> отвечают С=О-связи карбоксильных и сложноэфирных групп. Поглощение при 1410 и 1380 см<sup>-1</sup> обусловлено валентными колебаниями гидроксильных групп фенольного типа. Наблюдаемая в спектре

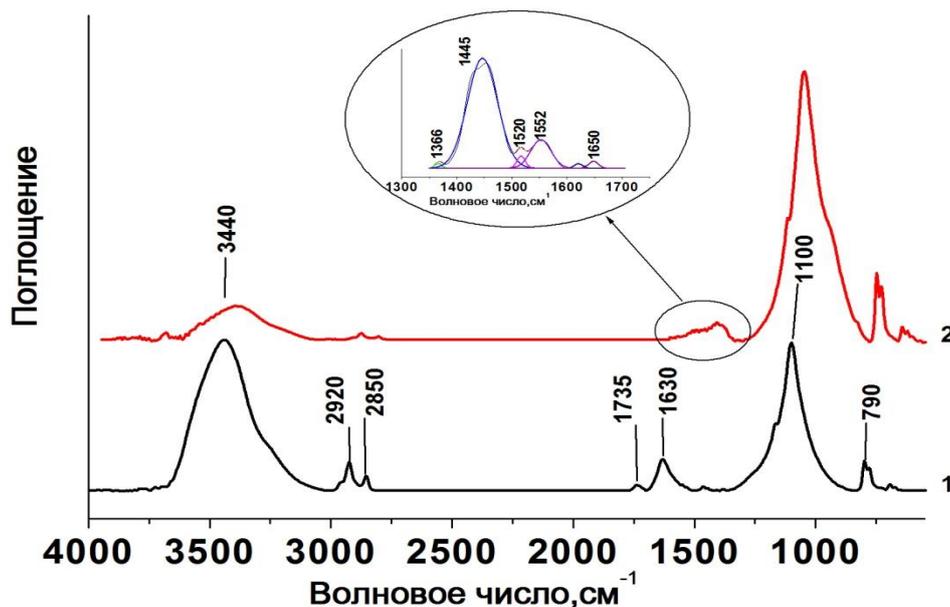


Рис. 2. ИК-спектры карбонизата окисленного  $\text{HClO}_4$  (1) и после модификации раствором  $\text{NaOH}$  с последующим нагревом до  $600^\circ\text{C}$  (2)

Fig. 2. IR spectra carbonation of oxidized  $\text{HClO}_4$  (1) and after modification with  $\text{NaOH}$  solution followed by heating to  $600^\circ\text{C}$  (2)

Таблица 4. Сорбция никеля (II) из водного раствора исследованными образцами  
Table 4. Sorption of nickel (II) from an aqueous solution by the studied samples

Код образца	$C_0$ , мг/л	$C_p$ , мг/л	$V$ , л	$m$ , г	$A$ , мг/г	$X$ , %
Бкарб	10	5,4	0,05	0,3042	0,755	46,0
Бкарб ( $\text{HClO}_4$ )	10	4,9	0,05	0,3062	0,835	51,0
Бкарб ( $\text{HClO}_4+\text{NaOH}$ )	10	0,05	0,05	0,3024	1,645	99,5
АГ-3	10	3,8	0,05	0,3044	1,020	62,5

Примечание. Бкарб – карбонизат из бурого угля; Бкарб ( $\text{HClO}_4$ ) – карбонизат, обработанный хлорной кислотой; Бкарб ( $\text{HClO}_4+\text{NaOH}$ ) – модифицированный карбонизат; АГ-3 – промышленный сорбент.

окисленного образца полоса  $1170\text{ см}^{-1}$  связана с колебаниями  $\text{C}-\text{O}$ –связей эфирных группировок [18,19]. Совокупность полученных данных свидетельствует о том, что окислительная обработка карбонизата привела к изменениям природы его поверхности, связанным с образованием поверхностных кислородсодержащих функциональных групп и перераспределением активных центров, тем самым, вероятно, придавая образцу дополнительные катионообменные свойства [13,14].

Известно, что взаимодействие функциональных групп (фенольных, карбоксильных, сложноэфирных, лактонных) угольного сырья происходит на стадии его смешения со щелочью. Далее при нагреве щелочной смеси в интервале температур  $200-400^\circ\text{C}$  происходит разрушение простых эфирных группировок. При более высоких температурах ( $400-600^\circ\text{C}$ ) протекают процессы дегидрирования и деалкилирования органической массы [20]. Вероятно, подобного рода реакции протекают и при термохимической обработке окисленного карбонизата щелочью. В органической массе модифицированного образца Б карб ( $\text{HClO}_4+\text{NaOH}$ ) отмечается снижение содержания углерода, водорода и атомного отношения  $\text{H}/\text{C}$  (Таблица 3).

В ИК-спектре модифицированного образца карбонизата (Рис. 2) наблюдается снижение интенсивности полосы с максимумом при  $3440\text{ см}^{-1}$  (валентные колебания  $\text{OH}$ -групп), полос поглощения метильных групп ( $2920, 2850\text{ см}^{-1}$ ), отсутствует полоса поглощения при  $1735\text{ см}^{-1}$ , отвечающая за  $\text{C}=\text{O}$ –связи карбоксильных и сложноэфирных групп, что связано с расщеплением при нагреве сложных эфиров и превращением карбоксилатов в карбоксилаты натрия [21]. Увеличение интенсивности полос поглощения в области  $900-800\text{ см}^{-1}$  согласно [18,19] происходит за счет связей  $\text{Me}-\text{O}$  (валентные колебания) в комплексах с дикарбоновыми

кислотами. Следовательно, можно полагать, что изменение природы поверхности модифицированного образца карбонизата будет влиять на его сорбционную способность.

Результаты адсорбции ионов никеля (II) из водных растворов исследованными образцами представлены в Таблице 4. Каждое значение соответствует средней величине параметра, измеренной в результате трех сорбционных экспериментов. При этом разница между результатами составляла менее 10%.

Анализ приведенных данных (Таблица 4) показывает, что из исследуемых образцов максимальной сорбционной емкостью и степенью извлечения по отношению к ионам никеля (II) обладает образец карбонизата, модифицированный по предлагаемой методике. Эффективность модифицированного сорбента достигает 99% при начальной концентрации 10 мг/л, что позволяет проводить очистку воды от никеля до уровня ПДК (0,1 мг/дм<sup>3</sup>).

В качестве критерия сравнения было определено значение адсорбции ионов никеля (II) и степень его извлечения для промышленного сорбента АГ-3 (гранулированный углеродный сорбент производства АО «Сорбент» г. Пермь). Полученные результаты показали, что образец Бкарб (НСiO<sub>4</sub>+NaOH) имеет большие значения адсорбции (A) и степени извлечения (X) ионов никеля относительно промышленного образца АГ-3. Оба промежуточных образца при этом уступают в сорбционной активности сорбенту АГ-3.

Образец, полученный окислением карбонизата бурого угля хлорной кислотой, не проявил ожидаемых сорбционных свойств. Предположительно данный результат вызван высокой степенью протонирования его поверхности, в частности фенольными группами. В итоге в окисленном НСiO<sub>4</sub> образце фенольные группы на поверхности оказались дезактивированы, а активными остались только немногочисленные карбоксильные группы, что не привело к увеличению эффективности сорбции никеля. Дальнейшая модификация гидроксидом натрия активирует фенольные группы за счет образования фенолятов натрия, у которых и происходит ионный обмен натрия на никель.

Таким образом, приготовлен сорбент на основе бурого угля с применением комбинированного метода, в основе которого лежит получение карбонизата при высокотемпературном пиролизе, окисление полученного карбонизата посредством хлорной кислоты и дальнейший перевод углеродного сорбента в катионную форму при термохимической обработке с гидроксидом натрия. Полученный сорбент по предлагаемому методу был исследован на сорбционную активность по отношению к ионам никеля (II). Установлено, что эффективность модифицированных сорбентов достигает 99% при начальной концентрации 10 мг/л, что позволяет проводить очистку воды от никеля до уровня ПДК (0,1 мг/л).

Полученные результаты могут использоваться для выбора условий получения сорбентов с заданными свойствами и способов их регулирования.

*Работа выполнена в рамках гос. задания ИУХМ ФИЦ УУХ СО РАН (проект 121031500194-5) с использованием оборудования ЦКП ФИЦ УУХ СО РАН. Авторы выражают благодарность О.С. Ефимовой за выполнение элементного анализа, В. Ю. Малышевой – спектральный анализ, Ю.Н. Дудниковой за определение текстурных характеристик сорбентов.*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кинле Х., Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение. Л. : Химия, 1984. 216 с.
2. Зайчик Б. Ц. [и др.] Обзор активных углей, предлагаемых поставщиками, для водоподготовки питьевой воды на территории РФ // Водоподготовка и водоснабжение. 2019. №6. С. 48–52.
3. Самонин В. В. Химическое строение, пористая структура и сорбционные свойства адсорбентов из органических техногенных субстратов // Журнал общей химии. 2011. Т.91. №8. С. 1284–1308. DOI: 10.31857/S0044460X21080175
4. Жирнов Б. С. [и др.] Исследование адсорбции фенола на различных активированных углеродных материалах // Кокс и химия. 2023. №1. С. 45–50. DOI: 10.52351/00232815\_2023\_01\_45
5. Сютова А. И., Алибеков С. Я., Сютов Н. П. Исследование сорбционной способности углеродных волокнистых материалов для очистки сточных вод // Вестник ПГТУ. 2017. №1. С. 22–30.
6. Hashemi B., Rezaia Sh. Carbon-based sorbents and their nanocomposites for the enrichment of heavy metal ions: a review // Microchimica Acta. 2019. V. 186. P. 578. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00604-019-3668-2>
7. Домрачева В. А., Вещева Е. Н. Модифицирование углеродных сорбентов для повышения эффективности извлечения тяжелых металлов из сточных вод и техногенных образований // Вестник ИрГТУ.

2010. №4(44). С. 134–138.

8. Ставицкая С. С., Сыч Н. В. Влияние некоторых модифицирующих добавок на структурные, сорбционные и каталитические свойства активных углей // Журнал прикладной химии. 2010. Т.83. №11. С. 1761–1769.

9. Дударева Г. Н., Рандин О. И. Сорбция ионов никеля (II) модифицированными углеродными сорбентами // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2013. №1(4). С. 34–38.

10. Rivera-Utrilla J. [et al.] Activated carbon modifications to enhance its water treatment applications. An overview // Journal of Hazardous Materials. 2011. V.187. Pp. 1–23. doi:10.1016/j.jhazmat.2011.01.033

11. Noman E. [et al.] Sustainable approaches for nickel removal from wastewater using bacterial biomass and nanocomposite adsorbents: A review // Chemosphere. 2022. V. 291. P. 132862. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132862>

12. Arthi D. [et al.] Removal of heavy metal ions from water using adsorbents from agro waste materials // Materials Today: Proceedings. 2021. V. 45. P. 1794–1798. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.08.738>

13. Тарковская И. А. Окисленный уголь. Киев : Наук. Думка. 1981. 200 с.

14. Тарковская И. А., Ставицкая С. С., Гоба В. Е. Природа поверхности и сорбционные свойства модифицированных полукоксов бурых углей // Химия твердого топлива. 2002. №5. С. 65–72.

15. Михайлова Е. С., Федорова Н. И., Исмагилов З. Р. Низкотемпературное озонирование углеродного сорбента // Вестник КузГТУ. 2018. №5. С. 83–89. DOI: 10.26730/1999-4125-2018-5-83-89

16. Lyubchika S. B., Benoit R., Beguin F. Influence of chemical modification of anthracite on the porosity of the resulting activated carbons // Carbon. 2002. V.40. pp. 1287–1294.

17. Тихонова Л. П. [и др.] Модифицированные антрациты – селективные сорбенты платиновых металлов // Журнал прикладной химии. 2006. Т.79. №5. С. 737–743.

18. Преч Э., Бюльманн Ф., Афгольтер К. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных. М. : Мир, БИНОМ лаборатория знаний. 2006. 438 с.

19. Socrates G. Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts. John Wiley & Sons. 2004. 362 p.

20. Tamarkina Ju.V., Kucherenko V.A., Shendrik T.G. Interrelation of Gas Generation and Pore Formation on the Alkaline Activation of Brown Coal. Solid Fuel Chemistry. 2015. Т. 49. № 2. С. 91-98..

21. Саберова В. А., Тамаркина Ю. В., Кучеренко В. А. Изменение структуры бурого угля при щелочной активации с тепловым ударом // Химия твердого топлива. 2019. №3. С. 9–18.

© 2023 Авторы. Эта статья доступна по лицензии Creative Commons «Attribution» («Атрибуция») 4.0 Всемирная (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Об авторах:

Федорова Наталья Ивановна, канд. хим. наук, ведущий научный сотрудник Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН, (650000, Россия, г. Кемерово, Советский пр., 18), e-mail: FedorovaNI@iccms.sbras.ru

Зыков Игорь Юрьевич, канд. физ.-мат. наук, научный сотрудник Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН, (650000, Россия, г. Кемерово, Советский пр., 18), e-mail: zyak.kot@mail.ru

Цветков Вячеслав Эдуардович, инженер Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН, (650000, Россия, г. Кемерово, Советский пр., 18), e-mail: tsvetkofve@gmail.com

Заявленный вклад авторов:

Федорова Наталья Ивановна – постановка исследовательской задачи, научный менеджмент, обзор соответствующей литературы, концептуализация исследования, сбор и анализ данных, выводы, написание текста.

Зыков Игорь Юрьевич – постановка исследовательской задачи, научный менеджмент, обзор соответствующей литературы, концептуализация исследования, сбор и анализ данных, выводы, написание текста.

Цветков Вячеслав Эдуардович – постановка исследовательской задачи, научный менеджмент, обзор соответствующей литературы, концептуализация исследования, сбор и анализ данных, выводы, написание текста.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

## Original article

## MODIFICATION OF BROWN COAL CARBONIZATES TO INCREASE THE EFFICIENCY OF EXTRACTION OF NICKEL IONS FROM WATER

Natalia I. Fedorova,  
Igor Yu. Zykov,  
Vyacheslav E. Tsvetkov

Federal Research Center of Coal and Coal Chemistry SB RAS

\*for correspondence: FedorovaNI@iccms.sbras.ru



## Article info

Received:

14 August 2023

Accepted for publication:

15 September 2023

Accepted:

20 September 2023

Published:

27 September 2023

**Keywords:** brown coal, carbon sorbents, oxidative modification, adsorption, nickel, sorption capacity, degree of extraction

**Abstract.**

The relevance of the research is determined primarily by the fact that the active use of carbon sorbents in various fields of technology requires an expansion of the range of carbon materials, as well as the creation of scientifically sound methods for their synthesis and modification.

The purpose of the study is to obtain a modified carbon sorbent and study its sorption capacity with respect to nickel (II) ions.

For the preparation of sorbents, a combined method was used, which is based on the production of porous materials from coal raw materials during high-temperature pyrolysis (carbonation), oxidation of the resulting carbonizate by means of perchloric acid and further conversion of the carbon sorbent into a cationic form during thermochemical treatment with sodium hydroxide.

Brown coal from the Kaichaksky mine (Kemerovo region) was used as coal raw materials. Carbonation of coal was carried out in a muffle furnace at 800 °C, treatment of carbonizate with perchloric acid (60%) – at room temperature with stirring for 3 hours (the ratio of carbonizate: acid = 1:10). The dried oxidized carbonizate sample was treated with an alkali solution with a concentration of 1 mol/l for 1.5 hours and then calcined in a muffle furnace at a temperature of 600 °C for 1.5 hours.

The sorbent obtained by the proposed method was investigated for sorption activity with respect to nickel (II) ions. It was found that the efficiency of modified sorbents reaches 99% at an initial concentration of 10 mg/l, which allows water purification from nickel to the level of MPC (0.1 mg/l).

The obtained results can be used to select the conditions for obtaining sorbents with specified properties and methods of their regulation.

**For citation:** Fedorova N.I., Zykov I.Yu., Tsvetkov V.E. Modification of brown coal carbonizates to increase the efficiency of extraction of nickel ions from water. *Vestnik Kuzbasskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*=Bulletin of the Kuzbass State Technical University. 2023; 4(158):49-57. (In Russ., abstract in Eng.). DOI: 10.26730/1999-4125-2023-4-49-57, EDN: KMLBTL

## REFERENCES

1. Kinle H., Bader Je. Aktivnye ugli i ih promyshlennoe primenenie. L.: Himija; 1984. 216 s.
2. Zajchik B.C. [i dr.] Obzor aktivnyh uglej, predlagaemyh postavshnikami, dlja vodopodgotovki pit'evoy vody na territorii RF. *Vodopodgotovka i vodosnabzhenie*. 2019; 6:48–52.
3. Samonin V.V. Himicheskoe stroenie, poristaja struktura i sorbcionnye svoystva adsorbentov iz organicheskikh tehnogennyh substratov. *Zhurnal obshhej himii*. 2011; 91(8):1284–1308. DOI: 10.31857/S0044460X21080175
4. Zhimov B.S. [i dr.] Issledovanie adsorbicii fenola na razlichnyh aktivirovannyh uglerodnyh materialah. *Koks i himija*. 2023; 1:45–50. DOI: 10.52351/00232815\_2023\_01\_45
5. Sjutova A.I., Alibekov S.Ja., Sjutov N.P. Issledovanie sorbcionnoj sposobnosti uglerodnyh voloknistyh materialov dlja ochistki stochnyh vod. *Vestnik PGTU*. 2017; 1:22–30.
6. Hashemi B., Rezania Sh. Carbon-based sorbents and their nanocomposites for the enrichment of heavy metal ions: a review. *Microchimica Acta*. 2019; 186:578. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00604-019-3668-2>
7. Domracheva V.A., Veshheva E.N. Modificirovanie uglerodnyh sorbentov dlja povysheniya jeffektivnosti izvlecheniya tjazhelyh metallov iz stochnyh vod i tehnogennyh obrazovaniy. *Vestnik IrGTU*. 2010; 4(44):134–138.

8. Stavickaja S.S., Sych N.V. Vlijanie nekotoryh modificirujushchih dobavok na strukturnye, sorbcionnye i kataliticheskie svojstva aktivnyh uglej. *Zhurnal prikladnoj himii*. 2010; 83(11):1761–1769.
9. Dudareva G.N., Randin O.I. Sorbcija ionov nikelja (II) modificirovannymi uglerodnymi sorbentami. *Izvestija vuzov. Prikladnaja himija i biotehnologija*. 2013; 1(4):34–38.
10. Rivera-Utrilla J. [et al.] Activated carbon modifications to enhance its water treatment applications. An overview. *Journal of Hazardous Materials*. 2011; 187:1–23. doi:10.1016/j.jhazmat.2011.01.033
11. Noman E. [et al.] Sustainable approaches for nickel removal from wastewater using bacterial biomass and nanocomposite adsorbents: A review. *Chemosphere*. 2022; 291:132862. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132862>
12. Arthi D. [et al.] Removal of heavy metal ions from water using adsorbents from agro waste materials. *Materials Today: Proceedings*. 2021; 45:1794–1798. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.08.738>
13. Tarkovskaja I.A. Okislennyj ugol'. Kiev: Nauk. Dumka; 1981. 200 s.
14. Tarkovskaja I.A., Stavickaja S.S., Goba V.E. Priroda poverhnosti i sorbcionnye svojstva modificirovannyh polukoksov buryh uglej. *Himija tverdogo topliva*. 2002; 5:65–72.
15. Mihajlova E.S., Fedorova N.I., Ismagilov Z.R. Nizkotemperaturnoe ozonirovanie uglerodnogo sorbenta. *Vestnik KuzGTU*. 2018; 5:83–89. DOI: 10.26730/1999-4125-2018-5-83-89
16. Lyubchika S.B., Benoit R., Beguin F. Influence of chemical modification of anthracite on the porosity of the resulting activated carbons. *Carbon*. 2002; 40:1287–1294.
17. Tihonova L.P. [i dr.] Modificirovannye antracity – selektivnye sorbenty platinovyh metallov. *Zhurnal prikladnoj himii*. 2006; 79(5):737–743.
18. Prech Je., Bju'l'mann F., Affol'ter K. Opredelenie stroenija organicheskikh soedinenij. Tablicy spektral'nyh dannyh. M.: Mir, BINOM laboratorija znanij; 2006. 438 s.
19. Socrates G. Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts. John Wiley & Sons. 2004. 362 r.
20. Tamarkina Ju.V., Kucherenko V.A., Shendrik T.G. Interrelation of Gas Generation and Pore Formation on the Alkaline Activation of Brown Coal. *Solid Fuel Chemistry*. 2015. T. 49. № 2. С. 91-98.
21. Saberova V.A., Tamarkina Ju.V., Kucherenko V.A. Izmenenie struktury burogo uglja pri shhelochnoj aktivacii s teplovym udarom. *Himija tverdogo topliva*. 2019; 3:9–18.

© 2023 The Authors. This is an open access article under the CC BY license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

*The authors declare no conflict of interest.*

*About the authors:*

Natalia I. Fedorova, C. Sc. in Chemistry, leading researcher, Federal Research Center of Coal and Coal Chemistry SB RAS, (650000, Kemerovo, 18, pr. Soviety, Russian Federation), e-mail: FedorovaNI@iccms.sbras.ru  
Igor Yu. Zykov, C. Sc. in Physics and Mathematics, researcher, Federal Research Center of Coal and Coal Chemistry SB RAS, (650000, Kemerovo, 18, pr. Soviety, Russian Federation), e-mail: zyak.kot@mail.ru  
Vyacheslav E. Tsvetkov, Engineer, Federal Research Center of Coal and Coal Chemistry SB RAS, (650000, Kemerovo, 18, pr. Soviety, Russian Federation), e-mail: tsvetkofve@gmail.com

*Contribution of the authors:*

Natalia I. Fedorova – formulation of a research task, scientific management, review of relevant literature, conceptualization of research, data collection and analysis, conclusions, writing a text.  
Igor Yu. Zykov – formulation of a research task, scientific management, review of relevant literature, conceptualization of research, data collection and analysis, conclusions, writing a text.  
Vyacheslav E. Tsvetkov – formulation of a research task, scientific management, review of relevant literature, conceptualization of research, data collection and analysis, conclusions, writing a text.

*All authors have read and approved the final manuscript.*

