

ISSN 1999-4125 (Print)

ISSN 2949-0642 (Online)

Научная статья

УДК 662.74:541.13:544.6

DOI: 10.26730/1999-4125-2026-3-79-88

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ОКИСЛЕННЫХ КАРБЕНИЗАТОВ БУРОГО УГЛЯ

Федорова Наталья Ивановна, Зыков Игорь Юрьевич,
Цветков Вячеслав Эдуардович

Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН

* для корреспонденции: FedorovaNI@iccms.sbras.ru

Аннотация.

Очистка природных и сточных вод от вредных примесей, в том числе тяжелых металлов, достаточно эффективно осуществляется посредством сорбционных технологий, в которых используются различные активированные угли. Эффективность используемых сорбционных материалов зависит от пористой структуры и наличия различных функциональных групп на их поверхности. Модифицирование углеродных сорбентов решается путем целенаправленного воздействия на их поверхностные свойства для формирования различных сорбционных центров, изменения объемных свойств материалов и химических свойств поверхности. Следовательно, разработка различных технологических подходов к синтезу и модификации углеродных сорбентов является актуальной задачей. Цель проведенного исследования – изучение влияния окислительной модификации азотной кислотой бурого углеродных карбенизатов на изменение их физико-химических и сорбционных свойств. В качестве углеродного сырья использовался бурый уголь с разреза «Березовский» (Красноярский край, РФ). Карбенизацию углеродного сырья (размер частиц 1–3 мм) проводили методом ящичного коксования в муфельной печи при варьировании конечной температуры от 800°C до 1000°C. Окислительную модификацию карбенизатов проводили разбавленной азотной кислотой (соотношение кислота : вода = 1:1) посредством кипячения в течение 3 часов. Результатами химических и физико-химических методов анализа показано, что окислительная модификация карбенизатов приводит к снижению их зольности, увеличению атомного отношения О/С и количества различных форм кислородсодержащих функциональных групп на поверхности, а также к увеличению всех текстурных характеристик (удельной поверхности и общего объема пор). Установлено, что величина удельной поверхности образцов возрастает в среднем в 1,5 раза. Показано, что модифицированные азотной кислотой карбенизаты проявляют большую сорбционную активность по отношению к катионам меди и свинца. Максимальной сорбционной активностью обладает образец, характеризующийся наибольшими величинами удельной поверхности и содержанием кислородсодержащих функциональных групп. Степень извлечения катионов свинца данным образом увеличилась практически в 2 раза.



Информация о статье

Поступила:

10 марта 2026 г.

Одобрена после

рецензирования:

15 июня 2026 г.

Принята к публикации:

01 июля 2026 г.

Ключевые слова:

бурый уголь, карбенизаты,
окислительная модификация,
поверхностные
функциональные группы,
удельная поверхность,
адсорбция

Для цитирования: Федорова Н.И., Зыков И.Ю., Цветков В.Э. Физико-химические и сорбционные свойства окисленных карбенизатов бурого угля // Вестник Кузбасского государственного технического университета. 2026. № 3 (175). С. 79-88. DOI: 10.26730/1999-4125-2026-3-79-88, EDN: QZFSU

Введение

В настоящее время сорбционный способ очистки хозяйственно-бытовых и сточных вод является наиболее широко используемым. В данных процессах в качестве сорбентов применяются активированные угли, получаемые из различного органоминерального сырья, в том числе каменноугольного [1–3]. Эффективность сорбционных материалов прежде всего зависит от пористой структуры (содержания микро-, мезо-, макропор и распределения их по размерам) и наличия различных функциональных групп на их поверхности [4–7].

Традиционная технология получения углеродных сорбентов, в частности, на основе каменных углей, включает стадию карбонизации, при этом получаемые карбонизаты обладают относительно низкой удельной поверхностью и недостаточным количеством различных функциональных групп [8]. Для увеличения пористого пространства и улучшения функциональных свойств поверхности углеродных сорбентов используют различные физические и химические методы модифицирования [9–12]. К наиболее известным методам относится окислительная обработка различными химическими реагентами – азотной кислотой, кислородом, озоном, гипохлоритом натрия, перманганатом калия и т. п. [13–15].

Известно, что органическая масса карбонизатов состоит из двух частей – неплотной аморфной части и графитоподобных кристаллитов углерода [16]. При окислительном воздействии на первом этапе происходит разрушение аморфной части с образованием микропор, далее происходит окисление кристаллитов от малых до более крупных размеров, в результате чего формируются поры различного размера [17, 18]. Эффект модифицирования зависит от условий проведения окислительного процесса, текстуры исходных объектов и от природы поверхностных функциональных групп.

Исходя из вышеизложенного, представляется целесообразным провести модификацию азотной кислотой карбонизатов, полученных на основе бурых углей, и определить влияние окисления на их физико-химические свойства и сорбционную активность по отношению к катионам тяжелых металлов (Pb^{2+} и Cu^{2+}).

Методы

Для получения карбонизатов использовали бурый уголь с разреза «Березовский» (Красноярский край, РФ), имеющий следующие характеристики: A^d 5,0%, V_{daf}^d 44,2%, S_i^d 0,2%.

Карбонизацию угольного сырья (размер частиц 1–3 мм) проводили методом ящичного коксования в муфельной печи при варьировании конечной температуры от 800°C до 1000°C. Полученные карбонизаты (обозначены 1Бкарб,

2Бкарб, 3Бкарб) измельчали до размера частиц 0,2–0,5 мм, кипятили в дистиллированной воде в течение одного часа, отфильтровывали и сушили при температуре 105 ± 5 °C в сушильном шкафу до постоянной массы.

Окислительную модификацию полученных карбонизатов проводили посредством кипячения в течение 3 часов в разбавленной азотной кислоте (марки ХЧ ГОСТ 4461-77) при соотношении кислота : вода, равном 1:1 [19].

В колбу, содержащую 20 г образца карбонизата, приливали 300 мл раствора HNO_3 (150 мл азотной кислоты и 150 мл дистиллированной воды) и кипятили с обратным холодильником в течение 3 часов. По окончании окисления образцы промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции (рН 7) в промывных водах и сушили при 105°C до постоянной массы. Полученные образцы обозначены 1Бкарб ок, 2Бкарб ок, 3Бкарб ок.

Технический анализ исходных и окисленных карбонизатов проводили стандартными методами. Элементный состав органической массы образцов определяли с помощью элементного анализатора Thermo Flash 2000 (Thermo Fisher Scientific, Великобритания).

Количество кислородсодержащих групп определяли: карбонильных – по реакции с гидроксиламином солянокислым, карбоксильных – ацетатным методом, сумму карбоксильных и гидроксильных групп – ионным обменом с гидроксидом натрия. Содержание кислорода в «активной» форме ($O_{акт}$) вычисляли суммированием его количества в виде фенольных, карбонильных и карбоксильных групп, в «неактивной» форме ($O_{неакт}$) – по разности между общим кислородом и кислородом в «активной» форме.

ИК-спектры получены на ИК–Фурье спектрометре «Инфралюм ФТ-08» в области 4000 – 500 cm^{-1} . Образцы для измерения спектров готовили в виде прессованных таблеток с порошком KBr (2 мг образца + 250 мг KBr). Коррекция базовой линии проводилась в программе *СпектраЛюм*. Интерпретацию и расшифровку спектров проводили согласно информации, изложенной в работах [20, 21].

Величину удельной поверхности ($a_s(BET)$, m^2/g) и характеристики пористой структуры (общий объем пор V_{Σ} , cm^3/g ; объем мезо- и микропор V_{me} и V_{mi} , cm^3/g) исходных и окисленных образцов карбонизатов получали из анализа изотерм адсорбции-десорбции N_2 при -195,97°C (77,4 K), измеренных на объемной вакуумной статической установке ASAP-2020.

Исследование адсорбции катионов тяжелых металлов (на примере меди и свинца) исследованными карбонизатами проводили в статических условиях при температуре 20 ± 5 °C.

Раствор, содержащий заданную концентрацию катионов меди, готовили по точной навеске из нитрата меди $(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ч.д.а. ТУ 6-09-3590-78), заданную концентрацию катионов свинца – по точной навеске из нитрата свинца $(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ х.ч. ГОСТ 4236-77). Навеску высушенного до постоянной массы карбонизата помещали в коническую колбу и заливали раствором нитрата металла. Колбу оставляли на перемешивающем устройстве Loip LS110 со скоростью 140 об/мин на 1 час. После сорбции из колбы отбирали 5 мл раствора для определения содержания ионов металла. Результаты были получены при объеме раствора 50 мл с начальной концентрации раствора 5 ммоль/л для нитрата меди и нитрата свинца.

Концентрацию катионов меди в воде определяли титриметрическим методом с использованием в качестве титранта раствора Трилона Б. Раствор при титровании подкисляли ледяной уксусной кислотой. В качестве индикатора выступал спиртовой раствор ПАН (пиридилазонафтол). Концентрация раствора Трилона Б, приготовленного из стандарт-титра, составляла 5 ммоль/л. Ошибка определения концентрации катионов меди в растворе при этом не превышала 1%.

Концентрацию катионов свинца в растворе определяли титриметрическим методом, основанном на обратном титровании избытка Трилона Б раствором сульфата магния в щелочной среде. В качестве индикатора выступал порошок эриохрома черного Т. Растворы Трилона Б и сульфата магния готовили из стандарт-титров, их концентрация составляла 5 ммоль/л. Щелочная среда создавалась аммиачным буферным раствором с $\text{pH} \approx 10$.

Ошибка определения концентрации катионов свинца в растворе при этом не превышала 2%.

Величину сорбционной емкости (A) для каждого иона рассчитывали по формуле (1), 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, ммоль/л; C_p – равновесная концентрация раствора соли, ммоль/л; V – объем раствора, л; m – масса сорбента, г.

Результаты исследования

Характеристика исходных и окисленных азотной кислотой карбонизатов приведена в Таблицах 1 и 2. Анализ приведенных результатов показывает, что в результате окислительного воздействия снижается зольность образцов, изменяется их элементный состав и распределение кислорода по функциональным группам. Наибольшее снижение зольности (практически в 5 раз) наблюдается в образце 2Бкарб ок. В органической массе окисленных образцов в несколько раз возрастает содержание азота и кислорода. При этом кислород прирастает как в виде идентифицируемых карбоксильных, карбонильных и фенольных групп, так и в виде так называемого «неактивного» кислорода, включающего кислород в различных гетероциклах (лактонных, хиноидных и др.) и эфирных группировках (Таблица 2). Наибольшая общая кислотность определена в образце 3Бкарб ок.

Результаты химического анализа подтверждаются данными ИК-спектроскопии. ИК-спектры исходных образцов карбонизатов

Таблица 1. Характеристика исходных и обработанных азотной кислотой карбонизатов

Table 1. Characteristics of the initial carbonysates treated with nitric acid

Код образца	$A^d, \%$	Элементный состав, % на daf					Атомное отношение	
		C	H	N	S	O	H/C	O/C
1Бкарб	8,0	93,0	1,1	0,8	0,2	4,9	0,14	0,04
1Бкарб ок	5,6	83,3	1,4	3,0	0	12,3	0,21	0,11
2Бкарб	10,1	97,8	0,4	0,4	0,1	1,3	0,05	0,01
2Бкарб ок	1,8	89,9	0,8	0,9	0	8,3	0,11	0,07
3Бкарб	8,8	96,8	0,4	0,6	0,1	2,2	0,05	0,02
3Бкарб ок	2,0	86,3	0,8	0,9	0	11,9	0,12	0,07

Таблица 2. Распределение кислорода по функциональным группам

Table 2. Oxygen distribution by functional groups

Код образца	Функциональный состав, мг-экв./г			Общая кислотность, мг-экв./г	Кислород в группах, % на daf	
	–COOH	–OH	>C=O		$O_{\text{акт}}$	$O_{\text{неакт}}$
1Бкарб	< 0,01	0,04	1,30	0,04	1,23	3,67
1Бкарб ок	0,61	0,43	1,97	1,04	4,78	7,52
2Бкарб	< 0,01	0,08	1,30	0,08	1,30	< 0,01
2Бкарб ок	0,35	0,81	1,96	1,16	4,17	4,13
3Бкарб	< 0,01	0,07	1,37	0,07	1,35	0,85
3Бкарб ок	0,61	0,83	2,31	1,44	5,39	6,51

имеют подобный вид (Рис. 1, а), и в них присутствуют следующие частотные области поглощения кислородсодержащих групп: –ОН-гидроксильных (широкая полоса при 3200–3600 см^{-1}), С=О-групп карбоновых кислот в области 1700–1750 см^{-1} и С–О в эфирных, фенольных, карбоксильных группах (группа полос при 1000–1200 см^{-1}). В структуре сорбционных материалов также присутствуют алкильные –CH₂- и –CH₃-группы, которые регистрируются в характерной области 2800–3000, 1440 и 1380 см^{-1} . В области 1540–1590 см^{-1} имеется полоса поглощения, которая соответствует валентным колебаниям С=С-связей полиароматических систем, типичных для углеродных материалов.

Для всех окисленных образцов карбонизатов характерно увеличение интенсивности полос, отвечающих поглощению кислородсодержащих групп (Рис. 1, б). Наиболее значимо фиксируется увеличение поглощения С=О-групп карбоновых кислот в области 1700–1750 см^{-1} , С–О-эфирных групп в области 1100–1260 см^{-1} . При этом увеличивается поглощение при 1365 см^{-1} , что

может быть вызвано колебаниями в группе –NO₂ [22, 23]. Следует также отметить снижение во всех образцах интенсивности полос поглощения алифатических соединений в области 2800–3000 см^{-1} .

Таким образом, идентифицированные ИК-спектроскопией кислородсодержащие функциональные группы, вероятно, образуются вследствие: окисления алкановых фрагментов, которое снижает содержание –CH₃- и –CH₂-групп (полосы при 2960–2860 см^{-1}) и увеличивает концентрацию кетонов и карбоксилов (1725 см^{-1}); оксидеструкции полиаренов через стадии образования фенолов, хинонов, расщепления кольца и окисления до –COOH-групп; нитрования с образованием –NO₂- групп (1540 и 1385 см^{-1}). Хорошо известный в литературе факт окисляющего и нитрирующего действия азотной кислоты находится в соответствии с полученными результатами.

Текстурные характеристики исходных и окисленных карбонизатов азотной кислотой, рассчитанные на основании математической

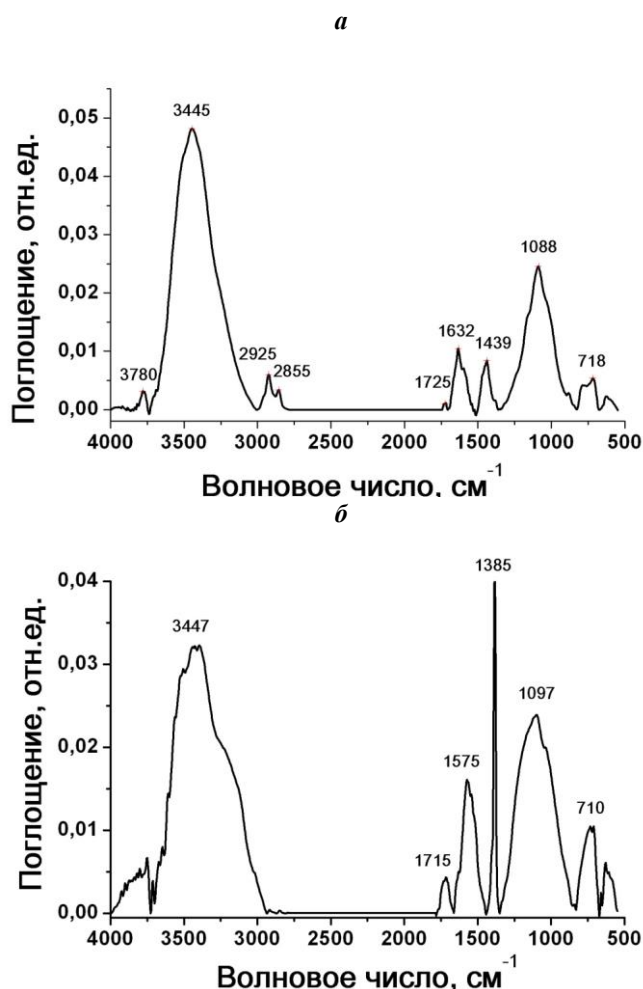


Рис. 1. ИК- спектры образца карбонизата 1Бкарб:

а – исходного; б – окисленного азотной кислотой

Fig. 1. IR spectra of a 1Bcarb carbonysate sample:

а – initial; б – oxidized with nitric acid

обработки экспериментальных изотерм адсорбции–десорбции азота, представлены в Таблице 3. Анализ приведенных результатов показывает, что из исходных карбонизатов образец 1Бкарб обладает наименьшим значением удельной поверхности ($260 \text{ м}^2/\text{г}$) и является преимущественно микропористым (доля мезопор не превышает 20,2%). При этом надо отметить, что его удельная поверхность максимальна относительно карбонизатов, полученных из каменных углей различных стадий метаморфизма [24]. В образцах 2Бкарб и 3Бкарб при высокотемпературном пиролизе помимо развития микропор происходит дополнительное формирование мезопор, вследствие чего увеличивается общий объем пор и растет величина удельной поверхности.

После окислительной модификации наблюдается увеличение всех текстурных характеристик исследованных образцов. Установлено, что величина удельной поверхности ($a_s(BET)$, $\text{м}^2/\text{г}$) для образца 1Бкарб возрастает в 1,3 раза; 2Бкарб – в 1,5; 3Бкарб – в 1,7 раз. Общий объем пор в окисленных образцах увеличился за счет роста объемов микро- и

мезопор. Однако можно отметить, что в процессе окисления азотной кислотой у микропористого образца 1Бкарб незначительно выросла доля мезопор, а для более мезопористых образцов 2Бкарб и 3Бкарб она уменьшилась. При этом в данных образцах наблюдается уменьшение величины среднего диаметра пор ($D_{pores, \text{нм}}$). Все эти изменения являются следствием разрушения структуры матрицы карбонизатов при их низкотемпературной обработке азотной кислотой.

Известно, что одной из определяющих стадий взаимодействия катионов металлов с активными углями является ионный обмен и комплексообразование с поверхностными кислородсодержащими функциональными группами [25–27].

Результаты адсорбции катионов меди и свинца из водных растворов исследованными образцами карбонизатов приведены в Таблице 4. Видно, что сорбционная активность модифицированных азотной кислотой карбонизатов превосходит таковую относительно исходных образцов. При этом для окисленных карбонизатов сорбционная

Таблица 3. Текстуальные характеристики исходных и обработанных азотной кислотой карбонизатов
Table 3. Textural characteristics of the initial carbonizates and those treated with nitric acid

Код образца	$a_s(BET), \text{м}^2/\text{г}$	$V_\Sigma, \text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{микро}}, \text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{мезо}}, \text{см}^3/\text{г}$	$D_{pores, \text{нм}}$	$V_{\text{мезо}}/V_\Sigma$
1Бкарб	260	0,104	0,083	0,021	1,61	20,2
1Бкарб ок	340	0,145	0,110	0,033	1,71	22,8
2Бкарб	310	0,162	0,082	0,085	2,11	52,5
2Бкарб ок	470	0,235	0,129	0,109	2,00	46,4
3Бкарб	290	0,154	0,071	0,078	2,14	50,6
3Бкарб ок	500	0,248	0,141	0,104	1,97	41,9

Таблица 4. Сорбция катионов меди и свинца из водных растворов исходными и обработанными азотной кислотой карбонизатами

Table 4. Sorption of copper and lead cations from aqueous solutions with initial carbonizates and treated with nitric acid

Код образца	C ₀ , ммоль/л	C _p , ммоль/л	V,л	m,г	A,		X,%
					ммоль/г	мг/г	
Сорбция катионов меди							
1Бкарб	5	4,67	0,05	0,50	0,033	2,11	6,6
1Бкарб ок	5	4,61	0,05	0,50	0,039	2,50	11,2
2Бкарб	5	4,44	0,05	0,50	0,056	4,49	11,2
2Бкарб ок	5	4,40	0,05	0,50	0,060	3,80	12,0
3Бкарб	5	4,22	0,05	0,50	0,078	4,97	15,6
3Бкарб ок	5	3,84	0,05	0,50	0,116	7,39	23,2
Сорбция катионов свинца							
1Бкарб	5	4,59	0,05	0,50	0,041	8,47	8,2
1Бкарб ок	5	4,47	0,05	0,50	0,053	11,1	10,6
2Бкарб	5	4,47	0,05	0,50	0,053	10,92	10,6
2Бкарб ок	5	4,03	0,05	0,50	0,097	20,10	19,4
3Бкарб	5	4,39	0,05	0,50	0,061	12,53	12,2
3Бкарб ок	5	3,81	0,05	0,50	0,119	24,70	23,8

активность по отношению к катионам свинца выше, чем к катионам меди, что характерно для процессов, протекающих преимущественно за счет ионного обмена. Максимальной сорбционной активностью обладает образец ЗБкарб ок, характеризующийся наибольшими величинами удельной поверхности и кислородсодержащих функциональных групп (Таблица 2 и 3). Степень извлечения катионов свинца данным образцом увеличилась практически в 2 раза.

Выводы

Проведена низкотемпературная обработка разбавленной азотной кислотой трех образцов карбонизатов, полученных на основе бурого угля. Результаты химических и физико-химических методов анализа показано, что окислительная модификация карбонизатов приводит к снижению их зольности, увеличению атомного отношения О/С и количества различных форм кислородсодержащих функциональных групп на поверхности, а также к росту удельной поверхности и общего объема пор. Показано, что сорбционная способность модифицированных карбонизатов зависит от величины удельной поверхности и степени их окисленности. Установлено, что для образца карбонизата с наибольшими величинами удельной поверхности и количеством кислородсодержащих функциональных групп сорбционная емкость по отношению к ионам Pb^{2+} и Cu^{2+} увеличилась. Следовательно, использованный метод окислительной обработки может использоваться как для модификации структуры углерода (пористости и удельной площади поверхности), так и для достаточно эффективного введения поверхностных функциональных групп для удаления металлических примесей.

Работа выполнена в рамках гос. задания ИУХМ ФИЦ УУХ СО РАН (проект 1023032300042-4-1.4.3) с использованием оборудования ЦКП ФИЦ УУХ СО РАН. Авторы выражают благодарность В. Ю. Малышевой за выполнение ИК-спектрального и элементного анализов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мухин В. М., Тарасов А. В., Клушин В. Н. Активные угли России. М. : Металлургия, 2000. 352 с.
2. Самонин В. В., Спиридонова Е. А., Зотов А. С. [и др.] Химическое строение, пористая структура и сорбционные свойства адсорбентов из органических техногенных субстратов // Журнал общей химии. 2021. Т. 91. № 8. С. 1284–1308. DOI: 10.31857/S0044460X21080175.
3. Sagar S., Kandulna N. Dey S. An introspection of modern adsorption technique for efficient scavenging of pollutants from water // Journal of the Iranian Chemical Society. 2025. Vol. 22. Pp. 1805–1824. DOI: 10.1007/s13738-025-03272-2.
4. Скорик Н. А., Харламова Т. С., Вострецова Е. Н., Дюкарев Н. Н. Физико-химические и адсорбционные свойства некоторых углеродных материалов в водных растворах // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2022. Т. 58. № 3. С. 252–261. DOI: 10.31857/S0044185622030214.
5. Линников О. Д., Родина И. В., Сунцов А. Ю. Сорбционные свойства активированного угля БАУ-А по отношению к ионам никеля // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2022. Т. 58. № 5. С. 473–479. DOI: 10.31857/S004418562205014X.
6. Кулайшин С. А., Веденяпина М. Д., Курмышева А. Ю. Влияние характеристик поверхности активированных углей на процесс адсорбции некоторых гербицидов (обзор) // Химия твердого топлива. 2022. №3. С. 30–47. DOI: 10.31857/S0023117722030045.
7. Вольфович Ю. М. Влияние поверхностных групп на свойства дисперсных систем // Успехи химии. 2023. Т. 92. № 6. С. 1–19. DOI: 10.59761/RCR5080.
8. Коновалов П. Н., Коновалов Н. П. Нетрадиционные технологии и новые виды сырья для получения углеродных сорбентов // Химия твердого топлива. 2022. № 6. С. 30–34. DOI: 10.31857/S0023117722060056.
9. Богданова Ю. Г., Должикова В. Д. Модифицирование как способ регулирования энергетических характеристик и функционализации поверхностей твердых тел // Коллоидный журнал. 2024. Т. 86. № 5. С. 519–532. DOI: 10.31857/S0023291224050019.
10. 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.
11. Rivera-Utrilla J., Sanchez-Polo M., Gomez-Serrano V. [et al.] Activated carbon modifications to enhance its water treatment applications. An overview // Journal of Hazardous Materials. 2011. Vol. 187. Pp. 1–23. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2011.01.033.
12. Онисифору П., Мамедова Ч. Б., Касаткин Е. М. [и др.] Изучение процесса адсорбции паров этанола активированным углем БАУ-А, модифицированного ультразвуком // Успехи химии и химической технологии. 2020. Т. XXXIV. № 6. С. 63–65.
13. Исобаев М. Д., Давлатназарова М. Д., Мингбоев Ш. А. Кислотная деминерализация и активация угольных сорбентов // Химия твердого топлива. 2019. № 3. С. 48–50. DOI: 10.1134/S0023117719030058.
14. Wolak E., Orzechowska-Zięba A. Change of the surface and structure of activated carbon as a result

of HNO₃ modification // Adsorption. 2024. V. 30. Pp. 121–128. DOI: 10.1007/s10450-023-00401-2.

15. Kang Yu-J., Jo H.-K., Jang M.-H. [et al.] Acid treatment enhances performance of beads activated carbon for formaldehyde removal // Carbon Letters. 2023. Vol. 33. Pp. 397–408. DOI: 10.1007/s42823-022-00428-5.

16. Никитин А. П., Дудникова Ю. Н., Михайлова Е. С., Исмагилов З. Р. Сравнительные рамановские спектральные характеристики углей Кузбасса ряда метаморфизма и полученных из них сорбентов // Кокс и химия. 2019. № 9. С. 2–7.

17. Фенелонов В. Б. Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов. Новосибирск : Изд-во СО РАН, 2002. 414 с.

18. Пешнев Б. В., Нгуен В. Х., Гаврилова Н. Н. [и др.] Влияние поверхности углеродного материала на порообразование при его окислении // Химия твердого топлива. 2022. № 1. С. 43–48. DOI: 10.31857/S0023117722010066.

19. Зыков И. Ю., Федорова Н. И. Сорбция ионов серебра из водных растворов сорбентами на основе карбонизатов бурого угля // Кокс и химия. 2024. № 8. С. 14–18. DOI: 10.52351/00232815_2024_8_14.

20. Преч Э., Бюльманн Ф., Аффольтер К. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных. М. : Мир, «БИНОМ. Лаборатория знаний», 2006. 438 с.

21. Купцов А. Х., Жижин Г. Н. Фурье–КР и Фурье–ИК спектры полимеров. М. : Техносфера, 2013. 696 с.

22. Li K., Jiang Y., Wang X. [et al.] Effect of nitric

acid modification on the lead (II) adsorption of mesoporous biochars with different mesopore size distributions // Clean technologies and e.nvironmental policy. 2016. Vol. 18. Pp. 797–805. DOI: 10.1007/s10098-015-1056-0.

23. Dwivedi C., Manjare S., Rajan K., Singh M. Elucidating the effects of surface and internal oxidation on material properties of carbon black // Surfaces and Interfaces. 2023. Vol. 42. Art. 103324. DOI: 10.1016/j.surfin.2023.103324.

24. Зыков И. Ю., Звекон А. А., Дудникова Ю. Н. [и др.] Текстуальные характеристики углеродных сорбентов из каменных углей различных стадий метаморфизма // Вестник Кузбасского государственного технического университета. 2019. № 4. С. 64–69. DOI: 10.26730/1999-4125-2019-4-64-69.

25. Дударев В. И., Филатова Е. Г. Физико-химическое исследование адсорбции ионов меди(II) углеродными сорбентами // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2024. Т. 60. № 2. С. 136–142. DOI: 10.31857/S0044185624020036.

26. Жеребцов С. И., Малышенко Н. В., Брюховецкая Л. В. [и др.] Сорбция катионов меди из водных растворов бурыми углями и гуминовыми кислотами // Химия твердого топлива. 2015. № 5. С. 30–39.

27. Bian Y., Bian Z., Zhang J. [et al.] Adsorption of cadmium ions from aqueous solutions by activated carbon with oxygen-containing functional groups // Chinese Journal of Chemical Engineering. 2015. Vol. 23. Pp. 1705–1711. DOI: 10.1016/j.cjche.2015.08.031.

© 2026 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@fciuh.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, ведущий 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

PHYSICO-CHEMICAL AND SORPTION PROPERTIES OXIDIZED BROWN COAL CARBONYSATES

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:

10 March 2026

Accepted for publication:

15 June 2026

Accepted:

01 July 2026

Keywords: brown coal,
carbonisates, oxidative
modification, surface functional
groups, specific surface area,
adsorption

Abstract.

Purification of natural and wastewater from harmful impurities, including heavy metals, is quite effectively carried out through sorption technologies that use various activated carbons. The effectiveness of the sorption materials used depends on the porous structure and the presence of various functional groups on their surface. The modification of carbon sorbents is solved by purposefully affecting their surface properties to form various sorption centers, change the bulk properties of materials and the chemical properties of the surface. Therefore, the development of various technological approaches to the synthesis and modification of carbon sorbents is an urgent task. The purpose of the study was to study the effect of oxidative modification of lignite carbonates by nitric acid on changes in their physico-chemical and sorption properties. Brown coal from the Bereзовsky mine (Krasnoyarsk Territory, Russian Federation) was used as a coal raw material. Carbonation of coal raw materials (particle size 1-3 mm) was carried out by the box coking method in a muffle furnace with a temperature range from 800 °C to 1000 °C. The oxidative modification of carbonisates was carried out with dilute nitric acid (acid: water ratio = 1:1) by boiling for 3 hours. The results of chemical and physico-chemical analysis methods have shown that the oxidative modification of carbonisates leads to a decrease in their ash content, an increase in the atomic O/C ratio and the number of various forms of oxygen-containing functional groups on the surface, and also leads to an increase in all textural characteristics (specific surface area and total pore volume). It was found that the specific surface area of the samples increases by an average of 1.5 times. It has been shown that carbonisates modified with nitric acid exhibit greater sorption activity with respect to copper and lead cations. The sample with the highest specific surface area and the content of oxygen-containing functional groups has the maximum sorption activity. The degree of extraction of lead cations by this sample increased almost 2 times.

For citation: Fedorova N.I., Zykov I.Yu., Tsvetkov V.E. Physico-chemical and sorption properties oxidized brown coal carbonisates. *Vestnik Kuzbasskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*=Bulletin of the Kuzbass State Technical University. 2026; 3(175):79-88. (In Russ., abstract in Eng.). DOI: 10.26730/1999-4125-2026-3-79-88, EDN: QZFSEU

REFERENCES

1. Muhin V.M., Tarasov A.V., Klushin V.N. Aktivnye ugli Rossii. M.: Metallurgiya; 2000. 352 s.
2. Samonin V.V., Spiridonova E. A., Zotov A. S. [i dr.] Himicheskoe stroenie, poristaja struktura i sorbcionnye svoystva adsorbentov iz organicheskikh tehnogennykh substratov. *Zhurnal obshhej himii*. 2021; 91(8):1284-1308. DOI: 10.31857/S0044460X21080175.
3. Sagar S., Kandulna N., Dey S. An introspection of modern adsorption technique for efficient scavenging of pollutants from water. *Journal of the Iranian Chemical Society*. 2025; 22:1805-1824. DOI: 10.1007/s13738-025-03272-2.
4. Skorik N.A., Harlamova T.S., Vostrecova E.N., Djukarev N.N. Fiziko-himicheskie i adsorbcionnye svoystva nekotorykh uglirodnykh materialov v vodnykh

растворах. *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2022; 58(3):252-261. DOI: 10.31857/S0044185622030214.

5. Linnikov O.D., Rodina I.V., Suncov A.Ju. Sorbcionnye svojstva aktivirovannogo uglja BAU-A po otnosheniju k ionam nikelja. *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2022; 58(5):473-479. DOI: 10.31857/S004418562205014X.

6. Kulajshin S.A., Vedenjapina M.D., Kurmysheva A.Ju. Vlijanie harakteristik poverhnosti aktivirovannyh uglej na process adsorbicii nekotoryh gerbicidov (obzor). *Himija tverdogo topliva*. 2022; 3:30-47. DOI: 10.31857/S0023117722030045.

7. Vol'fkovich Ju.M. Vlijanie poverhnostnyh grupp na svojstva dispersnyh system. *Uspehi himii*. 2023; 92:6:1-19. DOI: 10.59761/RCR5080.

8. Konovalov P.N., Konovalov N.P. Netradicionnye tehnologii i novye vidy syr'ja dlja poluchenija uglerodnyh sorbentov. *Himija tverdogo topliva*. 2022; 6:30-34. DOI: 10.31857/S0023117722060056.

9. Bogdanova Ju.G., Dolzhikova V.D. Modificirovanie kak sposob regulirovanija jenergeticheskikh harakteristik i funkcionalizacii poverhnostej tverdyh tel. *Kolloidnyj zhurnal*. 2024; 86(5):519-532. DOI: 10.31857/S0023291224050019.

10. Stavickaja S.S., Sych N.V. Vlijanie nekotoryh modifizirujushchih dobavok na strukturnye, sorbcionnye i kataliticheskie svojstva aktivnyh uglej. *Zhurnal prikladnoj himii*. 2010; 83(11):1761-1769.

11. Rivera-Utrilla J., Sanchez-Polo M., Gomez-Serrano V. [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.

12. Onisiforu P., Mamedova Ch.B., Kasatkin E.M. [i dr.] Izuchenie processa adsorbicii parov jetanola aktivirovannym uglom BAU-A, modificirovannogo ul'trazvukom. *Uspehi himii i himicheskoj tehnologii*. 2020; XXXIV(6):63-65.

13. Isobaev, M.D., Davlatnazarova M.D., Mingboev Sh.A. Kislota demineralizacija i aktivacija ugol'nyh sorbentov. *Himija tverdogo topliva*. 2019; 3:48-50. DOI: 10.1134/S0023117719030058.

14. Wolak E., Orzechowska-Zięba A. Change of the surface and structure of activated carbon as a result of HNO₃ modification. *Adsorption*. 2024; 30:121-128. DOI: 10.1007/s10450-023-00401-2.

15. Kang Yu-J., Jo H.-K., Jang M.-H. [et al.] Acid treatment enhances performance of beads activated carbon for formaldehyde removal. *Carbon Letters*. 2023; 33:397-408. DOI: 10.1007/s42823-022-00428-5.

16. Nikitin A.P., Dudnikova Ju.N., Mihajlova E.S., Ismagilov Z.R. Sravnitel'nye ramanovskie spektral'nye

harakteristiki uglej Kuzbassa rjada metamorfizma i poluchennyh iz nih sorbentov. *Koks i himija*. 2019; 9:2-7.

17. Felonov V.B. Vvedenie v fizicheskiju himiju formirovanija supramolekul'noj struktury adsorbentov i katalizatorov. Novosibirsk: Izd-vo SO RAN; 2002. 414 s.

18. Peshnev B.V., Nguen V.H., Gavrilova N.N. [i dr.] Vlijanie poverhnosti uglerodnogo materiala na poroobrazovanie pri ego oksigenii. *Himija tverdogo topliva*. 2022; 1:43-48. DOI: 10.31857/S0023117722010066.

19. Zykov I.Ju., Fedorova N.I. Sorbcija ionov serebra iz vodnyh rastvorov sorbentami na osnove karbonizatov burogo uglja. *Koks i himija*. 2024; 8:14-18. DOI: 10.52351/00232815_2024_8_14.

20. Prech Je., Bjul'mann F., Affol'ter K. Opredelenie stroenija organicheskikh soedinenij. Tablicy spektral'nyh dannyh. M.: Mir; BINOM «Laboratorija znaniy»; 2006. 438 s.

21. Kupcov A.H., Zhizhin G.N. Fur'e-KR i Fur'e-IK spektry polimerov. M.: Tehnosfera; 2013. 696 s.

22. Li K., Jiang Y., Wang X. [et al.] Effect of nitric acid modification on the lead (II) adsorption of mesoporous biochars with different mesopore size distributions. *Clean technologies and environmental policy*. 2016; 18:797-805. DOI: 10.1007/s10098-015-1056-0.

23. Dwivedi C., Manjare S., Rajan K., Singh M. Elucidating the effects of surface and internal oxidation on material properties of carbon black. *Surfaces and Interfaces*. 2023; 42. Art. 103324. DOI: 10.1016/j.surfin.2023.103324.

24. Zykov I.Ju., Zvekov A.A., Dudnikova Ju.N. [i dr.] Teksturnye harakteristiki uglerodnyh sorbentov iz kamennyh uglej razlichnyh stadij metamorfizma. *Vestnik Kuzbasskogo gosudarstvennogo tehničeskogo universiteta*. 2019; 4:64-69. DOI: 10.26730/1999-4125-2019-4-64-69.

25. Dudarev V.I., Filatova E.G. Fiziko-himicheskoe issledovanie adsorbicii ionov medi(II) uglerodnymi sorbentami. *Fizikochemija poverhnosti i zashhita materialov*. 2024; 60(2):136-142. DOI: 10.31857/S0044185624020036.

26. Zherebcov S.I., Malysenko N.V., Brjuhoveckaja L.V. [i dr.] Sorbcija kationov medi iz vodnyh rastvorov buryimi ugljami i guminovymi kislotami. *Himija tverdogo topliva*. 2015; 5:30-39.

27. Bian Y., Bian Z., Zhang J. [et al.] Adsorption of cadmium ions from aqueous solutions by activated carbon with oxygen-containing functional groups. *Chinese Journal of Chemical Engineering*. 2015; 23:1705-1711. DOI: 10.1016/j.cjche.2015.08.031.

© 2026 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, Leading Engineer, Federal Research Center for 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.

