

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

<https://doi.org/10.32014/2020.2518-1491.50>

Volume 3, Number 441 (2020), 104 – 109

UDC 544.7

MRNTI 31.15.35

N.A. Bektenov¹, N.C. Murzakassymova², M.A. Gavrilenko³, A.N. Nurlybayeva²

¹Abay Kazakh National Pedagogical University, Almaty, Kazakhstan;

²M.Kh. Dulaty Taraz State University, Taraz, Kazakhstan;

³Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia.

E-mail: bekten_1954@mail.ru; naz1282@mail.ru; dce@mail.ru; rustem_ergali@mail.ru

PRODUCTION OF SULFOCATIONITE BY MODIFICATION OF NATURAL COAL WITH CONCENTRATED SULFURIC ACID

Abstract. Monitoring the content of rare metals in environmental objects at the level of their maximum permissible concentrations is an important environmental task. The widely used physicochemical methods do not always provide a direct solution to this problem because of the influence of the matrix composition of the sample on the results of the determinations, as well as low concentrations of the determined elements. This article proposes a new modified sulfonated charcoal based on coal from the Shubarkul deposit for sorption of rare metal ions from water bodies. Concentrated sulfuric acid (H₂SO₄) is used as a modifier. The synthesis of new highly permeable cross-linked, sulfonated cation exchangers and their composition, structure by chemical and physical methods was investigated. The static exchange capacity (SEC) of sulfonated coal was calculated. The article shows an increase in SEC from the concentration used in the modification of H₂SO₄. During the synthesis, the static exchange capacity of sulfonated coal increases at 240 min. heating up. The temperature stability of sulfonated coal is higher to (100-120 °) C. Sulfonated coal refers to medium acid cation exchangers, which work effectively at pH 2-14. The resulting sorption materials are recommended for use in treatment plants for the removal of rare metal ions.

Key words: natural coal, modified coal, sorption, rare metal ion, sulfonated coal, water purification.

Introduction. The extraction of rare metals is possible from ash and slag dumps of energy enterprises. In the scientific works of Krasnov, O.S. and Salikhova V.A. It is noted that the processing of ash and slag waste in industrial production can produce from one to several tens of tons of rare metals per year. Thus, the associated beneficial components in the processing of coal can be considered a promising mineral resource base for a number of rare metals [1]. The global problem of effective and cheap treatment of wastewater and drinking water from rare metal ions is of great importance. Common methods of water purification are various sorption options based on the absorption of harmful substances by various sorbents [2-6,7]. The ion-exchange method using natural and synthetic ion-exchange materials, which makes it possible to extract these metals from wastewater, attracts much attention [8, 9]. Most sorbents that have not been used yet are very expensive and have a limited exposure with a relatively narrow range of effects. The method of manufacturing these sorbents is complex and takes more time [10,11]. In this regard, a promising direction is the creation of new effective types of sulfocationionites from cheap local raw materials of fossil coals [12,13]. The large-scale use of sorbents based on carbon raw materials for the sorption of rare and rare-earth metal ions requires the targeted modification of cheap types of organic raw materials: fossil solid fuels, natural and industrial organic waste [14].

New sulfocationionite was obtained by chemical modification of coal from the Tengiz field with concentrated sulfuric acid [15]. The sorption and kinetic properties of V²⁺, Mo²⁺, and W²⁺ ions were studied. Sulfonation of brown coals and modification of sulfonated coal, which can be used for chemical treatment of water, are proposed. For example, there is a known method for producing sulfonated coal, in which coal grits are treated with oleum in solfatar at a temperature of 110-140 ° C [16]. Several

technologies for coal sulfonation are also available for chemical treatment of water [17-20]. The method of acid activation is most effective for the preparation of sorbents from this natural material.

This article describes sulfonated coal as a simple way to purify rare metal ions from drinking and wastewater. The method is based on the modification by sulfuric acid of a carbon carrier, which is coal from the Shubarkul basin deposit, as a cheap local carbon sorbent. The presence on the altered carbon surface of sulfo groups will enhance the selectivity of the extraction of rare metal ions.

Experimental part. Coal Sulphonation. Heat treatment of coal of the Shubarkul deposit was carried out at a temperature of 110 ° C for 2 hours in an oven until the moisture content was not more than 1%. After heat treatment, the coal was treated with concentrated 96% sulfuric acid, with different ratios of solid and liquid phases (Table 1.).

Table 1 - Conditions for sulfonation of coal

№	Mass ratio, Coal: H ₂ SO ₄	T °C	t, min
1	1:3	60	30
2	1:2,5		
3	1:2	180	6
4	1:1.5		
5	1:1		
6	1:0.5		

After coal modification, a loose black product was formed, which was washed in a 5% NaOH solution in order to remove unreacted substances.

Results and its discussion. According to laboratory results, the static exchange capacity (SEC) was calculated according to the method [21]. In figure 1. shows an increase in SEC from the concentration used in the modification of H₂SO₄. An increase in acid concentration above 2.5 mol does not affect a further increase in SEC. With an increase in temperature to 120 ° C, SEC is the highest (Fig.2.), With a further increase in temperature its value decreases. During synthesis, a heating time of up to 240 min (Fig. 3.) Increases the SEC of sulfonated coal.

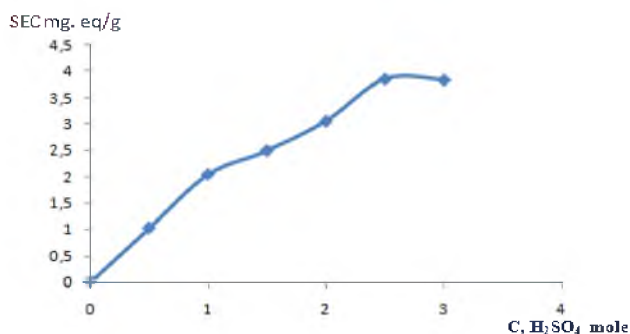


Figure 1 - Dependence of static exchange capacity of sulfonated coal on the concentration of sulfonating agent

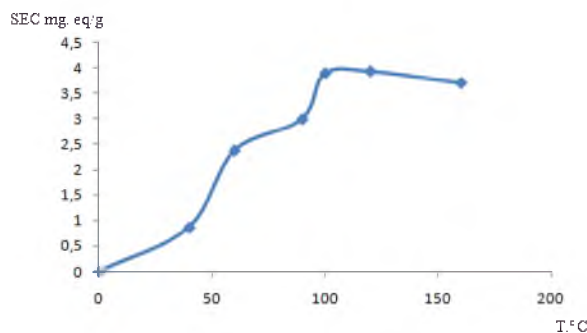


Figure 2 - Dependence of static exchange capacity of coal-based sulfonation on the temperature of heating

The temperature stability of sulfonated coal is higher up to (100–120) ° C. Moreover, as a rule, the H form of ion exchangers is less stable than salt form.

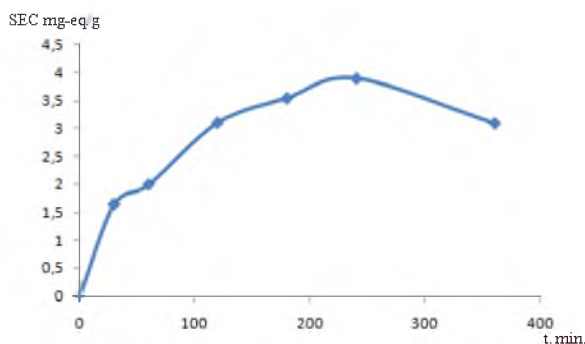


Figure 3 - Dependence of the static exchange capacity of sulfonated coal on heating time

Static exchange capacity – the number of milliequivalents of an ion absorbed over a given time of 1 g of dry ion exchange. As can be seen from figure 4, sulfocationite absorbs 3.90 mg-eq/g in 240 minutes.

Sulfonated coal refers to medium acid cation exchangers, which work effectively at pH 2-14.

Conclusion. In this study, a new modified sorbent is available that is effective with sorption capacity for rare metal ions based on sulfonated Shubarkul coal. The article shows an increase in SEC from the concentration used in the modification of H₂SO₄. During the synthesis, the SEC of sulfonated coal increases at 240 min. heating up. The temperature stability of sulfonated coal is higher to (100-120°) C. Sulfonated coal refers to medium acid cation exchangers, which work effectively at pH 2-14. The resulting sorption materials are recommended for use in treatment plants for the removal of rare metal ions.

**Н.Ә. Бектенов¹, Н.С. Мурзакасымова²,
М.А. Ғавриленко³, А.Н. Нұрлыбаева²**

¹ Абай атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан;

²М.Х. Дулати атындағы Тараз мемлекеттік университеті, Тараз, Қазақстан;

³Томск политехникалық университеті, Томск, Ресей

ТАБИҒИ КӨМІРДІ КОНЦЕНТРЛІ КҮКІРТ ҚЫШҚЫЛЫМЕН МОДИФИКАЦИЯЛАУ АРҚЫЛЫ СУЛЬФОКАТИОНИТ АЛУ

Аннотация. Қоршаған орта нысандарындағы сирек кездесетін металдардың мүмкіндігі шектеулі концентрациясының деңгейін бақылау экологиялық маңызды мәселелердің бірі саналады. Сынаққа алынған заттың матрицалық құрамы нәтижеге әсер ететіндігінен және анықталатын элементтердің концентрациясы төмен болғандықтан кеңінен қолданылатын физико-химиялық әдістер көбінесе мәселенің түрлі шешімін айқындай алмайды. Бұл мақалада су нысандарынан сирек кездесетін металл иондарын сорып алу үшін Шұбаркөл кен орнындағы көмірге негізделген жаңа модифицирленген көмір ұсынылады. Модификатор ретінде концентрацияланған күкірт қышқылы (H₂SO₄) қолданылады. Өткізгіш жаңа, сульфатталған катион алмастырғыштардың синтезі және олардың құрамы, құрылымы химиялық және физикалық әдістермен зерттелді. Шұбаркөл кен орнының көмірін термиялық өңдеу, ылғалдылығы 1%-дан асқанға дейін пеште 2 сағат 110°C температурада жүргізілді. Термиялық өңдеуден кейін көмір концентрацияланған 96% күкірт қышқылымен, қатты және сұйық фазалардың түрлі қатынасы негізінде өңделді. Көмірді модификациялаудан кейін борпылдақ қара өнім пайда болды, модифицирленген көмірден реакцияланбаған заттарды кетіру үшін 5% NaOH ерітіндісімен жуылды. Статикалық алмасу сыйымдылығы – берілген уақыт ішінде 1 г құрғақ ион алмастырғышқа сіңген ионның саны. Сульфатталған көмірдің статикалық алмасу сыйымдылығы есептелді. Мақалада H₂SO₄ модификациясында қолданылатын концентрациядан статикалық алмасу сыйымдылығының жоғарылау деңгейі көрсетілген. Синтездеу кезінде сульфатталған көмірдің статикалық мөлшері 240 мин. жоғарылайды. Сульфатталған көмірдің температуралық тұрақтылығы (100-120°C) жоғары. Сульфатталған көмір рН 2-14 аралығында тиімді жұмыс істейтін орташа қышқылдық катион алмастырғыштарға жатады.

Энергетикалық кәсіпорындардың күл мен қож (шлак) үйінділерінен сирек металдарды алуға болады. О.С. Краснов пен В.А. Салихованың ғылыми еңбектерінде көрсетілгендей, күл мен қож (шлак) қалдықтарын өнеркәсіптік өндірісте қайта өңдеу жылына бір тоннадан бірнеше ондаған тоннаға дейін сирек металдарды шығара алады. Сонымен, көмірді қайта өңдеуге байланысты пайдалы компоненттер бірқатар сирек кездесетін металдар үшін перспективті минералды-шикізат базасы деп санауға болады. Ағынды және ауыз суларды сирек кездесетін металл иондарынан тиімді және арзан тазартудың жаһандық мәселесі үлкен мәнге ие болып отыр. Суды тазартудың кең таралған әдістері – түрлі сорбенттермен зиянды заттарды сіңіруге негізделген түрлі сорбциялық нұсқалар. Табиғи және синтетикалық ион алмасу материалдарын қолданатын ион алмасу әдісі бұл металды ағынды сулардан алуға мүмкіндік береді. Әлі қолданылмаған сорбенттердің көпшілігі өте қымбат және шектеулі әсерге ие, олардың әсер ету тиімділігі өте аз. Бұл сорбенттерді өндіру әдісі күрделі және көп уақытты қажет етеді. Осыған байланысты арзан жергілікті қазбалы көмір шикізатынан сульфатокиониттердің жаңа тиімді түрлерін құру перспективалы бағыт болып саналады. Сирек және сирек кездесетін металл иондарын сорбциялау үшін көміртегі шикізатына негізделген сорбенттерді кеңінен қолдану органикалық шикізаттың арзан түрлерін мақсатты түрлендіруді талап етеді: қазбалы қатты отындар, табиғи және өнеркәсіптік органикалық қалдықтар. Суды химиялық тазартуда көмір сульфанизациясының бірнеше технологиялары да бар. Қышқылдандыру әдісі осы табиғи материалдан сорбенттерді дайындау үшін тиімді саналады. Бұл мақалада сульфатталған көмір сирек кездесетін металл иондарын ауызсу мен ағынды сулардан тазартудың қарапайым әдісі ретінде сипатталады. Бұл әдіс арзан жергілікті Шұбаркөл бассейнінен алынған көмірді күкірт қышқылымен модифицирлеуге негізделген. Өзгертілген көміртегі бетінде сульфотоптардың болуына байланысты сирек кездесетін металл иондарын сорып алу селективтілігін арттырады.

Түйін сөздер: табиғи көмір, модификацияланған көмір, сорбция, сирек кездесетін металл ионы, сульфатталған көмір, суды тазарту.

**Н.Ә. Бектенов¹, Н.С. Мурзакасымова²,
М.А. Гавриленко³, А.Н. Нұрлыбаева²**

¹ Казахский национальный педагогический университет им. Абая, Алматы, Казахстан;

² Таразский государственный университет им.М.Х. Дулати, Тараз, Казахстан;

³Томский политехнический университет, Томск, Россия

ПОЛУЧЕНИЕ СУЛЬФОКАТИОНИТА ПУТЕМ МОДИФИКАЦИИ ПРИРОДНОГО УГЛЯ КОНЦЕНТРИРОВАННОЙ СЕРНОЙ КИСЛОТОЙ

Аннотация. Контроль содержания редких металлов в объектах окружающей среды на уровне их предельно допустимых концентраций является важной экологической задачей. Широко используемые физико-химические методы не всегда обеспечивают прямое решение этой задачи из-за влияния матричного состава пробы на результаты определений, а также низких концентраций определяемых элементов. В данной статье предложен новый модифицированный сульфоуголь на основе угля Шубаркульского месторождения для сорбции ионов редких металлов из водных объектов. В качестве модификатора используется концентрированная серная кислота (H₂SO₄). Был исследован синтез новых высокопроницаемых сшитых, сульфосодержащих катионитов и их состав, структура химическими и физическими методами. Термическую обработку угля Шубаркульского месторождения проводили при температуре 110 °С в течение 2 часов в сушильном шкафу до тех пор, пока содержание влаги составило не более 1 %. После термообработки уголь обрабатывали концентрированной 96% серной кислотой при различном соотношении твердой и жидкой фазы. После модификации угля образовался рыхлый продукт черного цвета, который промывали в 5 % растворе NaOH с целью удаления не прореагировавших веществ. Статическая обменная емкость – количество миллиэквивалентов иона, поглощенное за определенное время 1 г сухого ионита. Рассчитывали статическую обменную емкость сульфоугля. В статье показано увеличение статической обменной емкости от концентрации использованной при модифицировании H₂SO₄. Во время синтеза увеличивается статическая обменная емкость сульфоугля при 240 мин. нагревании. Температурная устойчивость сульфоугля выше до (100-120°)С. Сульфоуголь относят к среднекислотным катионитам, которые эффективно работают при показателях pH 2-14.

Извлечение редких металлов возможно из золо-шлаковых отвалов энергетических предприятий. В научных работах Краснова О.С. и Салихова В.А. отмечается, что переработка золо-шлаковых отходов на промышленном производстве может дать от одного до нескольких десятков тонн редких металлов в год. Таким образом, попутные полезные компоненты при переработке углей можно считать перспективной минерально-сырьевой базой ряда редких металлов. Всемирная проблема эффективной и дешевой очистки сточных и питьевых вод от ионов редких металлов имеет большое значение. Распространенными методами

очистки воды являются различные варианты сорбции, основанные на поглощении вредных веществ различными сорбентами. Большое внимание привлекает ионообменный метод с использованием природных и синтетических ионообменных материалов, позволяющий извлекать эти металлы из сточных вод. Большинство сорбентов, которые до сих пор не использовались, очень дорогие и имеют ограниченную экспозицию с относительно узким диапазоном эффектов. Способ изготовления этих сорбентов сложен и занимает больше времени. В этой связи перспективным направлением является создание новых эффективных видов сульфокатионитов из дешевого местного сырья ископаемых углей. Крупномасштабное использование сорбентов на основе углеродного сырья в целях сорбции ионов редких и редкоземельных металлов требует целенаправленного модифицирования дешевых видов органического сырья: ископаемых твердых топлив, природных и техногенных органических отходов. Несколько технологий для сульфирования угля также доступно применяется для химической очистки воды. Способ кислотной активации является наиболее эффективным для приготовления сорбентов из данного природного материала. В настоящей статье описан сульфированный уголь как простой способ очистки питьевых и сточных вод от ионов редких металлов. Способ основан на модифицировании серной кислотой углеродного носителя, представляющего собой уголь из месторождения Шубаркульского бассейна, в качестве дешевого местного углеродного сорбента. Присутствие на измененной углеродной поверхности сульфогрупп позволит усилить селективность извлечения ионов редких металлов.

Ключевые слова: природный уголь, модифицированный уголь, сорбция, ион редкого металла, сульфированный уголь, очистка воды.

Information about authors:

Bektenov Nesiphan Abzhaparovich – Doctor of Chemical Sciences, Professor of Abay Kazakh National Pedagogical University, e-mail: bekten_1954@mail.ru <https://orcid.org/0000-0003-1427-4389>

Murzakassymova Nazgul Sattarkulovna – PhD student of 6D060600 – Chemistry of the department of «Chemistry and chemical technology», M.Kh. Dulaty Taraz State University, e-mail: naz1282@mail.ru <https://orcid.org/0000-0003-0329-6137>

Gavrilenko Mikhail Alekseevich – Doctor of Chemical Sciences, Professor Department of Chemical Engineering, Engineering School of Natural Resources, National Reserch Tomsk Polytechnic University, Russia. e-mail: dce@mail.ru <https://orcid.org/0000-0002-1111-0016>

Nurlybayeva Aisha Nurlybayevna – PhD doctor of chemical Sciences, associate Professor of M.Kh. Dulaty Taraz University, rustem_ergali@mail.ru <https://orcid.org/0000-0001-9904-9979>

REFERENCES

[1] Gelashvili D.B., Bezel V.S., Bezrukov M.E., Romanova E.B., Silkin A.A., Nizhny A.A. Novgorod. *Printsipy i metody ekologicheskoy toksikologii* [Principles and methods of environmental toxicology]. Nizhny Novgorod: Publishing House of Nizhny Novgorod State University. **2016**. - 702 – 745 p. (In Russian).

[2] LyudmilaPimneva, ElenaMalyschkina. Regularities of Sorption of Cations of Zinc and Copper by Natural Sorbent. *Procedia Engineering of Chemical sciences*, **2016**, vol. 165, pp. 853 - 859. DOI: [10.1016/j.proeng.2016.11.784](https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.11.784) ISSN: 1877-7058 (In Eng).

[3] Filatova E.G.. Overview of wastewater treatment technologies from heavy metal ions based on physicochemical processes. *Notes of univrsties. Applied chemistry and biotechnology*, **2015**, no. 2. vol. 13. (In Russian).

[4] Fengbo Zhou, Changgeng Li, Hongqiu Zhu, Yonggang Li. A novel method for simultaneous determination of zinc, nickel, cobalt and copper based on UV – vis spectrometry. *International Journal for Light and Electron Optics*. **2018**. vol. 182. pp. 58 - 64. <http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2019.117370> (In Eng).

[5] Castellanos M.K., Rodionov A.I., Rekunova R.P., Arbuzova L.A. Adsorption wastewater treatment from copper ions (+2). *Izvestiya YUGO – zapadnogo Gosudarstvennogo Universiteta. Seriya Fizika i Khimiya*. – **2012**, no. 2. pp. 163–166. (In Russian).

[6] N.O. Dzhakipbekova, L.S. Eshenko, A.N. Isayeva, E.O. Dzhakipbekov, A.B. Issa. (2019) Physcal – chemical and colloidal – mechanical methods of research of modified polymer reagents of the M-PAA series and their application for obtaining of ointment. News of national academy of sciences of the republic of Kazakhstan series chemistry and technology. Volume 2, Number 434 (2019), 44 – 49. ISSN 2224-5286. <https://doi.org/10.32014/2019.2518-1491.17> (In Russian).

[7] MagdalenaPtaszowska-Koniarz, JoannaGoscianska, RobertPietrzak. Synthesis of carbon xerogels modified with amine groups and copper for efficient adsorption of caffeine. *Chemical Engineering Journal*, - **2018**, vol. 345. pp. 13 - 21. (In Eng).

[8] Ratna Kumari Anantha, Sobha Kota. Bio-composites for the sorption of copper from aqueous solution: A comparative study. *Groundwater for Sustainable Development*. **2018**, vol. 7. pp. 265 - 276. (In Eng).

- [9] Khalid M. K., Agarwal V., Wilson B.P., Takaluoma E., Lundström M. Applicability of solid process residues as sorbents for the treatment of industrial wastewaters. *Journal of Cleaner Production*, **2019**, vol. 3 - 11. (In Eng).
- [10] Elisangela Heiderscheidt, Heini Postila, Tiina Leiviskä. Removal of metals from wastewaters by mineral and biomass - based sorbents applied in continuous - flow continuous stirred tank reactors followed by sedimentation - **2020**, vol. 700. (In Eng).
- [12] Kurt Louis B. Solis, Young - Hwan Kwon, Moon - Hyeon Kim, Ha - Rim An, Yongseok Hong. Metal organic framework UiO - 66 and activated carbon composite sorbent for the concurrent adsorption of cationic and anionic metals. *Journal Chemical Communications* - **2020**, V. 238. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124656> (In Eng).
- [13] Martin Keppert, Barbora Doušová, Pavel Reiterman, David Koloušek, Robert Černý. Application of heavy metals sorbent as reactive component in cementitious composites. *Journal of Cleaner Production*. **2018**, vol. 199, pp. 565–573. (In Eng).
- [14] Filip Ciesielczyk, Przemysław Bartczak, Lukasz Klapiszewski, Teofil Jesionowski. Treatment of model and galvanic waste solutions of copper(II) ions using a lignin/inorganic oxide hybrid as an effective sorbent. *Journal of Environmental Management*. **2017**, vol. 204 . pp. 150 - 159. (In Eng).
- [15] Ali Behbahani, Hosein Eghbali, Mehdi Ardjmand, Mufid M. M. Noufal, Omid Sayar. A novel bio-compatible sorbent based on carbon nanostructure modified by porphyrin for heavy metal separation from industrial wastewaters. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. - **2016**. vol. 4. pp. 398–404. (In Eng).
- [16] Stepanov S.G. Morozov A.B., Ivanov I.P., Sudakov I.G. *Sposoby polucheniya sul'fouglya* [Methods for producing sulfonated coal]. Patent RF, no. 2213693, **2003**. (In Russian).
- [17] Bondarenko M.V., Popov A.E. *Tekhnologiya polucheniya sul'fouglya* [The technology for producing sulfonated coal]. Patent RF, no. 2010000. **1994**. (In Russian).
- [18] Bahram Ebrahimi, Sirwan Mohammadiazar, Sana Ardalan. New modified carbon based solid phase extraction sorbent prepared from wild cherry stone as natural raw material for the pre-concentration and determination of trace amounts of copper in food samples. *Microchemical Journal*, **2019**. vol. 147, pp. 666 - 673. (In Eng).
- [19] Yergozhin E.E., Nikitina A.I., Bektenov N.A., Kabulova G.K. Sorption of non - ferrous metal ions by sulfocationites based on oil and products of its processing. *Non - ferrous metals*. **2010**. no. 11. pp. 39 - 43. (In Russian).
- [20] Kabushiki Kaysia Kobe Seiko Se. *Sposob proizvodstva modifitsirovannogo uglya i modifitsirovanny ugol'*. [Method for the production of modified coal and modified coal]. Patent RF, no 2 666 53526, **2018**. (In Russian).
- [21] GOST 20255.1 - 89. *Ionity. Metod opredeleniya staticheskoy obmemoy yemkosti* [State Standart 20255.1 - 89. Ion exchange resins. Method of determining static ion - exchange capacity]. Moscow. Standartinform Publ., **2002**. 4 p. (In Russian).