

АДСОРБЦИЯ АЛИЗАРИНОВОГО КРАСНОГО НА ТЕХНИЧЕСКОМ УГЛЕРОДЕ

© Л. Г. Пьянова, Н. В. Корниенко, А. В. Седанова, А. В. Лавренов

Центр новых химических технологий Института катализа СО РАН,
644040, г. Омск, ул. Нефтезаводская, д. 54
E-mail: medugli@rambler.ru

Поступила в Редакцию 13 декабря 2019 г.

После доработки 17 марта 2021 г.

Принята к публикации 17 марта 2021 г.

Исследованы адсорбционные свойства образцов технического углерода марок N115, N339, OMCARB S820 по отношению к ализариновому красному С, выбранному в качестве модификатора технического углерода, позволяющего повысить содержание кислородсодержащих групп на его поверхности. Изучены физико-химические свойства (текстурные характеристики, элементный состав, качественный состав кислородсодержащих групп) исходных образцов технического углерода. Установлено, что изотермы адсорбции ализаринового красного С на образцах технического углерода в области исследуемых концентраций при рН 2 описываются уравнением Генри, рассчитаны коэффициенты Генри. Установлено, что использование ализаринового красного С в качестве модификатора технического углерода позволяет повысить содержание кислородсодержащих групп на его поверхности. Данный подход можно применить для создания новых пигментов на основе технического углерода.

Ключевые слова: *технический углерод; ализариновый красный С; адсорбция; химическое модифицирование поверхности; полиоксибензол; физико-химические свойства*

DOI: 10.31857/S0044461821050078

Технический углерод — основной пигмент, применяемый для получения черных и серых атмосферостойких эмалей красок. Он представляет собой материал интенсивного черного цвета с высокой дисперсностью, способный поглощать световые лучи в видимой, инфракрасной и ультрафиолетовой областях. Полученные на основе технического углерода лакокрасочные материалы обладают повышенной термостойкостью, устойчивостью к воздействию света и многих химических соединений, отличаются высокой атмосферной стойкостью [1–3].

Разработка получения пигментированных лакокрасочных материалов на основе технического углерода является важной научно-технической и практической задачей. Это связано с тем, что производимый в России технический углерод предназначен преимущественно для производства пластмасс и резинотехнических изделий, но из-за низкого содержания на его поверхности кислородсодержащих групп не применяется в таких отраслях, как лакокрасочная, электротехническая промышленность, полиграфия и др. [4]. Существует несколько направлений по

созданию новых пигментов на основе технического углерода: окисление минеральными кислотами, окисление озоном, в том числе и проведение химического модифицирования технического углерода путем адсорбции на его поверхности кислородсодержащих соединений [5].

Цель работы — исследование адсорбции ализаринового красного С на техническом углероде разных марок. Ализариновый красный С выбран в качестве модификатора с высоким содержанием кислородных групп [6, 7].

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования были выбраны технический углерод марок N115, N339, OMCARB S820 (ООО «Омсктехуглерод»). Выбранные марки технического углерода широко применяются для производства пластмасс и резинотехнических изделий и ранее не рассматривались для целей создания пигментов на их основе. Модифицирование образцов технического углерода проводили полиоксибензо-

лом — ализариновым красным С (CAS 130-22-9, A5533-25G, Sigma-Aldrich, ч.д.а.).

Ализариновый красный С был выбран в качестве модификатора как наиболее доступный и нетоксичный полиоксibenзол. Его преимущества перед остальными полиоксibenзолами: высокая растворимость в воде; рН водных растворов, близкое по значению к рН водных суспензий выбранных марок технического углерода (рН 7–9); возможность определения концентрации спектрофотометрическим методом [6–8].

Проведено исследование текстурных характеристик образцов методом низкотемпературной адсорбции–десорбции азота при температуре -195.7°C на анализаторе Gemini 2380 (Micromeritics). Образцы предварительно выдерживали в вакууме при температуре 300 (исходный образец) и 100°C (модифицированный образец) в течение 6–8 ч. Температура термообработки модифицированных образцов выбрана с учетом температуры плавления модификатора. Удельную поверхность определяли методом Брунауэра–Эммета–Теллера ($S_{\text{ВЕТ}}$, расчет в области значений $P/P_0 = 0.05–0.30$). В области относительных давлений паров азота $P/P_0 = 0.005–0.96$ рассчитывали суммарный объем пор V_{Σ} при значении P/P_0 , равном 0.96. Объем мезопор $V_{\text{мезо}}$ определяли как разность: $V_{\Sigma} - V_{\text{микро}}$, где $V_{\text{микро}}$ — объем микропор (сравнительный t-метод).

Элементный CHNOS-анализ проводили на элементном анализаторе Vario EL Cube Elementar. Образцы автоматически подавались в зону сжигания с помощью автосамплера, оборудованного шарико-

вым краном. Содержание элементов определяли с использованием детектора по теплопроводности (катарометра). Параметры проведения анализа CHNOS: температура окислительной трубки — 1150°C , температура восстановительной трубки — 850°C , температура серной адсорбционной колонки во время адсорбции — 120°C , расход гелия — $230 \text{ мл}\cdot\text{мин}^{-1}$, расход кислорода — $35–38 \text{ мл}\cdot\text{мин}^{-1}$.

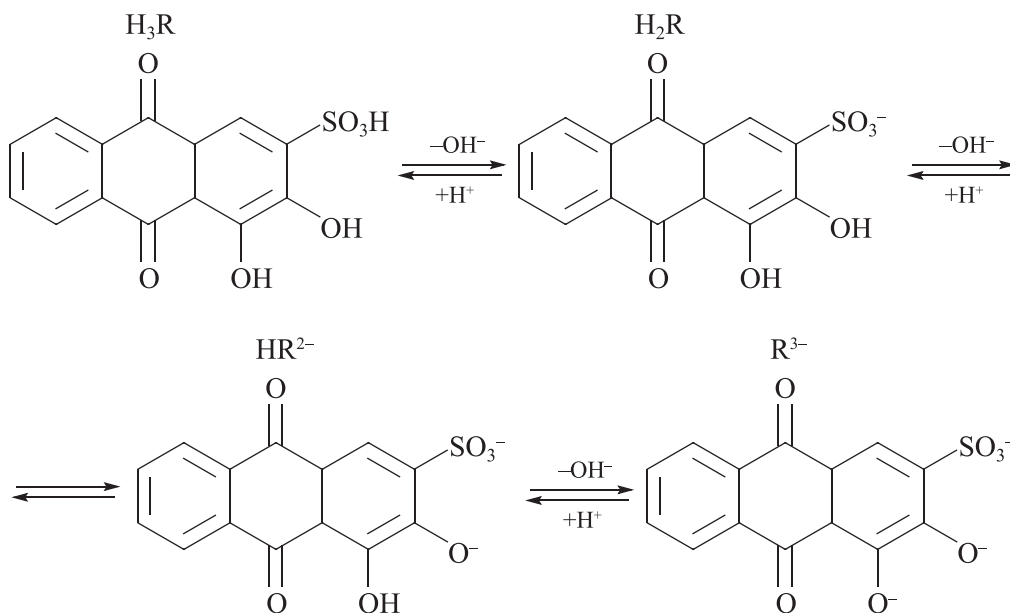
Титриметрическим методом Voehn Н.Р., основанном на селективной хемосорбции NaOH и Na_2CO_3 , определено количество кислородсодержащих групп в образцах технического углерода [9].

Изучение адсорбционных свойств образцов по отношению к ализариновому красному С проводили спектрофотометрическим методом на приборе SECIL-1021 (Cecil Instruments Ltd (кювета с толщиной поглощающего слоя 10 мм, длина волны 255–265 нм).

В кислой среде ализариновый красный С существует в молекулярной форме H_3R . В сильнощелочной среде протекает ионизация гидроксильной группы в положении 2 и образование соответствующей анионной формы R^{3-} [10, 11] (см. схему).

Поскольку в кислой среде степень адсорбции ализаринового красного на углеродных материалах выше, чем в нейтральной или щелочной среде, адсорбционные свойства образцов технического углерода исследовали в кислой среде при рН 2 [10]. Концентрацию красителя в растворе до и после контакта с техническим углеродом определяли спектрофотометрическим методом. Для построения градуировочного графика использовали серию растворов

Схема диссоциации функциональных групп ализаринового красного С в водном растворе



ализаринового красного С концентрациями от 0.001 до 0.015 мг·мл⁻¹.

Адсорбцию исследовали в статических условиях при температуре 25 ± 2°С. Изучение зависимости адсорбции веществ на образцах сорбента от времени контакта проводили согласно методике [11]. К навеске образца 5.0000 ± 0.0002 г добавляли 25.0 мл раствора модификатора различной концентрации (0.001, 0.002, 0.004, 0.005, 0.006, 0.010, 0.015 мг·мл⁻¹). Растворы ализаринового красного С готовили с использованием подкисленной дистиллированной воды: к 1 л дистиллированной воды при постоянном перемешивании постепенно добавляли 35 мл 1 М HCl до значения pH 2.

Концентрацию адсорбата в растворе измеряли по истечении определенного времени контакта (1, 2, 3, 4, 20, 24 ч). Статическую обменную емкость образца рассчитывали по формуле

$$a = \frac{(c_{\text{исх}} - c_{\text{равн}})V}{m}, \text{ мг} \cdot \text{г}^{-1},$$

где $c_{\text{исх}}$ и $c_{\text{равн}}$ — соответственно исходная и равновесная концентрации модификатора в растворе (мг·мл⁻¹), V — объем раствора модификатора (мл), m — масса навески образца технического углерода (г).

Степень извлечения определяли по формуле

$$\frac{c_{\text{исх}} - c_{\text{равн}}}{c_{\text{исх}}} \cdot 100\%,$$

где $c_{\text{исх}}$ и $c_{\text{равн}}$ — соответственно исходная и равновесная концентрации модификатора в растворе (мг·мл⁻¹).

Проведено модифицирование марок технического углерода раствором ализаринового красного С при

pH 2, при соотношении сорбент/раствор модификатора 1/5, температуре 20 ± 2°С, продолжительности 24 ч, концентрации раствора модификатора 0.015 моль·л⁻¹, без перемешивания (статические условия). После пропитки технического углерода суспензию технического углерода фильтровали и сушили при комнатной температуре 20 ± 2°С.

Обсуждение результатов

Проведено исследование исходных образцов технического углерода N115, N339, OMCARB S820 методом низкотемпературной адсорбции–десорбции азота, в ходе которого было установлено, что для исследуемых образцов N115, N339, OMCARB S820 адсорбционные кривые, согласно принятой классификации изотерм адсорбции–десорбции ИЮПАК, относятся к IV типу изотерм и описывают материалы с мезопористой структурой (табл. 1). Изотермы образцов технического углерода характеризуются различной формой петель гистерезиса: петля гистерезиса на изотерме адсорбции–десорбции, полученной для образца N115, относится к типу H1, а для образцов N339 и OMCARB S820 — к типу H4. Пористая структура материала характеризуется типом петли гистерезиса на изотерме адсорбции–десорбции. Петля гистерезиса типа H1 характерна для материалов, которые имеют узкий диапазон однородных мезопор (кремнеземы, пористые стекла, мезопористые углеродные материалы). Тип H4 характерен для материалов, имеющих микро- и мезопоры (цеолиты, микромезопористые углеродные материалы). IV тип изотермы и H4 тип петли гистерезиса у образца OMCARB S820 свидетельствуют о наличии у него микропор.

Таблица 1

Результаты определения удельной площади поверхности и содержания кислородсодержащих групп исследуемых образцов технического углерода

Образец	Удельная площадь поверхности по адсорбции азота, м ² ·г ⁻¹	Концентрация раствора модификатора красителя, моль·л ⁻¹	Содержание, мэкв·г ⁻¹		
			общих групп	фенольных групп	карбоксильных групп
N115	137	—	0.058	0.031	0.027
N115-15*	28	0.015	0.102	0.026	0.076
N339	87	—	0.073	0.064	0.009
N339-15*	27	0.015	0.188	0.084	0.104
OMCARB S820	29	—	0.172	0.133	0.039
OMCARB S820-15*	27	0.015	0.222	0.100	0.122

* Образцы технического углерода N115, N339, OMCARB S820, модифицированные водным раствором ализаринового красного С концентрацией 0.015 моль·л⁻¹ при pH 2.

Известно, что образец N115 относится к высокодисперсным и высокоструктурным маркам технического углерода, а образец OMCARB S820 характеризуется высокой структурностью, но низкой дисперсностью. Технический углерод марки N115 является высокодисперсным материалом с повышенной структурностью. Данные факты согласуются с полученными результатами по изучению текстурных характеристик образцов технического углерода. Определена удельная площадь поверхности исходных образцов (табл. 2), наибольшей площадью поверхности обладает образец N115 ($137 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$), объем пор у этого образца составляет $0.415 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$. Наименьшие значения площади удельной поверхности и объема пор определены для образца OMCARB S820 ($29 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ и $0.048 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ соответственно). Образец N339 имеет площадь поверхности $87 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, объем пор $0.208 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$.

Наибольшее содержание углерода отмечается для образца N115, а наименьшее — N339 (табл. 2). Следует отметить, что наибольшее количество серы и водорода содержится в техническом углероде марки OMCARB S820 [1].

Наибольшей удельной поверхностью характеризуется образец технического углерода N115, а количество кислородсодержащих групп («активные центры», повышающие адсорбционные свойства материалов и их гидрофильность) больше на поверхности образца OMCARB S820 (табл. 1). Авторами статьи предложена гипотеза о том, что если адсорбция красителя протекает за счет молекулярно-ситового эффекта, то наибольшая величина адсорбции будет наблюдаться для технического углерода марки N115. Если же адсорбции ализаринового красного С зависит от количества кислородсодержащих групп технического углерода, то наибольшее значение адсорбции красителя будет наблюдаться для образца OMCARB S820.

Установлено, что адсорбция ализаринового красного С на образцах технического углерода в области исследуемых концентраций протекает в соответствии с законами Генри (см. рисунок, табл. 3). Рассчитаны

коэффициенты Генри: $K(\text{N115}) = 950 \text{ мл} \cdot \text{г}^{-1}$, $K(\text{N339}) = 314 \text{ мл} \cdot \text{г}^{-1}$, $K(\text{OMCARB S820}) = 94 \text{ мл} \cdot \text{г}^{-1}$.

Наибольшую адсорбционную способность в отношении красителя в исследуемых условиях при pH 2 проявил технический углерод марки N115, который характеризуется наибольшей площадью поверхности и обладает большим объемом пор по сравнению с другими образцами. Таким образом, можно сделать вывод, что адсорбция ализаринового красного С на образцах технического углерода в большей степени зависит от структурно-текстурных характеристик материала, чем от концентрации кислородсодержащих групп на его поверхности.

Методом низкотемпературной адсорбции азота определены текстурные характеристики образцов технического углерода, модифицированных ализариновым красным С, проведено исследование качественного состава кислородсодержащих групп на поверхности исследуемых образцов титриметрическим методом Воеhm Н.Р. Установлено, что в результате контакта технического углерода с ализариновым красным С поверхность уменьшается за счет заполнения объема пор молекулами адсорбата. Удельная площадь поверхности образца N115 уменьшается в 5 раз, образца N339 — в 3 раза. Величина удельной площади поверхности технического углерода марки OMCARB S820 практически не изменилась.

С увеличением концентрации ализаринового красного С повышается количество кислородсодержащих групп: для образца N115 содержание общих кислотных групп повышается в 1.8 раза; N339 — в 2.6 раза; OMCARB S820 — в 1.3 раза. Количество карбоксильных групп увеличивается для образца N115 в 3.0 раза, N339 — в 11.8 раза, для OMCARB S820 — в 3.1 раза. Содержание фенольных групп уменьшилось для всех марок технического углерода: для образца N115 — в 2.2 раза, для образцов N339 и OMCARB S820 содержание фенольных групп уменьшилось незначительно (табл. 3).

Полученные результаты свидетельствуют о том, что модифицирование технического углерода путем

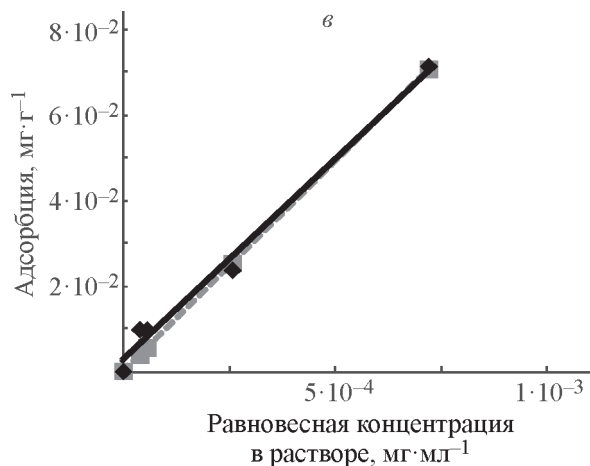
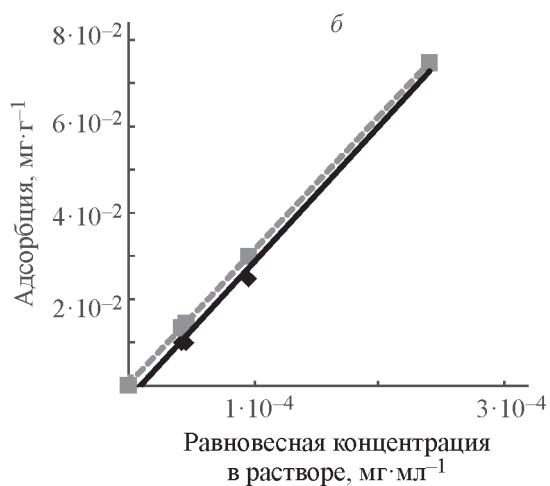
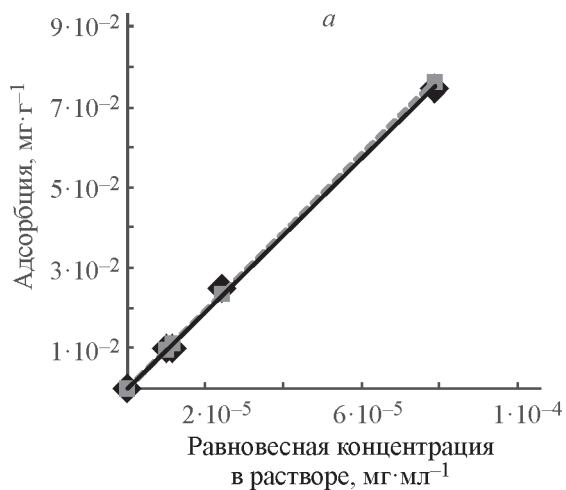
Таблица 2
Результаты элементного анализа образцов технического углерода

Образец	Элементный состав, среднее весовое содержание, мас%				
	С	Н	Н	С	О
N115	98.67 ± 0.16	0.14 ± 0.01	0.43 ± 0.01	0.42 ± 0.01	1.58 ± 0.08
N339	97.30 ± 0.10	0.19 ± 0.09	0.31 ± 0.01	0.60 ± 0.06	1.22 ± 0.03
OMCARB S820	98.00 ± 0.06	0.24 ± 0.01	0.10 ± 0.00	0.79 ± 0.02	0.69 ± 0.01

Таблица 3

Адсорбционные свойства образцов технического углерода по отношению к красителю ализариновому красному С, рН 2

Образец	Концентрация раствора красителя, моль·л ⁻¹		Величина адсорбции, мг·кг ⁻¹	Степень извлечения, %
	до адсорбции	после адсорбции		
N115	1.0·10 ⁻³	2.0·10 ⁻⁵	9.92	98.4
	2.0·10 ⁻³	1.0·10 ⁻⁵	9.94	99.4
	5.0·10 ⁻³	6.0·10 ⁻⁵	49.70	99.5
	15.0·10 ⁻³	8.0·10 ⁻⁵	74.61	99.4
N339	1.0·10 ⁻³	3.0·10 ⁻⁵	9.84	96.7
	2.0·10 ⁻³	5.0·10 ⁻⁵	9.77	97.7
	5.0·10 ⁻³	10.0·10 ⁻⁵	24.52	98.1
	15.0·10 ⁻³	24.0·10 ⁻⁵	73.80	98.4
OMCARB S820	1.0·10 ⁻³	4.0·10 ⁻⁵	9.80	96.1
	2.0·10 ⁻³	6.0·10 ⁻⁵	9.72	97.2
	5.0·10 ⁻³	26.0·10 ⁻⁵	23.71	94.8
	15.0·10 ⁻³	72.0·10 ⁻⁵	71.39	95.2



Изотермы адсорбции ализаринового красного С из раствора на модифицированных образцах технического углерода марок N115 (а), N339 (б) и OMCARB S820 (в), полученные по экспериментальным (штриховая линия) и расчетным (сплошная линия) данным по уравнению Генри.

адсорбции на нем ализаринового красного С, позволяющего повысить содержание кислородных групп на углеродной поверхности, является перспективным направлением исследования для целей создания новых пигментов.

Выводы

В результате исследования адсорбционных свойств образцов технического углерода марок N115, N339, OMCARB S820 по отношению к ализариновому красному С выявлено, что в исследуемых условиях при рН 2 наибольшей адсорбционной способностью обладает технический углерод марки N115, характеризующийся наибольшей удельной площадью поверхности, большим объемом пор по сравнению с другими образцами. Адсорбция ализаринового красного С на образцах технического углерода в большей степени зависит от структурно-текстурных характеристик материала, чем от концентрации кислородсодержащих групп на его поверхности.

Таким образом, применение ализаринового красного С в качестве модификатора технического углерода позволяет повысить содержание кислородсодержащих групп на его поверхности. Предложенный способ модифицирования технического углерода можно использовать при создании новых пигментов на основе технического углерода.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Финансирование работы

Исследования проведены с использованием оборудования ЦКП «Национальный центр исследования катализаторов» Института катализа СО РАН.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А19-119050790074-9).

Информация о вкладе авторов

Л. Г. Пьянова — исследование адсорбционных свойств модифицированных образцов, обработка результатов адсорбционных исследований, написание текста статьи; Н. В. Корниенко — исследование текстурных характеристик, адсорбционных свойств, определение кислородсодержащих групп и рН исходных и модифицированных образцов технического углерода; А. В. Седанова — разработка методики

модифицирования технического углерода ализариновым красным С, написание текста статьи, подготовка иллюстрационного материала; А. В. Лавренов — постановка задач исследования.

Информация об авторах

Пьянова Лидия Георгиевна, д.б.н., доцент,
ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-6207-0878>
Корниенко Наталья Викторовна,
ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-3962-7049>
Седанова Анна Викторовна, к.х.н.,
ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-1832-253X>
Лавренов Александр Валентинович, д.х.н.,
ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-9246-7964>

Список литературы

- [1] Гончаров В. М., Суровикин В. Ф., Орехов С. В. Основные направления совершенствования ассортимента технического углерода для шинной промышленности // Научные основы и пути создания шин и технологии их производства уровня 2000 года. М.: НИИШП, секция Б, 2000. С. 48–63.
- [2] Ma T., Cao Y., Chen H. Synthesis and characterization of cationic carbon black pigment with quaternary ammonium groups and its dyeing properties for wool fabrics // Coll. Surf. A. 2018. V. 549. P. 43–49. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.04.005>
- [3] Мусеевская Г. В., Раздьяконова Г. И., Петин А. А., Обвинцева Н. П., Лихолобов В. А. Инновационные направления расширения ассортимента технического углерода в России // Химия в интересах устойчивого развития. 2017. Т. 25. № 1. С. 49–56. <https://doi.org/10.15372/KhUR20170107>
- [4] El-Nahass M. M., Zeyada H. M., El-Ghamaz N. A., Awed A. S. Structural investigation, thermal analysis and AC conduction mechanism of thermally evaporated alizarin red S thin film // Optic. 2018. V. 170. P. 304–313. <https://doi.org/10.1515/msp-2018-0022>
- [5] Раздьяконова Г. И., Лихолобов В. А., Кохановская О. А. Технологии модификации технического углерода. Омск : Изд-во ОмГТУ, 2017. С. 41–45.
- [6] Zhang Z., Chen H., Wu W., Pang W., Yan G. Efficient removal of Alizarin Red S from aqueous solution by polyethyleneimine functionalized magnetic carbon nanotubes // Bioresour. Technol. 2019. V. 293. P. 1–10. ID 122100. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122100>
- [7] Boehm H. P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons // Carbon. 1994. V. 32. P. 759–769. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(94\)90031-0](https://doi.org/10.1016/0008-6223(94)90031-0)
- [8] Чеботарёв А. Н., Снигур Д. В., Бевзюк Е. В. Цветометрическое изучение протолитических рав-

- новесий в растворах гидроксоантрахиноновых красителей // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2017. Т. 60. Вып. 3. С. 22–28.
<https://doi.org/10.6060/tcct.2017603.5418>
- [9] *Turcanu A., Bechtold T.* pH Dependent redox behaviour of Alizarin Red S (1,2-dihydroxy-9,10-anthraquinone-3-sulfonate) — cyclic voltammetry in presence of dispersed vat dye // *Dyes Pigm.* 2011. V. 91. P. 324–331.
<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2011.04.011>
- [10] *Albadarin A. B., Mangwandi Ch.* Mechanisms of Alizarin Red S and Methylene blue biosorption onto olive stone by-product: Isotherm study in single and binary systems // *J. Environ. Manage.* 2015. V. 164. P. 86–93.
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.08.040>
- [11] *Quan Y., Liu Q., Zhang S., Zhang S.* Comparison of the morphology, chemical composition and microstructure of cryptocrystalline graphite and carbon black // *Appl. Surf. Sci.* 2018. V. 445. P. 335–341.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.03.182>
-