

# Переработка сырья и ресурсосбережение

УДК 621.357:620.197.3:66.092.89

**Шепеленко А.С.<sup>1</sup>**, канд. техн. наук, **Сахненко Н.Д.<sup>1</sup>**, докт. техн. наук, проф.,  
**Якуба Е.В.<sup>1</sup>**, **Зеленский О.И.<sup>2</sup>**, канд. техн. наук,  
**Шмалько В.М.<sup>2</sup>**, канд. техн. наук

<sup>1</sup> *Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»*

*ул. Фрунзе, 21, 61002 Харьков, Украина, e-mail: shepelenko@kpi.kharkov.ua*

<sup>2</sup> *Украинский государственный научно-исследовательский углехимический институт, Харьков*

*ул. Веснина, 7, 61023 Харьков, Украина, e-mail: zelensky\_ukhin@mail.ru*

## Использование техногенных наночастиц коксохимического происхождения для модификации цинковых электролитических покрытий

Предложено использование углеродных наночастиц, полученных из побочных продуктов коксования каменного угля (коксовой пыли), для армирования цинковых матриц. Исследована кинетика катодных процессов формирования наноструктурированных композиционных электролитических покрытий цинк — углеродные наночастицы. Установлено, что применение предварительно несепарированного и неочищенного углеродного сырья для осаждения композиционных электролитических покрытий не ухудшает декоративных свойств покрытий. Показано повышение коррозионной стойкости модифицированных наноструктурами покрытий по сравнению с индивидуальными цинковыми покрытиями. *Библ. 19, рис. 4, табл. 2.*

**Ключевые слова:** углеродные наноструктуры, коррозионная стойкость, электроосаждение, композитные покрытия, ультразвуковое диспергирование.

В настоящее время развитие нанотехнологий ограничивается использованием искусственно созданных наночастиц. Получить информацию о мировом производстве синтетических наночастиц достаточно сложно. Тем не менее, вполне очевидно, что для широкого применения во всех сферах производства, особенно в строительной индустрии и других отраслях, синтетических наночастиц явно недостаточно. Для дальнейшего развития nanoиндустрии необходимо массовое производство наноматериалов.

Кроме частиц, полученных в результате физико-химического синтеза, можно использовать

природные и техногенные. К наночастицам из природных источников (здесь мы не рассматриваем вирусы и другие биологические объекты) относятся частицы, которые находятся в осадочных породах. Фуллерены найдены в незначительных количествах в шунгитах [1], битумах подушкообразной лавы (pillow lavas) с включениями горючих сланцев [2], каменных углях [3, 4], бурых углях [5], нефтях [6] и некоторых других ископаемых. Углеродные нанотрубки (УНТ) также обнаруживали в шунгитах [7]. Ввиду низкой концентрации наночастиц в природных объектах они представляют чисто

научный интерес, особенно наночастицы во внеземных объектах — фуллерены в метеоритах [8] и в углистых хондритах протопланетной пыли [9].

К техногенным (вторичным) наночастицам относятся частицы, которые образуются при различных процессах горения (выхлопы дизельного двигателя, сварочные аэрозоли и т.п.), а также в технологических процессах как побочные продукты. Наиболее распространены углеродные наночастицы (УНЧ), которые образуются при горении углеводородов. Они составляют около 42 % всех наночастиц в окружающей среде. К ним относятся многослойные УНТ, образующиеся при сжигании природного газа в кухонных плитах, сажевые наночастицы различного происхождения [10]. Экологи во всем мире проводят многочисленные работы по оценке рисков и влиянию наночастиц на здоровье людей.

Установлено, что техногенные наночастицы могут образовываться не только при горении, но и при интенсивном механическом воздействии. При разрушении газонасыщенных угольных пластов в ходе горных работ в шахтах вследствие развития сдвиговых деформаций образуются зоны высокодисперсного угля с размерами частиц от 10 нм [11]. Кроме того, техногенные наночастицы обнаруживаются в высокодисперсных шламах металлургических предприятий. Как правило, содержание в шламах ультрадисперсных фракций с нанометровым размером частиц колеблется в пределах 1–1,5 % [12]. Учитывая объемы производства предприятий горно-металлургического комплекса, количество производимых техногенных наночастиц может быть огромным.

Одним из источников техногенных углеродных наноструктур (УНС) могут быть процессы производства кокса из каменных углей. Было установлено, что в камерах коксовых и пеко-коксовых печей образуются УНЧ различных типов, которые распределяются в коксе и уносятся коксовым газом [13].

С точки зрения исходного сырья для получения УНЧ особый интерес представляет коксовая пыль, являющаяся побочным продуктом коксования и требующая утилизации. Мелкодисперсная коксовая пыль образуется при выгрузке кокса из печи в коксовозный вагон, при загрузке камеры установки сухого тушения кокса (УСТК), при опускании массы кокса в камеру (за счет трения кусков друг о друга), при выгрузке кокса из камеры тушения на конвейер, а также на конвейерных перепадах. Для улавливания пыли в разных местах пылеобразования в технологии сухого тушения кокса предусмотрены эффективные аспирационные системы. Крупные частицы пыли, обладающие наибольшим эрозионным воздействием на тру-

бы котла-утилизатора и лопасти дымососа, нагнетающего циркуляционный газ в камеру тушения УСТК, улавливаются в пылеосадительном бункере. В циклонах УСТК улавливается более мелкодисперсная пыль, а на конечной ступени очистки, в рукавных фильтрах с разными поверхностями очистки, улавливаются пылевые частицы еще меньшего размера. Все эти пылевые осадки пневмотранспортом подаются в общий пылесборник, из которого периодически выгружаются.

Пыль установки беспылевой выдачи кокса (УБВК) образуется при улавливании дисперсных частиц кокса из воздушной среды во время выдачи кокса.

На коксохимических предприятиях коксовая пыль образуется в достаточно больших объемах. Например, на ПАО «АЛЧЕВСККОКС» за смену улавливается до 6 т пыли УСТК и 1–2 т пыли УБВК. Одним из способов утилизации этой пыли является возврат ее в шихту в качестве неспекающегося компонента. Исследованиями, проведенными Украинским государственным научно-исследовательским углехимическим институтом, установлено, что более квалифицированным и эффективным способом использования этих пылевых продуктов является производство углеродных наноструктур, имеющих широкий спектр применения.

Цель данной работы — проведение оценки возможностей промышленного получения углеродных наночастиц из коксовой пыли и их применение для модификации электролитических покрытий.

Для получения суспензий УНЧ использовали различные образцы коксовой пыли. Элементный и технический анализы пылей УБВК и УСТК приведены в табл.1.

**Таблица 1. Характеристики исследуемой коксовой пыли**

Характеристики	Пыль УБВК	Пыль УСТК
Элементный состав, %		
$C^{daf}$	96,43	97,79
$H^{daf}$	0,96	0,68
$H^{daf} + O^{daf}$	0,4	0,4
Технический анализ, %		
Содержание золы ( $A_d$ )	10,9	13,3
Содержание серы ( $S_t^d$ )	0,82	0,99
Выход летучих веществ ( $V^{daf}$ )	4,0	2,3

УНЧ выделяли диспергированием водных суспензий коксовой пыли ультразвуковым диспергатором УЗДН-2Т с последующим отделением пыли на фильтре «синяя лента». Обработку

суспензий осуществляли ультразвуком частотой 22 кГц и мощностью 150 Вт в течение 60 мин. Для определения выхода УНЧ из образцов пыли использовали гравиметрический метод. Водные суспензии УНЧ упаривали до сухого остатка и взвешивали. Общее содержание наноструктур в массе коксовой пыли приведено ниже:

Пылеосадительный бункер УСТК, %	– 0,3
Пылесборник УСТК (общая пыль), %	– 1,3
УБВК (общая пыль), %	– 2,9
Рукавный фильтр ФРИР-1000 (УБВК), %	– 3,8

Видно, что максимальное количество УНЧ содержится в пыли УБВК из рукавного фильтра ФРИР-1000, минимальное — в пыли УСТК из пылеосадительного бункера. Тот факт, что общая пыль УСТК (улавливаемая в пылеосадительном бункере и рукавном фильтре ФРИР-650) содержит УНЧ в 4 раза больше, чем отдельно взятая пыль из пылеосадительного бункера, доказывает, что в коксе наночастицы образуются и удерживаются на его поверхности, а при истирании кокса переходят в пыль. Выявление УНЧ на поверхности кокса свидетельствует об образовании их в основном из газовой фазы при пиролизе отходящих газов на твердой поверхности.

Еще более высокое содержание УНЧ в пыли УБВК по сравнению с пылью УСТК (в 12,5 раза) объясняется тем, что эта пыль является продуктом пиролиза парогазовых продуктов над поверхностью верхней части коксового пирога.

В результате экспериментальных исследований установлено, что наиболее перспективным сырьем для выделения УНЧ является пыль УБВК, так как она имеет следующие преимущества для промышленной реализации технологии получения суспензий УНЧ: достаточный объем улавливания (1–2 т/сут); не требуется измельчения (фракционный состав — менее 1 мм); достаточное содержание наноструктур для выделения (3,8 %); не является целевым продуктом коксования.

Для нанесения металлических покрытий использовали электролит цинкования следующего состава, г/дм<sup>3</sup>: цинк сульфат — 225; натрий сульфат — 75; алюминий сульфат — 25. Осаждение композиционных покрытий осуществляли из электролита цинкования того же состава, для приготовления которого использовали суспензии УНЧ в дистиллированной воде, упаренные в 10 раз. При составлении электролитов не использовали ПАВ во избежание их сорбции углеродными наноструктурами.

Исследование кинетики катодных процессов осуществляли с применением вольт-амперных зависимостей, полученных с помощью сис-

темы, состоящей из потенциостата ПИ-50-1.1 и программатора ПР-8. Поляризационные измерения проводили по трехэлектродной схеме. В качестве вспомогательного электрода использовали насыщенный хлоридсеребряный полуэлемент ЭВЛ-1М1, относительно которого приведены результаты измерений. Выводы о коррозионно-электрохимических свойствах покрытий делали на основании сопоставления данных импедансной спектроскопии и хронограмм электродных потенциалов. Модельной средой для коррозионных испытаний являлся водный раствор, содержащий одномолярные растворы NaCl и Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Электроды, использованные в исследованиях, изготавливали из стали Ст.3 и цинка Ц0. Они имели фиксированную поверхность, а их нерабочую часть изолировали от воздействия агрессивной среды пластмассой АСТ-Т. Противоеlectродом во всех случаях служила платиновая сетка, площадь поверхности которой на порядок превышала площадь рабочего электрода. Перед каждым измерением поверхность рабочих электродов обновлялась в соответствии с общепринятой методикой: очистка наждачной бумагой зернистостью 180 см<sup>-1</sup>, обезжиривание, промывка.

Для определения оптимального времени экспонирования суспензии пыли УБВК в поле ультразвука, при котором экстрагировалась бы основная часть УНЧ, проводили гравиметрические исследования. Влияние времени диспергирования суспензий на выход УНЧ: 20 мин — 1,23 %; 30 мин — 2,46 %; 50 мин — 3,18 %; 60 мин — 3,51 %; 80 мин — 3,79 %; 90 мин — 3,85 %. Установлено, что достаточная степень извлечения УНЧ из коксовой пыли достигается за 60 мин и последующая обработка суспензий ультразвуком экономически не оправдана.

По результатам поляризационных измерений установлено, что введение в электролит цинкования углеродных наноструктур смещает стационарный потенциал стального электрода в область положительных значений на 80 мВ. При анализе вольт-амперных зависимостей наблюдается рост соответствующих катодных токов в УНЧ-содержащем электролите. Причиной такого поведения системы, по-видимому, является парциальная реакция восстановления серы, попадающей в электролит из продуктов коксования угля одновременно с УНЧ. Наличие серы в сырье для получения УНЧ иллюстрируется схемой реакций с ее участием (рис.1), протекающих при пиролизе угля. Из приведенной схемы следует, что в электролит одновременно с УНЧ может экстрагироваться сера со степенью окисления S<sup>0</sup>, восстанавливающаяся

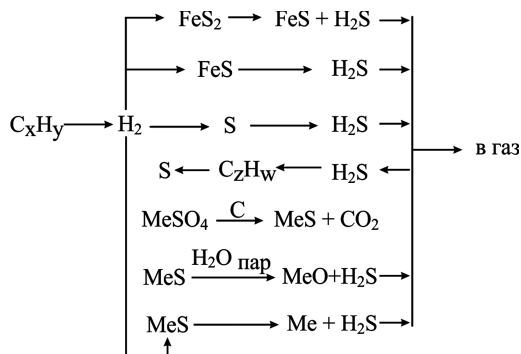


Рис.1. Основные реакции с участием серы при пиролизе угля.

на катоде одновременно с металлом, и S<sup>-1</sup> преимущественно в виде сульфидов металлов.

Установлено, что при одинаковых плотностях тока (j) значения выхода по току (ВТ) были выше в электролите без УНЧ (рис.2), что, учитывая наличие побочного катодного процесса при осаждении композиционных электролитических покрытий, является закономерным. Снижение ВТ при высоких плотностях тока обусловлено развитием поверхности и сопряженным выделением водорода.

Коррозионная стойкость покрытий, оцененная по результатам спектроскопии фарадеевского импеданса в течение недели, для образцов с композиционными электролитическими покрытиями оказалась выше, чем с цинковым покрытием (табл.2). Из анализа годографов следует, что поведение металлических и армированных УНЧ покрытий на протяжении всего времени экспозиции в агрессивных средах можно довольно корректно описать эквивалентной электрической схемой замещения Эршлера-Рендлса (рис.3), что позволяет предположить идентичность механизма коррозии цинковых и композиционных электролитических покрытий.

В течение всего времени экспонирования в модельном растворе потенциалы свободной коррозии электрода с композиционным нано-

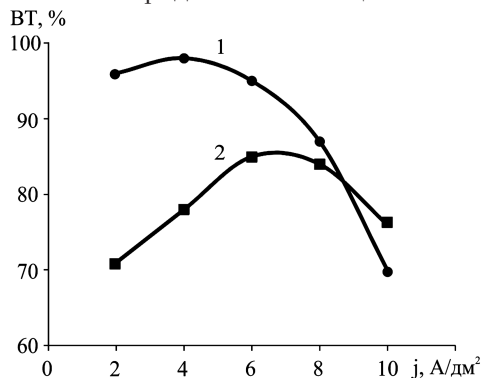


Рис.2 . Влияние плотности тока на выход по току в электролите цинкования: 1 – Zn; 2 – Zn + УНС.

структурированным покрытием имели более положительные значения в сравнении с цинковым (рис.4), что свидетельствует о меньшей активности композиционных электролитических покрытий в условиях воздействия агрессивной среды.

Сопоставление данных о скорости коррозии, измеренной импедансным методом (см. табл.2), с результатами анализа хронограмм потенциалов электродов с покрытиями (см. рис.4) указывает на возрастание защитной способности цинковых покрытий при их модифицировании УНЧ.

**Таблица 2. Основные коррозионные показатели для электродов с покрытиями на основе цинка**

Время, сут	R <sub>f</sub> , Ом·см²	Показатели коррозии		
		токовый (k <sub>i</sub> ), А/м²	массовый (k <sub>m</sub> ), г/(м²·ч)	глубинный (k <sub>p</sub> ), мм/год
1	6/7,5	0,21/0,17	0,18/0,14	0,22/0,17
3	9/19	0,14/0,07	0,12/0,06	0,14/0,07
7	11/24	0,12/0,05	0,10/0,04	0,12/0,05

Примечание. В числителе – материал покрытия Zn, в знаменателе – Zn + УНС.

Причиной повышения химической стойкости покрытий, армированных УНЧ, может быть повышение степени упорядоченности атомов при формировании композиционного покрытия. В вакууме на открытых концах и дефектах УНТ под действием электрического поля могут создаваться довольно высокие его напряженности (10<sup>3</sup>–10<sup>4</sup> В/мкм), что приводит к эмиссии электронов [14]. В конденсированных средах, в том числе в водных растворах электролитов, работа выхода электрона из электродов на основе УНТ уменьшается, а сдвиг потенциала электрода в катодную область приводит лишь к дальнейшему ее линейному уменьшению [15]. Следовательно, при армировании гальванических покрытий углеродными наноразмерными структурами наиболее вероятными участками зародышеобразования являются дефекты структуры УНЧ, вдоль которых впоследствии будет происходить электрокристаллизация, что подтверждено в работе [16] на примере осаждения композиционных электролитических покрытий (КЭП) никель – УНТ. В пользу такого механизма формирования покрытий, модифицированных УНЧ, косвенно свидетельствует эффект существенного снижения перенапряжения выделения серебра на дефектных участках поверхности УНТ [17]. Результаты исследования морфологии поверхности КЭП цинк – УНТ методом сканирующей электронной микроскопии



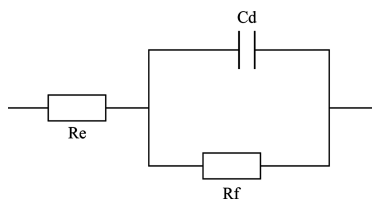


Рис.3. Эквивалентная электрическая схема замещения Эршлера-Рендлса:  $R_e$  — сопротивление электролита;  $R_f$  — поляризационное сопротивление;  $C_d$  — емкость двойного электрического слоя.

[18] свидетельствуют о равномерном распределении наноструктур в металлической матрице, вследствие чего полученные наноструктурированные покрытия являются энергетически более равномерными в сравнении с их металлическими аналогами, чем объясняется рост химической стойкости материалов, армированных УНЧ.

Очевидно, что функциональные свойства КЭП металл — УНЧ, в частности, коррозионная стойкость зависят от соотношения компонентов в покрытии. В связи с этим целесообразно развивать методы управления транспортной стадией электрохимического процесса для регулирования соотношения армирующего компонента и металла матрицы в гальванических осадках. Перспективным решением данной проблемы может стать введение в электролит компонентов с высокополяризованными функциональными группами, способных образовывать устойчивые комплексы с УНЧ. В качестве таких веществ могут применяться модифицированные краун-эфиры или их родственные соединения, поскольку известна высокая способность указанных полиэфиров к связыванию УНЧ, в частности, фуллеренов [19]. Другим способом влияния на скорость транспорта УНЧ к катоду и, следовательно, управления количеством данного компонента в КЭП, по нашему мнению, является химическое модифицирование собственно углеродных наноразмерных структур фрагментами с высоким положительным зарядом.

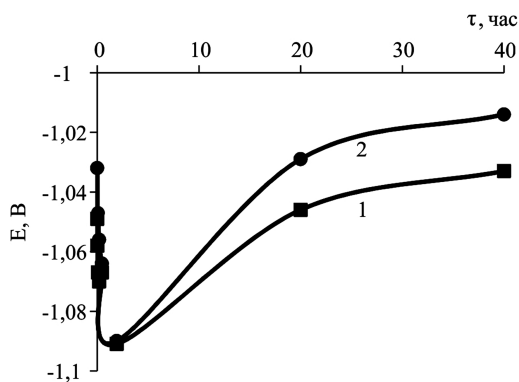


Рис.4. Хронограммы потенциала электродов с покрытиями на основе цинка в модельной среде: 1 — Zn; 2 — Zn + УНЧ.

## Выводы

Отсутствие дешевых промышленных методов производства УНЧ определяет их высокую стоимость, а следовательно, ограниченность широкомасштабного применения. В свою очередь, коксохимическое производство может решить эту проблему с освоением новых рынков сбыта наноматериалов. Наиболее перспективным и технологичным сырьем для выделения техногенных УНЧ можно считать пыль УБВК, которая не является целевым продуктом коксования, содержит около 4 % УНЧ и имеет достаточный объем улавливания.

Результаты исследований демонстрируют возможность использования несепарированных наночастиц углерода, полученных из продуктов коксования каменных углей, для осаждения КЭП цинк — УНЧ. Химическая стойкость композиционных покрытий существенно превосходит данный показатель металлических покрытий, что позволяет рекомендовать модифицированные УНЧ покрытия для замены цинковых. В условиях производства переход на предлагаемые композиционные покрытия не потребует внесения существенных изменений в технологический процесс, а также переоборудования, что делает его экономически привлекательным.

Для регулирования соотношения компонентов в гальванических осадках целесообразно химически модифицировать УНЧ высокополяризованными фрагментами, а также разрабатывать электролиты с использованием веществ, способных быть лигандами для УНЧ.

## Список литературы

1. Buseck P., Tsipursky S., Hettich R. Fullerenes from the geological environment // *Science*. — 1992. — Vol. 257. — P. 215–217.
2. Jehlichka J., Osawa M., Slanina Z., Osawa E. Fullerenes in solid bitumens from pillow lavas of Precambrian age (Bohemia massif) // *Fullerene Science and Technology*. — 2000. — Vol. 8. — P. 449–452.
3. Fang P., Wong R. Evidence for fullerene in a coal of Yunnan, Southwestern China // *Materials Research Innovations*. — 1997. — Vol. 2, № 1. — P. 130–132.
4. Fang P., Chen F., Tao R., Ji B., Mu Ch., Chen E., He Y. Fullerene in some Coal Deposits in China // *Natural Fullerenes and Related Structures of Elemental Carbon. Series: Developments in Fullerene Science*. — 2006. — Vol. 6. — 295 p.
5. Zubrik A., Skibova M., Chuvanova S., Turchaniová L., Lovas M., Gredzak S. Extrakcia organických látok z hnedého uhlia // *Acta Montanistica Slovaca*. — 2005. — Vol. 1, № 10. — P. 77–81.
6. Евдокимов И.Н., Лосев А.П. Нефтегазовые нанотехнологии с вовлечением природных нанобъек-

- тов добываемого сырья – на пути к «нанозологии» нефтедобычи // Промышленная безопасность и экология. – 2009. – № 10. – С. 8–11.
7. Бецкий О.В., Кислов В.В., Креницкий А.П., Майборodin А.В., Рытик А.П. Свойства фуллереновых кластеров российского лечебного минерала шунгит в терагерцовом диапазоне частот. Загадка фараонов // Биомедицинские технологии и радиоэлектроника. – 2006. – № 3. – С. 25–30.
  8. Harris P.J.F., Vis R.D. High-resolution transmission electron microscopy of carbon and nanocrystals in the Allende meteorite // Proceedings of the Royal Society. – 2003. – Vol. 459. – P. 2069–2076.
  9. Богатиков О.А. Неорганические наночастицы в природе // Вестник РАН. – 2003. – № 5. – С. 426–428.
  10. Murr L.E., Garza K.M. Natural and anthropogenic environmental nanoparticulates: Their microstructural characterization and respiratory health implications // Atmospheric Environment. – 2009. – Vol. 43, № 17. – P. 2683–2692.
  11. Трубецкой К.Н., Викторов С.Д., Галченко Ю.П., Одинцев В.Н. Техногенные минеральные частицы как проблема освоения недр // Вестник РАН. – 2006. – № 4. – С. 318–324.
  12. Коваленко И.М., Ковзун И.Г., Ульберг З.Р., Проценко И.Т., Ващенко А.А. Наноструктурные образования в процессах обогащения железооксидно-карбонатно-силикатных металлургических шламов // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. – 2008. – № 2. – С. 443–478.
  13. Shmalko V.M., Zelensky O.I. Determination of carbon nanoparticles in coals and carbonization products // Karbo. – 2010. – № 3. – P. 130–134.
  14. Кривенко А.Г., Комарова Н.С. Электрохимия наноструктурированного углерода // Успехи химии. – 2008. – Т. 77, № 11. – С. 995–1012.
  15. Кривенко А.Г., Курмаз В.А., Коткин А.С. и др. Электрохимия нанотрубок: фотоэлектрохимическое поведение электродов, содержащих однослойные углеродные нанотрубки // Электрохимия. – 2003. – Т. 39, № 10. – С. 1207–1211.
  16. Arai S., Endo M., Kaneko N. Ni-deposited multi-walled carbon nanotubes by electrodeposition // Carbon. – 2004. – Vol. 42. – P. 641–644.
  17. Fan Y., Goldsmith B.R., Collins P.G. Identifying and counting point defects in carbon nanotubes // Nature Materials. – 2005. – Vol. 4, № 12. – P. 906–911.
  18. Praveen B.M., Venkatesha T.V., Arthoba Naik Y., Prashanth K. Corrosion studies of carbon nanotubes – Zn composite coating // Surface and Coatings Technology. – 2007. – Vol. 201. – P. 5836–5842.
  19. Ghanbari B., Aratboni M., Alishah R. Thermodynamic Study on the Effect of O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-azacrown Macrocyclic Ring-size in Complexation with [60] Fullerene // Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures. – 2013. – Vol. 21. – P. 394–402.

Поступила в редакцию 20.06.13

**Шепеленко О.С.<sup>1</sup>**, канд. техн. наук, **Сахненко М.Д.<sup>1</sup>**, докт. техн. наук, проф.,  
**Якуба К.В.<sup>1</sup>**, **Зеленський О.І.<sup>2</sup>**, канд. техн. наук,  
**Шмалько В.М.<sup>2</sup>**, канд. техн. наук

<sup>1</sup> **Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»**

вул. Фрунзе, 21, 61002 Харків, Україна, e-mail: shepelenko@kpi.kharkov.ua

<sup>2</sup> **Український державний науково-дослідний вуглехімічний інститут, Харків**

вул. Весніна, 7, 61023 Харків, Україна, e-mail: zelensky\_ukhin@mail.ru

## Використання техногенних наночастинок коксохімічного походження для модифікації цинкових електролітичних покриттів

Запропоновано використання вуглецевих наночастинок, отриманих з побічних продуктів коксування кам'яного вугілля (коксівового пилу), для армування цинкових матриць. Досліджено кінетику катодних процесів формування наноструктурованих композиційних електролітичних покриттів цинк – вуглецеві наночастинок. Встановлено, що застосування попередньо несепарованої та неочищеної вуглецевої сировини для осадження композиційних електролітичних покриттів не погіршує декоративних властивостей покриттів. Показано підвищення корозійної стійкості модифікованих наноструктурами покриттів порівняно з індивідуальними цинковими покриттями. *Бібл. 19, рис. 4, табл. 2.*

**Ключові слова:** вуглецеві наноструктури, корозійна стійкість, електроосадження, композитні покриття, ультразвукове диспергування.

**Shepelenko O.S.<sup>1</sup>**, Candidate of Technical Science, **Sakhnenko M.D.<sup>1</sup>**, Doctor of Technical Science, Professor, **Yakuba K.V.<sup>1</sup>**, **Zelensky O.I.<sup>2</sup>**, Candidate of Technical Science, **Shmal'ko V.M.<sup>2</sup>**, Candidate of Technical Science

<sup>1</sup> **National Technical University «Kharkov Polytechnic Institute», Kharkov**  
21, Frunze St., 61003 Kharkiv, Ukraine, e-mail: shepelenko@kpi.kharkov.ua

<sup>2</sup> **Ukrainian State Research Institute for Carbon chemistry, Kharkov**  
7, Vesnina St., 61023 Kharkov, Ukraine, e-mail: zelensky\_ukhin@mail.ru

The application of carbon nanoparticles obtained from the coke dust as a coking coal by-product to reinforce zinc matrices was proposed. The cathode process kinetics of nanostructured composite electrolytic zinc – carbon nanoparticle coating formation was investigated. It was determined that the use of non-separated and non-purified raw carbon materials for deposition of composite electrolytic deposits does not affect the deposit decorative properties. The increase of corrosion resistance for deposits modified by nanoparticles in comparison with zinc deposits was demonstrated. *Bibl. 19, Fig. 4, Table 2.*

**Key words:** carbon nanoparticles, corrosion resistance, electrodeposition, composite deposits, ultrasonic dispersion.

### References

- Buseck P., Tshipursky S., Hettich R. Fullerenes from the geological environment. *Science*, 1992, 257, pp. 215–217.
- Jehlichka J., Osawa M., Slanina Z., Osawa E. Fullerenes in solid bitumens from pillow lavas of Precambrian age (Bohemia massif). *Fullerene Science and Technology*, 2000, 8, pp. 449–452.
- Fang P., Wong R. Evidence for fullerene in a coal of Yunnan, Southwestern China. *Materials Research Innovations*, 1997, 2 (1), pp. 130–132.
- Fang P., Chen F., Tao R., Ji B., Mu Ch., Chen E., He Y. Fullerene in some Coal Deposits in China. *Natural Fullerenes and related Structures of Elemental Carbon. Series: Developments in Fullerene Science*, 2006, 6, pp. 257–266.
- Zubrik A., Skibova M., Chuvanova S., Turchaniová L., Lovas M., Gredzak S. Extraction of organic compounds from brown coal. *Acta Montanistica Slovaca*, 2005, 1 (10), pp. 77–81. (Svk.)
- Evdokimov I.N., Losiev A.P. Oil and gas nanotechnology involving natural nano-objects produced from raw materials – on the way to the «nanoeology» of oil production. *Promyshlennaiá bezopasnost' i ekologiia*, 2009, (10), pp. 8–11. (Rus.)
- Beckij O.V., Kislov V.V., Krenickij A.P., Majborodin A.V., Rytik A.P. Fullerene clusters properties of Russian therapeutic mineral shungite in the terahertz frequency range. The riddle of Pharaohs. *Biomedicinskie tehnologii i radioelektronika*, 2006, (3), pp. 25–30. (Rus.)
- Harris P.J.F., Vis R.D. High-resolution transmission electron microscopy of carbon and nanocrystals in the Allende meteorite. *Proceedings of the Royal Society*, 2003, 459, pp. 2069–2076.
- Bogatikov O.A. Inorganic nanoparticles in nature. *Vestnik RAN [Herald of the Russian Academy of Sciences]*, 2003, (5), pp. 426–428. (Rus.)
- Murr L.E., Garza K.M. Natural and anthropogenic environmental nanoparticulates : Their microstructural characterization and respiratory health implications. *Atmospheric Environment*, 2009, 43 (17), pp. 2683–2692.
- Trubeckoj K.N., Viktorov S.D., Galchenko Ju.P., Odincev V.N. Technogenous mineral particles as a problem of natural resources development. *Vestnik RAN [Herald of the Russian Academy of Sciences]*, 2006, (4), pp. 318–324. (Rus.)
- Kovalenko I.M., Kovzun I.G., Ul'berg Z.R., Prochenko I.T., Vashhenko A.A. Nanostructure formation in iron-oxide-carbonate-silicate metallurgical sludges enrichment processes. *Nanosistemy, nanomaterialy, nanotekhnologii [Nanosystems, nanomaterials and nanotechnology]*, 2008, (2), pp. 443–478. (Rus.)
- Shmal'ko V.M., Zelensky O.I. Determination of carbon nanoparticles in coals and carbonization products. *Karbo*, 2010, (3), pp. 130–134.
- Krivenko A.G., Komarova N.S. Electrochemistry of nanostructured carbon. *Uspekhi khimii [Russian Chemical Reviews]*, 2008, 77 (11), pp. 995–1012. (Rus.)
- Krivenko A.G., Kurmaz V.A., Kotkin A.S. Photoelectrochemical Behavior of Electrodes Containing One-Walled Carbon Nanotubes. *Electrochimija [Russian Journal of Electrochemistry]*, 2003, 39 (10), pp. 1207–1211. (Rus.)
- Arai S., Endo M., Kaneko N. Ni-deposited multi-walled carbon nanotubes by electrodeposition. *Carbon*, 2004, 42, pp. 641–644.
- Fan Y., Goldsmith B.R., Collins P.G. Identifying and counting point defects in carbon nanotubes. *Nature Materials*, 2005, 4 (12), pp. 906–911.
- Praveen B.M., Venkatesha T.V., Arthoba Naik Y., Prashanth K. Corrosion studies of carbon nanotubes – Zn composite coating. *Surface and Coatings Technology*, 2004, 201, pp. 5836–5842.
- Ghanbari B., Aratboni M., Alishah R. Thermodynamic Study on the Effect of O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-azacrown Macrocyclic Ring-size in Complexation with [60]Fullerene. *Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures*. 2013, 21, pp. 394–402.

Received June 20, 2013