

2. Paavilainen, L. European Prospects for Using Nonwood Fibre [Text] / L. Paavilainen // Pulp and Paper International. — 1998. — Vol. 40, № 6. — P. 402–419.
3. Second International Nonwood Fibre Pulping and Papermaking Conference, April 6–9, 1992, Shanghai, P. R. China [Text]: Proceedings. — Science Press, 1992. — Vol. 1. — 582 p.
4. Li, M. Preparation and characterization of cellulose nanofibers from de-pectinated sugar beet pulp [Text] / M. Li, L. Wang, D. Li, Y.-L. Cheng, B. Adhikari // Carbohydrate Polymers. — 2014. — Vol. 102. — P. 136–143. doi:10.1016/j.carbpol.2013.11.02
5. Mazhari Mousavi, S. M. Papermaking potential of rapeseed straw, a new agricultural-based fiber source [Text] / S. M. Mazhari Mousavi, S. Z. Hosseini, H. Resalati, S. Mahdavi, E. Rasooly Garmaroody // Journal of Cleaner Production. — 2013. — Vol. 52. — P. 420–424. doi:10.1016/j.jclepro.2013.02.016
6. Технология целлюлозно-бумажного производства. Справочные материалы [Текст]. — СПб.: Политехника, 2003. — Т. 1, Ч. 2. — 633 с.
7. Doherty, V. Bagasse Fractionation by the Soda Process [Text] / V. Doherty, T. Rainey, D. Hogarth (Ed.) // Proceedings of the Australian Society of Sugar Cane Technologists 2006, 2–5 May 2006, Australia, Queensland, Mackay. — Australian Society of Sugar Cane Technologists, 2006. — 105 p.
8. Вураско, А. В. К вопросу о механизме действия антрахинона в условиях щелочной делигнификации [Текст] / А. В. Вураско // Химия растительного сырья. — 2007. — № 4. — С. 5–9.
9. Черьопкіна, Р. І. Нейтрально-сульфітна делігніфікація соломки ріпаку [Текст] / Р. І. Черьопкіна, О. В. Кушмітько, А. М. Черняк // Вісник Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут». Серія «Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження». — 2012. — № 1(9). — С. 94–97.
10. Лабораторный практикум по целлюлозно-бумажному производству [Текст]. — М.: Экология, 1980. — 168 с.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НАТРОННО-СОДОВЫХ ПОЛУФАБРИКАТОВ ИЗ РАПСА В КОМПОЗИЦИИ КАРТОНА

Исследовано использование экологически чистого содово-натронного способа делигнификации сечки рапса. Показано влияние основных технологических параметров: расхода активной щелочи, добавление NaOH до содового раствора, продолжительности варки, пропитки и использование катализатора АХ на показатели качества полученных волокнистых полуфабрикатов и картона тарного. Установлена пригодность рапсовых полуфабрикатов для производства картона тарного марки КТ-25, КТ-50.

Ключевые слова: рапс, содово-натронный способ, активная щелочь, антрахинон, полуцеллюлоза, картон тарный.

Черьопкіна Романія Іванівна, кандидат технічних наук, доцент, кафедра екології та технології рослинних полімерів, Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут», Україна, e-mail: chromi5@mail.ru.

Паньковець Сергій Миколайович, кафедра екології та технології рослинних полімерів, Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут», Україна.

Черёпкина Романія Ивановна, кандидат технических наук, доцент, кафедра экологии и технологии растительных полимеров, Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт», Украина.

Паньковець Сергей Николаевич, кафедра экологии и технологии растительных полимеров, Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт», Украина.

Cheropkina Romania, National Technical University of Ukraine «Kyiv Polytechnic Institute», Ukraine, e-mail: chromi5@mail.ru. Pankovets Sergey, National Technical University of Ukraine «Kyiv Polytechnic Institute», Ukraine

УДК 662.749.3

DOI: 10.15587/2312-8372.2015.55483

**Старовойт А. Г.,
Кеуш Л. Г.,
Шмалько В. М.**

РАЗРАБОТКА СОСТАВА АНОДНОЙ СМЕСИ ИЗ ПРОДУКТОВ ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР ПЛАЗМЕННО-ДУГОВЫМ МЕТОДОМ

Разработан состав анодной смеси из продуктов переработки угля, позволяющий получать морфологически однородные углеродные наноструктуры плазменно-дуговым методом. Используя предложенные компоненты, входящие в состав анодной смеси, пековый кокс, каменноугольная смола, а также каменноугольный среднетемпературный пек, было получено углеродные наночастицы, углеродные нитевидные структуры и углеродные волокна.

Ключевые слова: пековый кокс, среднетемпературный пек, каменноугольная смола, углеродные наночастицы, плазменно-дуговой метод.

1. Введение

Продукты переработки угля являются доступным и недорогим сырьем, которое может быть использовано в составе анодной смеси для получения углеродных наноразмерных частиц. Содержание углерода в пековом коксе, а также в виде ароматических соединений в каменноуголь-

ном среднетемпературном и высокотемпературном пеке являет огромный потенциал для получения углеродных наноструктур. Решение задачи использования продуктов переработки угля в составе анодной смеси с целью получения морфологически однородных углеродных наноструктур является актуальным, а также расширит сырьевые возможности коксохимических предприятий Украины.

2. Анализ литературных данных и постановка проблемы

Для получения углеродных нано- и микроразмерных частиц во многих опубликованных работах [1, 2] предложено использовать в составе электродов смесь из угля и каменноугольной смолы либо пека или же вырезанные стержни из некоторых продуктов коксования, например, каменноугольного кокса. Однако, при использовании таких электродов возможно получение различного спектра конечных продуктов: углеродных наночастиц [3], фуллеренов [4], одностенных и многостенных нанотрубок [5, 6], углеродных нанотрубок типа «бамбук» [7], углеродных «микрошариков» [8] и волокон [9].

Авторами данной работы предложен состав анодной смеси, состоящий из продуктов переработки угля для получения анодов, используемых в дуговом разряде.

3. Объект, цель и задачи исследования

Объект исследования — влияние продуктов переработки угля в составе анодной смеси на получение морфологически однородных углеродных наноструктур.

Цель исследования заключается в теоретическом обосновании и разработке состава анодной смеси из продуктов переработки угля для получения морфологически однородных углеродных наноструктур.

Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

1. Теоретическое обоснование получения морфологически однородных углеродных наноструктур из продуктов переработки угля, входящих в состав анодной смеси.
2. Разработка состава анодной смеси для получения однородных углеродных наноструктур.
3. Теоретическое обоснование влияния продуктов переработки угля в составе анодной смеси на получение морфологически однородных наноструктур плазменно-дуговым методом.
4. Получение углеродных наноструктур плазменно-дуговым методом.
5. Определение видов и размеров углеродных наноструктур при помощи электронной микроскопии.

4. Результаты исследований получения морфологически однородных углеродных наноструктур из продуктов переработки угля в составе анодной смеси

Известно, что наибольшим содержанием углеродных наноструктур характеризуются пековый кокс, каменноугольная смола, а также каменноугольный среднетемпературный пек [10]. Исходя из этого, авторами статьи был предложен состав анодной смеси (табл. 1), состоящий из продуктов переработки угля, — пековый кокс, каменноугольная смола и каменноугольный среднетемпературный пек. Входящие в состав анодной смеси компоненты могут способствовать морфологической однородности получаемых конечных углеродных наноструктур. Так же не маловажными факторами при подборе состава анодной смеси являлась прочность электродов и электропроводимость. Удельное электрическое сопротивление получаемых анодов из предложенной смеси составляет

0,03 Ом·м, что является следствием термической обработки анодов при 900 °С, которая способствовала превращению неупорядоченной структуры углерода в упорядоченную.

Таблица 1

Соотношение компонентов, входящих в состав анодной смеси

Компонентный состав анодной смеси	Содержание компонентов в анодной смеси в %, масс.
Пековый кокс	70–75
Среднетемпературный или высокотемпературный пек	1–5
Каменноугольная смола	10–15
Катализатор NiO-Fe(CO) ₅	1–5

Использование 70–75 % пекового кокса в составе анодной смеси обосновано его высоким содержанием углерода 97–98 % [11], так как количество получаемых кристаллитов зависит от содержания углерода, и его структуры. Структура пекового кокса образуется в результате процессов, при которых протекают реакции разложения, сопровождающиеся отщеплением атомов, групп или деструкцией молекул, и конденсация (образование новых С-С связей), приводящая к образованию гигантских молекул, обогащенных углеродом. Ядра молекул состоят из бензольных колец, подобным монослоям в графите, с тем или иным количеством расположенных по периферии боковых групп и атомов. Плоские молекулы слагаются в стопки, образуя структурные единицы высокой степени упорядоченности. Тем не менее, данные кристаллиты не представляют собой самостоятельную фазу и не имеют предельно упорядоченную трехмерную структуру, присущую кристаллитам графита [12]. Маленькие кристаллиты, которые содержат несколько плоскостей слоев, соединены между собой поперечными связями. Эти поперечные связи достаточно сильны при температуре обжига анодов 900 °С, однако не выдерживают сверхвысоких температур, которые возникают в условиях дугового разряда. Связи между прилегающими компонентами являются относительно слабыми по сравнению со связями в самых структурных элементах, и они легко разрушаются, когда анод испаряется во время дугового разряда. В результате высвобождается большое количество более крупных фрагментов углерода, которые с помощью катализатора легко включаются в структуру углеродных наноразмерных частиц.

Содержание ароматических углеводородов в среднетемпературном пек [13] и углерода, который входит в состав этих ароматических углеводородов имеют существенное влияние на формирование углеродных наноструктур, так как данные соединения преобладают в образовании и выполняют роль строительных блоков.

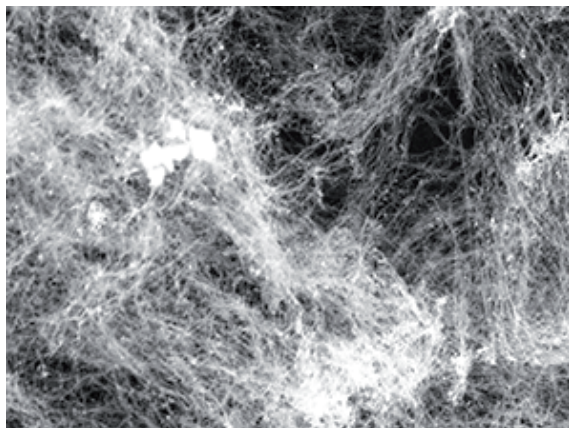
Каменноугольная смола, входящая в состав смеси и имеющая довольно высокое содержание углеродных наноструктур, в данном случае одновременно еще играет роль пластификатора, снижающего температуру размягчения пека. Использование 10–15 масс. %

каменноугольной смолы эффективно с точки зрения качества получаемых анодов.

Предложенная анодная смесь легировалась катализатором в различных процентных соотношениях NiO и Fe(CO)₅, которые варьировались от 1–5 %. Использование биметаллического катализатора можно объяснить в рамках модели двойной роли металла [14] в образовании зародыша наноструктур.

В результате проведения дугового испарения анода были получены депозиты в которых содержались углеродные наночастицы, углеродные нитевидные структуры и углеродные волокна.

Исследования катодного депозита при помощи сканирующего электронного микроскопа показали наличие структур «войлока» (рис. 1, а) — скопления большого количества изогнутых, запутанных между собой углеродных нитевидных структур диаметром 80–90 нм. Также при помощи ПЭМ были обнаружены углеродные наночастицы диаметром 2–10 нм (рис. 1, б).



а

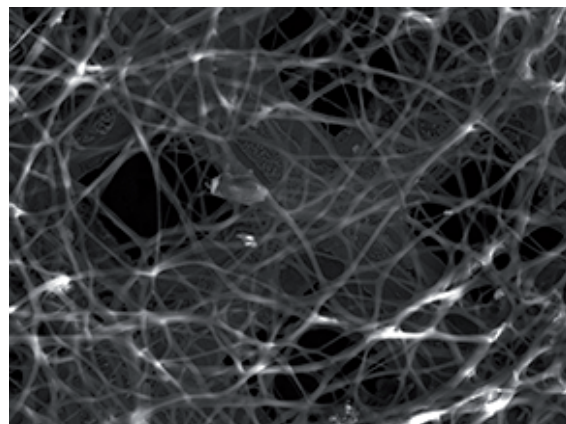


б

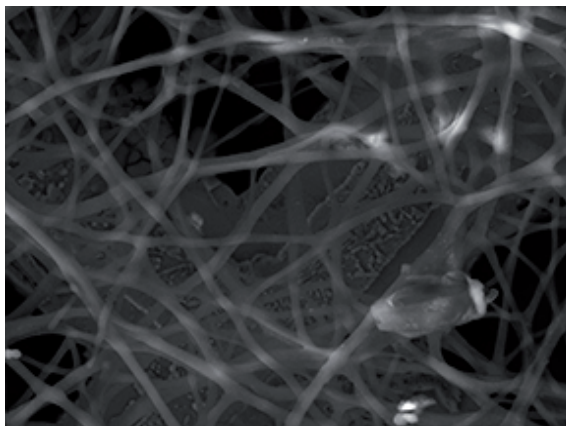
Рис. 1. Углеродные: а — нитевидные структуры (СЭМ, ×1800); б — наночастицы (ПЭМ, ×80000)

Впоследствии из этих наночастиц были сформированы углеродные волокна, средний диаметр этих структур составляет примерно 1,02–3,5 мкм (рис. 2, а, б).

Как следует из литературы, которая была проанализирована авторами по данной теме механизм формирования углеродных волокон полностью не объяснен. Входящие в состав анодной смеси частицы Fe функционируют в качестве катализатора для формирования углеродных волокон [9].



а



б

Рис. 2. Углеродные волокна (ПЭМ, а — ×500; б — ×1000)

5. Выводы

В результате проведенных исследований:

1. Сформулирована гипотеза о возможности получения однородных углеродных наноструктур из продуктов переработки угля, входящих в состав анодной смеси.
2. Предложено использовать в анодной смеси, в качестве сырья, продукты переработки угля — пековый кокс, каменноугольный среднетемпературный пек, каменноугольную смолу.
3. Обосновано влияние пекового кокса, каменноугольной смолы, а также каменноугольного среднетемпературного пека на получение углеродных наноструктур плазменно-дуговым методом.
4. Используя плазменно-дуговой метод было получено углеродные наночастицы, углеродные нитевидные структуры и углеродные волокна.
5. При помощи сканирующего электронного микроскопа и просвечивающего электронного микроскопа определены размеры углеродных наноструктур — углеродные наночастицы диаметром 2–10 нм, углеродные нитевидные структуры диаметром 80–90 нм и углеродные волокна 1,02–3,5 мкм.

Литература

1. Qiu, J. Large-scale synthesis of high-quality double-walled carbon nanotubes from coal-based carbon rods in vacuum by arc discharge [Text] / J. Qiu, Y. Wang, F. Wu, H. Cheng, G. Zheng, Y. Uchiyama // Preprints of papers — American

- chemical society, Division of fuel chemistry. — 2004. — Vol. 49, № 2. — P. 874–875.
2. Qiu, J. High-purity single-wall carbon nanotubes synthesized from coal by arc discharge [Text] / J. Qiu, Y. Li, Y. Wang, T. Wang, Z. Zhao et al. // Carbon. — 2003. — Vol. 41, № 11. — P. 2170–2173. doi:10.1016/s0008-6223(03)00242-2
 3. Gorbunov, A. A. Solid-liquid-solid growth mechanism of single-wall carbon nanotubes [Text] / A. A. Gorbunov, O. Jost, W. Pompe, A. Graff // Carbon. — 2002. — Vol. 40, № 1. — P. 113–118. doi:10.1016/s0008-6223(01)00080-x
 4. Pang, L. S. K. Coal as a feedstock for fullerene production and purification [Text] / L. S. K. Pang, A. M. Vassallo, M. A. Wilson // American Chemical Society. — 1992. — Vol. 37, № 2. — P. 564–567.
 5. Williams, K. A. Single-wall carbon nanotubes from coal [Text] / K. A. Williams, M. Tachibana, J. L. Allen, L. Grigorian, S.-C. Cheng, S. L. Fang et al. // Chemical Physics Letters. — 1999. — Vol. 310, № 1–2. — P. 31–37. doi:10.1016/s0009-2614(99)00725-3
 6. Qiu, J. Synthesis of double-walled carbon nanotubes from coal in hydrogen-free atmosphere [Text] / J. Qiu, Z. Wang, Z. Zhao, T. Wang // Fuel. — 2007. — Vol. 86, № 1–2. — P. 282–286. doi:10.1016/j.fuel.2006.05.024
 7. Li, Y. F. Bamboo-shaped carbon tubes from coal [Text] / Y. F. Li, J. S. Qiu, Z. B. Zhao, T. H. Wang, Y. P. Wang, W. Li // Chemical Physics Letters. — 2002. — Vol. 366, № 5–6. — P. 544–550. doi:10.1016/s0009-2614(02)01642-1
 8. Qiu, J. A novel form of carbon micro-balls from coal [Text] / J. Qiu, Y. Li, Y. Wang, C. Liang, T. Wang, D. Wang // Carbon. — 2003. — Vol. 41, № 4. — P. 767–772. doi:10.1016/s0008-6223(02)00392-5
 9. Zhou, Y. Preparation of carbon microfibers from coal liquefaction residue [Text] / Y. Zhou, N. Xiao, Z. Qiu, Y. Sun, T. Sun, Z. Zhao, Y. Zhang, N. Tsubaki // Fuel. — 2008. — Vol. 87, № 15–16. — P. 3474–3476. doi:10.1016/j.fuel.2008.05.017
 10. Шмалько, В. М. Образование углеродных наноструктур при коксовании углей [Текст] / В. М. Шмалько, О. И. Зеленский, Н. В. Толмачев, И. В. Шульга // Углекимический журнал. — 2009. — № 3–4. — С. 37–41.
 11. Привалов, В. Е. Каменноугольный пек. Получение, переработка, применение [Текст] / В. Е. Привалов, М. А. Степаненко. — Москва: Металлургия, 1981. — 208 с.
 12. Степаненко, М. А. Производство пекового кокса [Текст] / М. А. Степаненко, Я. А. Брон, Н. К. Кулаков. — Харьков: Государственное научно-техническое издательство литературы по черной и цветной металлургии, 1961. — 311 с.
 13. Yu, J. Coal and carbon nanotube production [Text] / J. Yu, J. Lucas, V. Strezov, T. Wall // Fuel. — 2003. — Vol. 82, № 15–17. — P. 2025–2032. doi:10.1016/s0016-2361(03)00189-3
 14. Крестинин, А. В. Кинетическая модель образования фуллеренов C60 и C70 при конденсации углеродного пара [Текст] / А. В. Крестинин, А. В. Моравский, П. А. Теснер // Химическая физика. — 1998. — Т. 17, № 9. — С. 70–84.
- РОЗРОБКА СКЛАДУ АНОДНОЇ СУМІШІ ІЗ ПРОДУКТІВ ПЕРЕРОБКИ ВУГІЛЛЯ ДЛЯ ОТРИМАННЯ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОСТРУКТУР ПЛАЗМО-ДУГОВИМ МЕТОДОМ**
- Розроблено склад анодної суміші із продуктів переробки вугілля, який дозволить отримувати морфологічно однорідні вуглецеві наноструктури плазмо-дуговим методом. Використовуючи запропоновані компоненти, що входять до складу анодної суміші, пековий кокс, кам'яновугільна смола, а також кам'яновугільний середньотемпературний пек, було отримано вуглецеві наночастинки, вуглецеві ниткоподібні структури та вуглецеві волокна.
- Ключові слова:** пековий кокс, середньотемпературний пек, кам'яновугільна смола, вуглецеві наночастинки, плазмо-дуговий метод.
-
- Starovoyt Anatolii Grigorovich, доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри металургічного топлива и огнеупоров, Национальная металлургическая академия Украины, Днепропетровск, Украина.*
- Keush Lina Genadiyevna, аспірант, кафедра металургічного топлива и огнеупоров, Национальная металлургическая академия Украины, Днепропетровск, Украина, e-mail: lina.keush@yandex.ua.*
- Shmalko Vladimir Михайлович, кандидат технічних наук, старший науковий співробітник, ДП «Український державний науково-дослідницький вуглекимічний інститут», Харків, Украина.*
-
- Starovoyt Anatolii Grigorovich, доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри металургічного палива і вогнетривів, Національна металургічна академія України, Дніпропетровськ, Україна.*
- Keush Lina Genadiyevna, аспірант, кафедра металургічного палива і вогнетривів, Національна металургічна академія України, Дніпропетровськ, Україна.*
- Shmalko Vladimir Михайлович, кандидат технічних наук, старший науковий співробітник, ДП «Український державний науково-дослідницький вуглекимічний інститут», Харків, Украина.*
-
- Starovoyt Anatolii, National Metallurgical Academy of Ukraine, Dnipropetrovsk, Ukraine.*
- Keush Lina, National Metallurgical Academy of Ukraine, Dnipropetrovsk, Ukraine, e-mail: lina.keush@yandex.ua.*
- Shmalko Vladimir, Ukrainian State Research Institute of Carbon chemistry, Kharkiv, Ukraine*