

тезировали из оксидной шихты, полученной цитратно-нитратным методом [2], путем высокотемпературной реакции в потоке смеси сероуглерода с аргоном. Механоактивированные смеси BaSm_2S_4 и гетерогенных добавок ZrS_2 , SiS_2 спекали в инертной атмосфере при температурах 1137 К и 1327 К, соответственно. Аггустацию полупродуктов и конечной гетерогенной смеси проводили методами рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре XRD-7000S (Shimadzu), сканирующей электронной микроскопии на приборе JEOL JSM-6510 LV, электронного микроскопического анализа (ЭМА) на рентгеновском микроанализаторе INCA X-Max (Oxford Instruments), термогравиметрического (ТГА) и дифференциального термического анализа (ДТА) на дериватографе DTG-60 в тиглях из оксида алюминия в атмосфере воздуха, рентгенофлуоресцентного анализа на энергодисперсионном спектрометре EDX-720 (Shimadzu). Измерение электропроводности проводили в ячейке с блокирующими графитовыми электродами как на постоянной частоте 100 кГц (измеритель иммитанса E7-20), так и методом импеданс-спектрометрии (Z-1000P, Elins). Методы РФА, ЭМА и рентгенофлуоресцентного анализа показали, что заданный элементный состав композиционных смесей $\text{BaSm}_2\text{S}_4\text{--ZrS}_2$ и $\text{BaSm}_2\text{S}_4\text{--SiS}_2$ в результате синтеза сохраняется, однако гетерогенные смеси, кроме исходных сульфидов, содержат следы новых химических соединений – BaZrS_3 и Ba_2Si . По данным ТГА гетерогенные

смеси устойчивы до 833–848 К, после чего сульфидный материал частично окисляется. Для композиционной смеси с сульфидом циркония на кривых ДТА наблюдается экзотермический пик при температурах 918–954 К в зависимости от состава, что подтверждает данные РФА об образовании в исходной смеси $\text{BaSm}_2\text{S}_4\text{--ZrS}_2$ нового химического соединения BaZrS_3 . Температурная зависимость электропроводности носит линейный Аррениусовский характер для образцов обеих гетерогенных систем во всем температурном интервале устойчивости сульфидных фаз, а рассчитанные величины энергии активации характеризуют полученные композиты как смешанные ионно-электронные проводники. Изотермические зависимости электропроводности композиционной смеси $\text{BaSm}_2\text{S}_4\text{--ZrS}_2$ показали, что при введении до 0,1 мол. доли допанта электропроводность вначале снижается, а затем возрастает при добавлении от 0,1 до 0,3 мол. доли ZrS_2 на 2,5 порядка. Кроме того, интервал рабочих температур в обеих системах значительно ниже электролитического интервала ионной соли, что облегчает эксплуатацию гетерогенных смесей.

Одной из возможных причин повышения электропроводности при введении допантов можно считать образование новых высокопроводящих сульфидов, локализующихся на границах фаз с неглубоким проникновением в приповерхностную область раздела фаз. Однако этот вопрос остается открытым.

Список литературы

1. Kalinina L., Ushakova Ju., Fominykh H., Medvedeva O. // *Curr. Appl. Phys.*, 2007. – №8. – P.107.
2. Ананченко Б.А., Михайличенко Т.В., Калинина Л.А., Ушакова Ю.Н., Пентин М.А. // *Электрохимия*, 2015. – Т.51. – №5. – С.545.

РАЗЛОЖЕНИЕ НИТРАТА АММОНИЯ В ГРАФИТОПОДОБНЫХ МАТЕРИАЛАХ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРНЫХ РЕЖИМАХ

Н.В. Виноградов

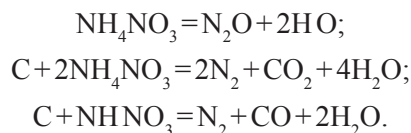
Научный руководитель – д.т.н., профессор В.В. Коробочкин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, izjumov.nikolay@rambler.ru

Некоторые образцы графита и графитовых материалов имеют достаточную пористость для проточных реакторов. Это касается спектрально чистых графитовых стержней, на основе которых можно изготовить модельные реакторы без

побочного влияния примесей. Пористость таких стержней составляет 8–30%. Но в процессе работы поры могут забиваться углеродистыми отложениями (закоксовываться), что приводит к ухудшению работы реактора. Проведены экс-

перименты по выжиганию части графита путём пропитки его нитратом аммония, сушки и нагревом до разложения азотнокислого аммония. Углеродистые отложения более активны, чем графит и будут выгорать быстрее. Возможны реакции



Необходимо определить режимы пропитки, сушки и оптимальной температуры разложения. Процесс возможно проводить путём неоднократной пропитки. В ходе исследования оценивали насколько существенны потери массы самого графитового реактора. При увеличении пористости на каждом цикле пропитки и отжига на каком-то этапе может произойти нарушение целостности образца. Существенные потери массы (3–5 %) будут являться критерием прекращения дальнейшего процесса выжигания графита в порых.

Эксперимент по стойкости графита к отжигу совместно с нитратом аммония проводился следующим образом. Графитовые стержни диаметром 6,15 мм и длиной около 30 мм пропитывались насыщенным раствором нитрата аммония при 80 °С. Пропитка продолжалась с подъёмом температуры до 140 °С, при этом воздух вытеснялся из пор, затем раствор вместе со стержнями охлаждался до 85 °С и стержни переносили в насыщенный при 20 °С спиртовой раствор нитрата аммония. Стержни подсушивали при комнатной температуре, их поверхности очищали от избытка кристаллов и сушили при 120 °С с последующей дополнительной очисткой поверхностей от нитрата аммония. Полученные образцы с содержанием 8 % NH_4NO_3 прогревались при различных температурах. Изменение веса от времени прогрева фиксирова-

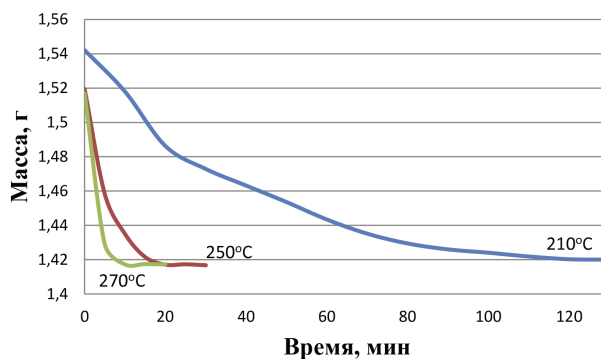


Рис. 1. Зависимость потери веса графитовых образцов, пропитанных нитратом аммония, от времени прогрева при различных температурных режимах

лось и представлялось в виде графиков (рис. 1). Так как температура плавления нитрата аммония составляет 169,6 °С [1], то минимальной температурой выбрана 175 °С. Реакция при этом проходит за 40 часов, уход веса графита составил 0,20–0,21 %. При более высоких температурах разложение идет более активно: при 210 °С – за 20 минут с потерей графита 0,19–0,20 %; при 250 °С – за 25 минут с потерей веса 0,32–0,34 %; при 270 °С – процесс длится всего 7–10 минут с потерей графита 0,23–0,24 %.

Проведенные модельные эксперименты на сахарном углеводе показали, что разложение полностью проходит за 5 минут и потери углевода в 10–20 раз превышают потери графитового углевода.

Из результатов проведенных экспериментов следует, что для очистки пористых графитовых реакторов от углеродистых отложений можно применять метод пропитки растворами нитрата аммония с последующей сушкой и прогревом при умеренных температурах, не превышающих 270 °С. Сам реактор при этом практически не претерпевает существенных потерь веса графитовой составляющей.

Список литературы

1. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. Изд. 3-е, перераб. и доп. – Л.: Химия, 1991. – 432с.