



Завгородня Н. І.

ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРИ ВІДНОВЛЕНОГО СУЛЬФІДУ ЦИНКУ ІЗ ВІДПРАЦЬОВАНИХ КАТОДОЛЮМІНОФОРІВ

Встановлена сфалеритна модифікація кристалічної структури відновленого сульфїду цинку як вторинної сировини. Досліджено процеси зневоднення і кристалізації осаду відновленого сульфїду цинку, кристалічну структуру вироцнених гїдротермальним методом відновлених монокристалів. Виявлено, що поведінка відновленого сульфїду цинку відповідає загальним закономірностям поведінки цієї неорганічної речовини у водних розчинах.

Ключові слова: відновлений сульфїд цинку, сфалеритна модифікація.

1. Вступ

В поточний час проблема взаємодії людського суспільства з навколишнім середовищем стала однією з найважливіших і найголовніших [1]. Сучасну екологічну ситуацію в Україні спеціалісти характеризують як критичну. Тенденцією поточного часу є пошук шляхів доцільної переробки твердих побутових відходів в якості вторинної сировини [2]. В зв'язку з переходом з існуючої системи телетрансляції на цифрову різко зростають об'єми відходів з телевізійних кінескопів. В основі катодолюмінаторів використовуються наступні неорганічні речовини ZnS, ZnS-CdS, Y₂O₃, Y₂O₂S, активатори та домішки Ag, Cu, Al, Eu, Co, Ni, Ce, Sr, Pr, Y [3]. Саме поєднання в катодолюмінаторах кінескопів вмісту дорогоцінних та шкідливих хімічних елементів є актуальним для пошуку шляхів раціонального використання вторинних ресурсів та зменшення шкідливого впливу на довкілля. Світова практика вказує на те, що утилізовані катодолюмінатори можуть бути використані в склокерамічній, будівельній, лакофарбовій та інших галузях виробництва.

2. Аналіз літературних даних і постановка проблеми

За деякими оцінками щорічно в різних країнах вилучається із вжитку від декількох тисяч до мільйонна моніторів і телевізорів з електронно-променевими трубками, а загальна кількість такої застарілої техніки, яка поки що зберігається в будинках господарів, може вимірюватися мільйонами. Прогнозується, що потік такого електронного сміття вичерпається лише до 2025 року. Основна проблема — кінескопи потребують спеціальної утилізації. На цій операції демонтується корпус, печатні плати, динаміки, провід, захисний металевий кожух, відхиляюча система та електронна пушка. Всі ці компоненти відправляються на подальшу переробку. В підсумку залишається лише кінескоп, який необхідно розділити на конус і екран. На практиці розділення конусу і екрану найчастіше виконується з допомогою алмазного різачка, розжареного ніхромового проводу або

лазеру. Після цього із розрізаного кінескопу вилучається внутрішній магнітний екран з маскою, а сам екран відправляється в камеру, в якій з допомогою пілососу зчищається люмінатор, в основі якого знаходиться ZnS, для захоронення на спеціальному полігоні. Існуючий рівень технології теоретично дозволяє відновити сировину із відходів з наступною їх утилізацією в доступних виробництвах у всіх розвинутих країнах світу. Перетворення теоретичних можливостей в практичну діяльність — проблема, що глибоко інтегрована в загальний економічний і культурний контекст конкретної країни. Проблема утилізації старих телевізорів та моніторів з електронно-променевими трубками буде актуальною не менш як десятиліття. В Україні стан справ у цьому питанні гнітючий.

Відновлений сульфїд цинку — цінна неорганічна речовина. Комплекс фізико-хімічних властивостей сульфїду цинку дозволяє вести розробки по отриманню нових полікристалічних оптичних матеріалів (полікромів) з ізотропними механічними властивостями, високою прозорістю в ІЧ- і видимій області спектру, хімічно і термостійких [4].

Важливе значення сульфїду цинку як напівпровідникової сполуки функціональних пристроїв для різних галузей промисловості: фотоперетворювачі, системи формування і передачі зображення, підсилювачі та детектори ультразвуку, фото- та електролюмінесцентні пристрої, сенсори, лазери, датчики та ін. [5].

Одним із способів збереження цінних неорганічних речовин в поточний час використовується відновлення їх із відходів, що допомагає підвищити якість використання сировини та зменшити шкідливий вплив на довкілля. Раніше було досліджено процеси відновлення сульфїду цинку із катодолюмінаторів відпрацьованих телевізійних кінескопів та комп'ютерних моніторів методами розчинення та осадження.

Мета даної роботи — встановлення типу модифікації кристалічної структури, дослідження окремих її особливостей та поведінки відновленого сульфїду цинку. Об'єкт дослідження — кристалічна структура відновленого сульфїду цинку, предмет дослідження — елементи кристалічної структури відновленого сульфїду цинку.

Для досягнення поставленої мети потрібно:

1. Ідентифікація хімічного вмісту катодоліумінофорів рентгенофазовим аналізом.
2. Відновлені пороки ZnS піддавали дериватографічному, рентгенофазовому та спектральному аналізам.
3. Досліджували поведінку відновленого ZnS у водних розчинах з різними мінералізаторами на предмет відповідності основним закономірностям поведінки первинного сульфідів цинку.

3. Результати досліджень кристалічної структури відновленого сульфідів цинку

Кристалічний осад відновленого сульфідів цинку отримували з розчинів катодоліумінофорів у водному розчині хлоридної кислоти методом осадження осаджувачем сульфідом амонію в присутності буферного розчину [6].

Диференційний термічний аналіз зразків осаду відновленого сульфідів цинку виконували на дериватографі Q-1500D.

Рентгенофазовий аналіз зразків осаду відновленого сульфідів цинку виконували на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-2 (Cu-K α -випромінювання). Спектри поглинання та відбиття зразків кристалів сфалериту відновленого сульфідів цинку реєстрували на спектрометрі Lambda 650 в інтервалі 190–900 нм відносно чистої підкладки [7, 8].

Важливе значення при отриманні осаду відновленого сульфідів цинку із відпрацьованих катодоліумінофорів мають процеси їх зневоднення та кристалізації. Ці процеси досліджували методами термогравіметричного, диференційно-термічного, хімічного та рентгенофазового аналізу. Як видно з наведеної на рис. 1 дериватограми зневоднення осаду відновленого сульфідів цинку протікає в інтервалі температур 35–580 °C. При цьому виділяється основна маса «вільної», адсорбційної та хімічно зв'язаної води. В інтервалі температур 580–725 °C протікають процеси подальшого формування передструктури кристалічного відновленого сульфідів цинку.

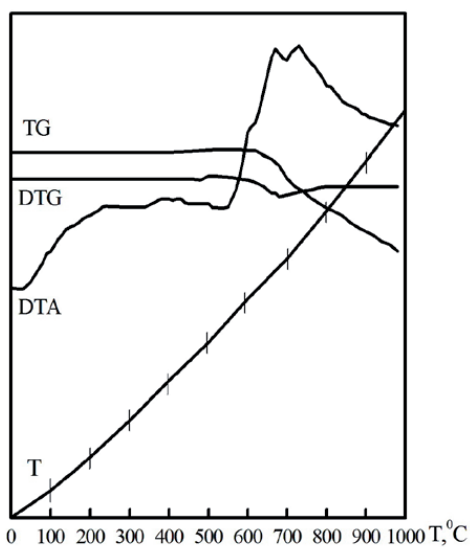


Рис. 1. Дериватограма відновленого із відпрацьованих катодоліумінофорів сульфідів цинку

Остаточне формування кристалічної структури відновленого сульфідів цинку відбувається в інтервалі температур 725–780 °C. Процес кристалізації протікає з інтенсивним виділенням тепла і добре помітний на диференційно-термічній кривій (DNA).

Ендоефект на кривій ДТА в інтервалі температур 690–760 °C відповідає α - β -перетворенням ZnS.

Рентгенофазовий аналіз кристалічного осаду відновленого сульфідів цинку (рис. 2) показав, що із розчинів хлоридної кислоти при досліджуваних температурах осадження формуються сульфідів сфалеритної модифікації з іонно-ковалентною решіткою с переважаючим внеском іонного зв'язку, щільна упаковка близька до ідеальної [9]. В структурі сфалериту з присутніми дефектами упаковки, що утворюються при формуванні кристалічної структури осаду, виокремлюються гексагональні двошарові елементи. Вклад гексагональних шарів в їх загальну кількість визначає ступінь гексагональності кубічної структури або концентрацію дефектів упаковки.

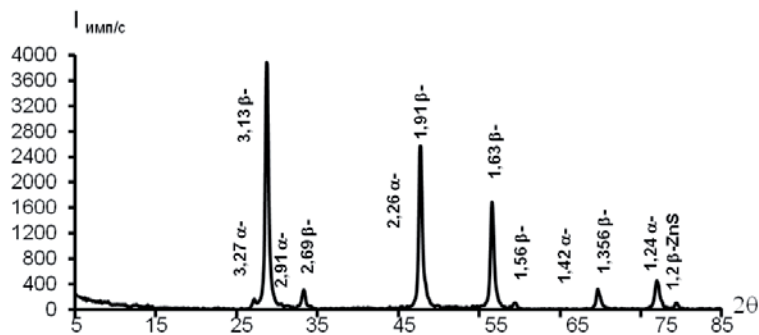


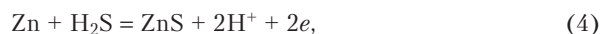
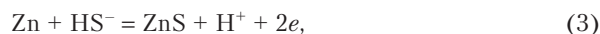
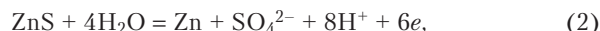
Рис. 2. Рентгенограма типового зразку проби кристалічного осаду відновленого сульфідів цинку

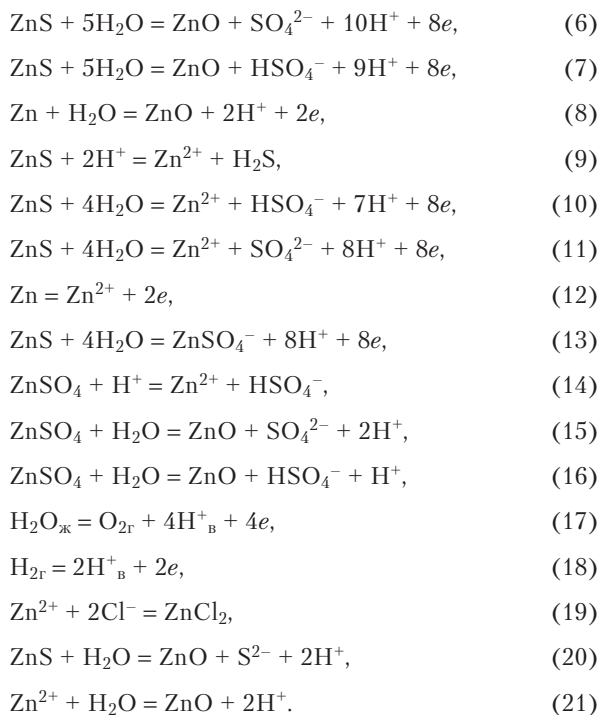
В кислих кристалах сфалериту, вирощеного гідротермальним методом (мінералізатор H $_3$ PO $_4$), під мікроскопом виявляється множина областей неоднорідності. Кристали сфалериту характеризуються високовпорядкованою кристалічною структурою концентрація дефектів упаковки в кислих середовищах менше 1 %.

Спектральним аналізом виявлені краї головних зон сфалеритного сульфідів цинку (рис. 3). Вони визначаються *s*- та *p*-орбіталями цинку (зона провідності) і *s*-орбіталями сірки (валентна зона). Зона провідності зображена $\Gamma_{1(6,7)}$ -станом, не вироджена. Верхній стан валентної зони розщеплюється спін-орбітальною взаємодією в чотирикратно вироджений стан Γ_8 та двократно виродження Γ_7 .

Закономірності поведінки відновленого сульфідів цинку у водних розчинах відповідають (за експериментом) загальним закономірностям первинного сульфідів цинку і найповніше відображаються фазовою діаграмою, зображеною на рис. 4 [10].

Рівняння реакцій, використаних при побудові ОБП-рН діаграми системи Zn-S-H $_2$ O:





продовження дослідження системи дефектів та поведінки ізоелектронних домішок в кристалічній структурі сфалериту відновленого сульфід цинку для забезпечення збереження його основних фізико-хімічних властивостей.

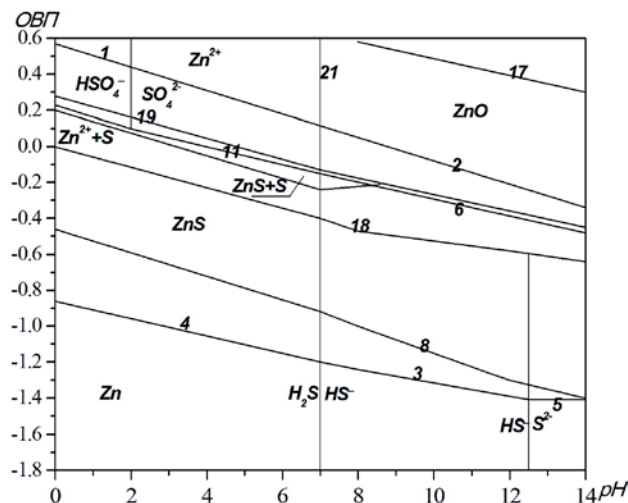


Рис. 4. Фазова діаграма ОБП-рН рівноваги системи Zn-S-H₂O в розчинах при 25 °С (цифри вказують на номери реакцій)

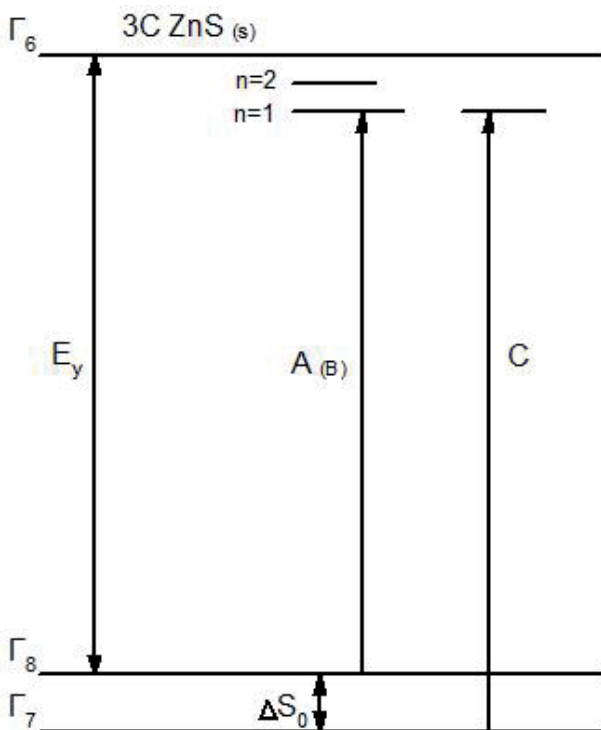


Рис. 3. Структура країв головних зон сфалериту: ΔS_0 — спин-орбітальне розщеплення; A_(B), C — серії смуг збудження ізоелектронних заміщень, які відображають відповідне розщеплення валентної зони; $n = 1$ — спектральний зсув смуг збудження; $n = 2$ — перший збуджений стан; A — серії спектра збуджень ізоелектронного заміщення сфалериту

Діаграма свідчить про стійкість ZnS у всій області рН, тобто за принципіальну можливість використання широкого кола розчинників — від край кислих до край лужних. Проте в кислому середовищі сульфід цинку може гідролізувати з одночасним окисненням сульфідів до сульфату, що може призвести до випадання сульфату цинку. Обрані дані свідчать про необхідність

4. Висновки

В результаті проведених досліджень:

1. Отримано кристалічний осад відновленого сульфід цинку із розчинів ідентифікованих відпрацьованих катодоліумінофорів, що містять в основі сульфід цинку.
2. Відновлений сульфід цинку із катодоліумінофорів відпрацьованих телевізійних кінескопів та комп'ютерних моніторів має сфалеритну модифікацію з незначною долею дефектів.
3. Поведінка відновленого сульфід цинку у водних розчинах відповідає основним закономірностям поведінки первинного сульфід цинку.

Література

1. Виговська, Г. П. Стратегіні пріоритети поведження з відходами в контексті світових тенденцій сталого екологічного розвитку [Текст] / Г. П. Виговська, В. С. Міщенко // Екологічний вісник. — 2009. — № 5. — С. 29–30.
2. Маковецька, Ю. М. Вторинне ресурсокористування в Україні і регіональні аспекти його становлення [Текст] / Ю. М. Маковецька // Регіональна економіка. — 2011. — № 3. — С. 29–31.
3. Казанкин, О. Н. Неорганические люминофоры [Текст] / О. Н. Казанкин. — Л.: Химия, 1975. — 192 с.
4. Ионникова, Н. Взаимосвязь поверхностных и структурных свойств сульфида цинка с прозрачностью керамики на его основе [Текст]: автореф. дисс. / Н. Ионникова. — Томск, 2002. — 149 с.
5. Самофалова, Т. В. Пленки на основе твердых растворов системы CdS-ZnS из тиомочевинных координационных соединений и их свойства [Текст] / Т. В. Самофалова, В. Н. Семенов // Журнал прикладной химии. — 2013. — Т. 86, № 12. — С. 1863–1871.
6. Вассерман, И. М. Химическое осаждение из растворов [Текст] / И. М. Вассерман. — Л.: Химия, 1980. — 208 с.
7. Хенней, Н. Химия твердого тела [Текст] / Н. Хенней; пер. с англ. Ю. И. Михайлова; под ред. В. В. Болдырева. — М.: Мир, 1971. — 223 с.
8. Эггинс, Б. Р. Химическая структура и реакционная способность твердых веществ [Текст] / Б. Р. Эггинс; пер. с англ. М. Г. Гольдфельда. — М.: Мир, 1976. — 159 с.

9. Завгородня, Н. І. Утилізація телевізійних кінескопів та моніторів комп'ютерів із твердих побутових відходів в неорганічні матеріали [Текст] / Н. І. Завгородня, О. А. Півоваров // Вопросы химии и химической технологии. — 2013. — № 3. — С. 74–80.
10. Завгородня, Н. І. Дослідження кристалічної структури та окремих властивостей відновленого сульфиду цинку із катодоліумінофорів відпрацьованих телевізійних кінескопів та комп'ютерних моніторів [Текст] / Н. І. Завгородня, О. А. Півоваров // Сучасні проблеми хімії. — 2014. — Т. 1. — С. 8.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ВОССТАНОВЛЕННОГО СУЛЬФИДА ЦИНКА ИЗ ОТРАБОТАННЫХ КАТОДОЛЮМИНОФОРОВ

Определена сфалеритная модификация кристаллической структуры восстановленного сульфид цинка как вторичного сырья. Исследовано процессы обезвоживания и кристаллизации осадка восстановленного сульфид цинка, кристаллическую структуру выращенных гидротермальным методом восстанов-

ленных монокристаллов. Выявлено, что поведение восстановленного сульфида цинка отвечает общим закономерностям поведения этого неорганического вещества в водных растворах.

Ключевые слова: восстановленный сульфид цинка, сфалеритная модификация.

Завгородня Наталія Ігорівна, аспірант, молодший науковий співробітник, кафедра технології неорганічних речовин та екології, ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», Дніпропетровськ, Україна, e-mail: nzavgorodnia@i.ua.

Завгородня Наталія Ігорівна, аспірант, молодший науковий співробітник, кафедра технології неорганічних речовин та екології, ГВУЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», Дніпропетровськ, Україна.

Zavgorodnia Natalia, Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipropetrovsk, Ukraine, e-mail: nzavgorodnia@i.ua

УДК 629.565.2

DOI: 10.15587/2312-8372.2014.31884

Казимиренко Ю. А.

ФОРМИРОВАНИЕ КОНСТРУКЦИЙ ПЛАВУЧИХ КОМПОЗИТНЫХ СООРУЖЕНИЙ ДЛЯ ПЕРЕВОЗКИ И ХРАНЕНИЯ РАДИОАКТИВНЫХ ГРУЗОВ

Разработаны научно-обоснованные практические рекомендации по формированию многослойных защитных конструкций для плавучих сооружений, предназначенных для перевозки и хранения радиоактивных грузов низкой и средней активности, первичный уровень ослабления ионизирующих излучений обеспечивают новые композиционные материалы и покрытия, изготовленные методами горячего прессования и электродугового напыления.

Ключевые слова: плавучие сооружения, конструкции биологической защиты, радиоактивные грузы, композиционные материалы, покрытия.

1. Введение

Развитие атомной энергетики, химической, горно-перерабатывающей промышленности, сельского хозяйства, медицины, внедрение новых технологий подъема радиоактивных отходов со дна Мирового океана связаны с проблемой хранения и утилизации радиоактивных отходов. В основном это низкоактивные вещества, состоящие из лабораторного оборудования, загрязненных покрытий, спецодежды, продолжающие в большинстве случаев оставаться источником ионизирующих излучений (ИИ). Увеличение объемов их транспортировки вызвало необходимость введения в эксплуатацию новых объектов морской техники: плавучих баз, специально оборудованных судов, складов, хранилищ, максимально приспособленных к грузовым операциям.

2. Анализ литературных данных и постановка проблемы

Особенностью специализированных объектов судостроения, предназначенных для перевозки радио-

активных грузов, является наличие конструкций биологической защиты (БЗ), снижающих интенсивность излучений и изготовленных из бетона и листовой стали [1, 2]. Создание слоистой конструкции из разнородных материалов обеспечивает уровни первичной и вторичной защиты. Использование в судостроительных технологиях композиционных бетонов направлено на решение проблем водонепроницаемости и снижения материалоемкости конструкций [3]. Применение низкоуглеродистых и низколегированных коррозионно-стойких сталей ограничено склонностью к радиационному распуханию и охрупчиванию [4]. Одним из перспективных направлений защиты конструкций от действия излучений является разработка облегченных радиационно-стойких композиционных материалов и покрытий, что достигается введением в состав ультра- и полидисперсных наполнителей [5], среди которых следует выделить полые стеклянные микросферы (ПСМ), применяемые в технологиях изготовления синтактических пен [6–8]. Научные работы, посвященные проектированию специализированных судов и плавучих сооружений [1, 2, 9] ориентированы на оптимизацию