

УДК 628.477+661.8...511

Н.І. Завгородня, магістр,
О.А. Піоваров, д-р техн. наук, проф.,
Укр. держ. хім.-технолог. ун-т, м. Дніпропетровськ

ВІДНОВЛЕННЯ СУЛЬФІДУ ЦИНКУ З ВІДПРАЦЬОВАНИХ ТЕЛЕВІЗІЙНИХ КІНЕСКОПІВ І КОМП'ЮТЕРНИХ МОНІТОРІВ

Вступ. Проблема утилізації старих телевізорів і моніторів з електронно-променевими трубками в світовій практиці буде актуальною ще, як мінімум, протягом наступного десятиліття. Це пов'язано з відсутністю якісних технологій та високотехнологічних підприємств переробки зазначених відходів, а також слабкою державною підтримкою та культурою утилізації, завдяки яким має відбутися зменшення техногенного навантаження на навколишнє середовище. В Україні лише в окремих випадках кінескопи опиняються на спеціальних полігонах без будь-якої подальшої утилізації [1]. Як відомо, внутрішня поверхня екрана вкрита чотирма шарами. Перший шар складається з вуглецевого покриття з різноманітними домішками поверхнево-активних речовин. Другий та третій шари утворюють покриття з люмінофорів, на яке нанесено віскоподібний шар для вирівнювання і захисту поверхні. Покриття з алюмінію утворює останній четвертий шар, який нанесено з метою підвищення яскравості зображення.

Катодолюмінофорами в телевізійних кінескопах чорно-білого і кольорового зображення та моніторах, як правило, використовують наступні неорганічні сполуки: основу складають ZnS , $\text{ZnS} \cdot \text{CdS}$, Y_2O_3 , $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$, а також відповідні їм активатори: Ag ; Cu , Al ; Cu , Al , Au ; Eu [2]. Вони у своїй більшості вважаються шкідливими речовинами (Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} та ін.) разом з незначною кількістю рідкісноземельних елементів. Їх вилучення та подальше використання за прямим призначенням може бути перспективним напрямком у ресурсозбереженні й екологічній безпеці.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Серед множини люмінофорів на сьогодні в нашій країні утилізуються лише люмінофори люмінесцентних ламп на восьми підприємствах. Підприємства, які виробляють відповідну продукцію, зобов'язані утилізувати лише технічний брак та позбуватися списаної електротехніки. Окремі товариства з обмеженою відповідальністю займаються демонтажем і переробкою деяких складових відпрацьованих телевізорів і моніторів. Роботу названих переробників гальмує відсутність окремого збирання відпрацьованих електронних пристроїв. Утилізацією катодолюмінофорів зазначені підприємства не займаються. Проте у зв'язку з переходом з існуючої системи телетрансляції на цифрову об'єми відпрацьованих телевізорів і моніторів зростають. Їх кількість вже в два рази, а то й більше, перевищує кількість люмінесцентних ламп. При цьому зростає загроза забруднення довкілля і втрати цінних матеріалів [2...4].

Метою дослідження є визначення оптимальних фізико-хімічних умов вилучення сульфідів цинку як вторинної неорганічної речовини з відпрацьованих катодолюмінофорів видалених із вжитку телевізійних кінескопів і комп'ютерних моніторів з розчинів соляної кислоти методом хімічного осадження для розробки енерго- і ресурсозберігаючої технології відновлення цінних неорганічних речовин із твердих побутових відходів. Предметом дослідження обрано порошки катодолюмінофорів з телевізійних кінескопів і комп'ютерних моніторів, призначених до утилізації.

Викладення основного матеріалу. Для досягнення мети дослідження відпрацьовані телевізори демонтували, знімали скляний конус, відокремлювали екранне скло для зчищення з його

DOI 10.15276/opu.1.45.2015.25

© Н.І. Завгородня, О.А. Піоваров, 2015

поверхні катодоліумінофорів. Було відібрано декілька зразків різних катодоліумінофорів з телевізорів різних марок: “Радуга”, “Сапфір-311”, “Горизонт 107”, “Чайка С275Д”, “Беларусь”, “Рассвет 304”, “Електрон”, “Рекорд 3101”, “Юность 405”, “Фотон 234”. Для визначення хімічного складу порошків люмінофорів їх зважували, збирали в пробірки та ідентифікували. Хімічний склад люмінофорів з кожної пробірки визначали методом рентгенофазового аналізу на спектрометрі “ДРОН-2” в $\text{CoK}\alpha$ -випромінюванні [5]. При підготовці порошкових катодоліумінофорів для аналізу дотримані такі вимоги: кількість люмінофорів не вище 3...5 г, розмір часток не більше 1...5 мкм, поверхня зразка строго паралельна каймі кювети, товщина зразка не більше 10 мм. Вихідний порошок перемішували з в’язучою речовиною.

Рентгенографія зразків дозволила ідентифікувати кристалічні фази на основі властивих їм значень міжплощинних відстаней d_{hkl} та інтенсивності ліній I_{hkl} рентгенівського спектра за допомогою картотеки ASTM, а також визначити кількість фаз в досліджуваних зразках. Як приклад на рис. 1 наведено рентгенограму, яка свідчить про наявність фактичної основи досліджуваних порошків, що складаються з α та β модифікацій сульфідів цинку, інші компоненти представлені в такій невеликій кількості, що не фіксуються.

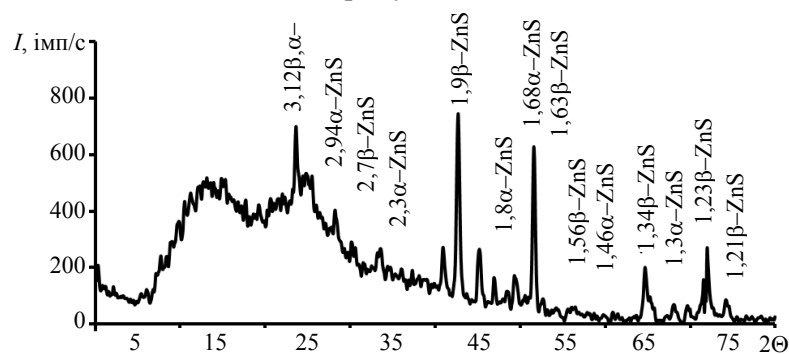


Рис. 1. Рентгенограма типової проби катодоліумінофора

Аналогічний хімічний склад з незначними коливаннями концентрацій компонентів мали інші відібрані для досліджень зразки. З метою утилізації визначених катодоліумінофорів можна прийняти усереднений їх склад в подальших дослідженнях.

Вміст активаторів в досліджуваних зразках визначено шляхом рентгенофлуоресцентного аналізу на спектрометрі “СПРУТ”. В основу методу покладено аналіз характеристичного спектра вторинного флуоресцентного випромінювання проби, який виникає під дією більш жорсткого рентгенівського випромінювання. Як приклад на рис. 2 наведено спектр зразка катодоліумінофора, який відображає елементний склад вихідного зразка, оскільки атоми хімічних елементів мають свої характеристичні лінії, індивідуальні для кожного елемента. Наявність в спектрі характеристичних ліній вказує на якісний склад зразка, а вимірювання інтенсивності цих ліній дозволяє кількісно оцінити концентрацію речовин, які входять до складу люмінофора [6].

Якісний аналіз катодоліумінофорів виконували шляхом порівняння отриманого спектра флуоресценції зразка (найбільш характеристичних піків випромінювання) з табульованими значеннями цих величин у відповідному атласі спектральних ліній відомих елементів. Виконували якісний аналіз скануванням спектра вторинного випромінювання в широкому, максимально можливому діапазоні довжин хвиль з виділенням характеристичних ліній елементів, які містяться в зразку. В результаті аналізу виявлено такий фактичний хімічний склад вихідного порошку: Zn, Y, Sr, Co, Ce, Al, S, Cd, Eu, W, Nb, Au.

Як видно з результатів рентгенофазового та рентгенофлуоресцентного аналізу, основу катодоліумінофорів складає сульфід цинку. Очевидно, якщо його вилучити з основної маси відпрацьованого катодоліумінофора, то з отриманого залишку можливо додаткове отримання інших хімічних елементів в неорганічній формі. З цією метою досліджено процес повного розчинення вихідних зразків люмінофора і подальшого селективного осадження основи вихідної маси — сульфід цинку. Відповідно запропоновано методику підготовки вихідних реагентів для

переведення в розчин складових порошків катодоліумінофорів [3] — визначені необхідні концентрація, об'єм, рН та кількість соляної кислоти у відповідності до рівняння хімічної реакції, в першу чергу, сульфід цинку з розчином соляної кислоти.

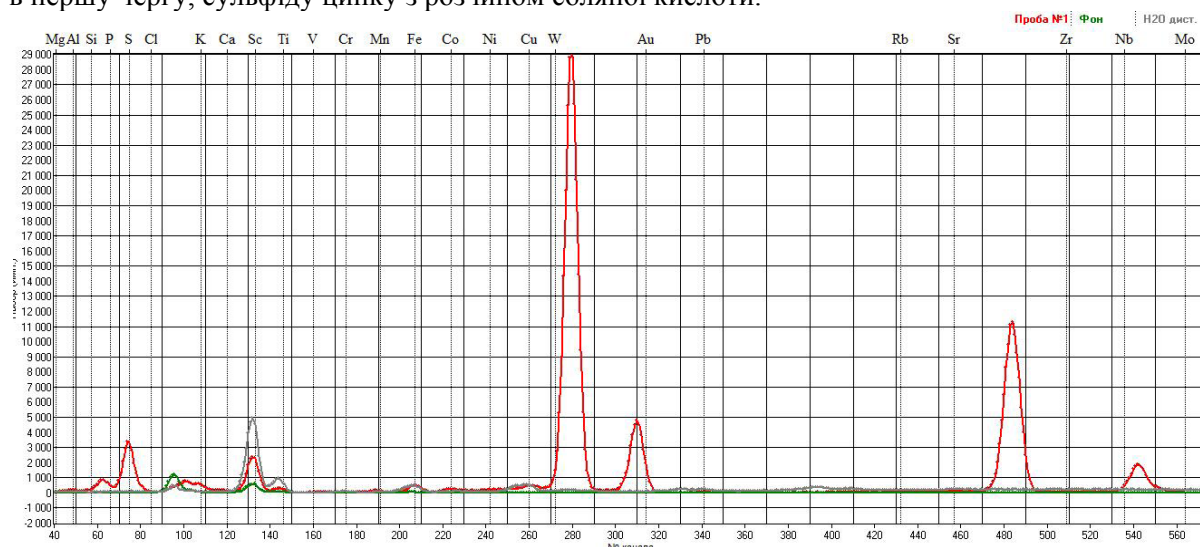


Рис. 2. Спектр розподілу енергії випромінювання типового катодоліумінофора

Умови розчинення: наважка катодоліумінофора 1 г, об'єм кислоти 100 мл, концентрація кислоти 37 %, температура 20 °С:



Подальше осадження сульфід цинку у вигляді чистих кристалів виконували за рахунок додавання до розчину сульфід амонію згідно з реакцією



Умови осадження такі: кількість осаджувача в 2,5 рази більша теоретичного, об'єм розчину 100 мл, об'єм осаджувача 5 мл, температура 60 °С, швидкість зливання розчину повільна.

Рентгенограма отриманого осаду ZnS аналогічна рентгенограмі зразка катодоліумінофорів, що вказує на достатньо високу чистоту сульфід цинку.

Результати досліджень представлені на рисунках 3...5. На рис. 3 представлено кінетичні криві зміни концентрації сульфід цинку в розчині в процесі його осадження в кристалічній формі. Наведені дані вказують на наявність індукційного періоду протягом 15 хв, обумовленого перебігом хімічної взаємодії хлорид цинку з сульфідом амонію (2) з подальшим осадженням кристалічного сульфід цинку.

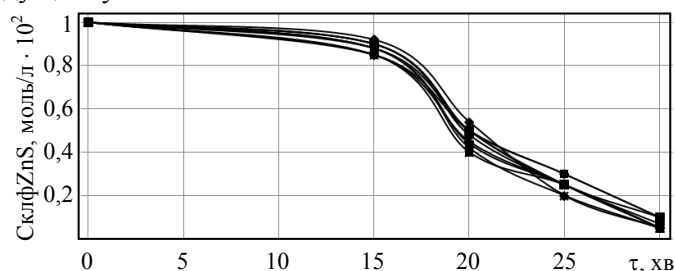


Рис. 3. Зміна концентрації основи катодоліумінофорів з часом:

◆ — проба 1, ■ — 2, ▲ — 3, × — 4, * — 5, ● — 6, + — 7, — — 8

Процес розчинення основи катодоліумінофора в розчині 37 % соляної кислоти можна охарактеризувати зміною концентрації основи катодоліумінофора, а також ступенем перетворення основи катодоліумінофора (рис. 4). Аналогічні характеристики отримані в процесі осадження для інших вихідних зразків.

Швидкість реакції розчинення основи катодоліумінофора

$$\omega = -\frac{dC_a}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_2(a-x)\left(b - \frac{m}{n}x\right), \quad (3)$$

де a, b — початкові концентрації відповідно ZnS та HCl;

x — зміна концентрації ZnS за час t ;

n, m — стехіометричні коефіцієнти відповідно ZnS та HCl.

Звідси

$$k_2 = \frac{1}{t} \cdot \frac{1}{2a-b} \cdot \ln \frac{b(a-x)}{a(b-2x)}. \quad (4)$$

Вплив температури на константу швидкості реакції за рівнянням Арреніуса

$$K = k_0 \exp(-E_A/RT),$$

де k_0 — перед експоненціальний множник, $k_0 = A^{0,4343C}$;

C — стала інтегрування;

E_A — енергія активації, КДж/моль;

R — стала Больцмана, Дж/моль·К;

T — температура, К.

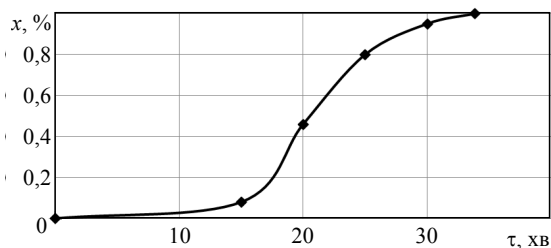


Рис. 4. Ступінь перетворення основи катодоліумінофорів при розчиненні в соляній кислоті

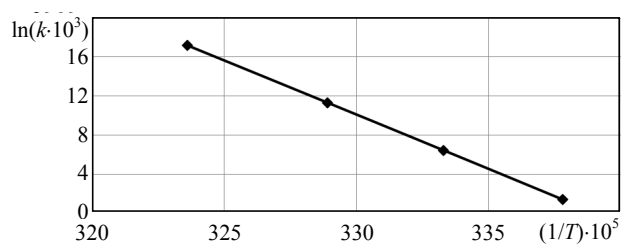


Рис. 5. Вплив температури на константу швидкості реакції при розчиненні основи катодоліумінофора

В таблиці наведені результати розрахунку констант швидкості реакції за рівняннями (3) та (4) для типового зразка катодоліумінофорів.

Константи швидкості реакції

Температура T, K	Час t, c	Концентрація ZnS $(a-x)_2$ моль/л · 10 ⁻²	Концентрація HCl $(b-2x)_2$ моль/л · 10 ⁻²	Константа швидкості $k \cdot 10^{-5}$ за (1)	Константа швидкості $k \cdot 10^{-5}$ за (2)	Енергія активації E_A , КДж/ моль
	0	1	10	—	—	—
296	900	0,88	9,76	14,25	2,82	143,780
300	1200	0,42	8,84	64,50	14,16	143,810
304	1500	0,14	8,28	113,9	31,02	145,102
309	1800	0,07	8,14	171,40	39,48	145,541

Досліджено кінетичні параметри і розраховано константу швидкості й енергію активації вилугування з вихідного розчину. Відновлений сульфід цинку використано як стабілізатор до барвників при дослідному виготовленні склокерамічної плитки.

Висновки. Таким чином, в роботі визначено оптимальні фізико-хімічні умови вилучення сульфідів цинку як вторинної неорганічної речовини з відпрацьованих катодоліумінофорів видалених із вжитку телевізійних кінескопів і комп'ютерних моніторів з розчинів соляної кислоти методом хімічного осадження. Результати дослідження дають можливість розробки енерго- та ресурсозберігаючої технології відновлення цінних неорганічних речовин із твердих побутових відходів, таких як порошки катодоліумінофорів з телевізійних кінескопів і комп'ютерних моніторів, призначених до утилізації.

Висвітлений підхід до утилізації катодоліумінофорів відпрацьованих телевізійних кінескопів і комп'ютерних моніторів дозволяє: зменшити вартість захоронення шкідливих речовин за рахунок застосування спеціальних технологій, пов'язаних зі спорудженням відповідних сховищ і відведенням під них територій; зменшити вплив шкідливих речовин на довкілля, оскільки існуючі методи захоронення не завжди забезпечують належну ізоляцію від довкілля; зменшити нераціональне використання рідкісних і цінних матеріалів, що сприятиме розвитку ресурсозберігаючих технологій і екологічній безпеці.

Література

1. Маковецька, Ю.М. Вторинне ресурсокористування в Україні і регіональні аспекти його становлення / Ю.М. Маковецька // Регіональна економіка. — 2011. — № 3. — С. 172 — 180.
2. Luminescence in Sulfides: A Rich History and a Bright Future / P.F. Smet, I. Moreels, Z. Hens, D. Poelman // Materials. — 2010. — Vol. 3, Issue 4. — PP. 2834 — 2883.
3. Горох, Н.П. Экологическая оценка вредных веществ при комплексной утилизации муниципальных отходов / Н.П. Горох // Коммунальное хозяйство міст. Серія: Економічні науки. — 2005. — № 63. — С. 172 — 181.
4. Богатырева, А.А. Разработка технологии получения ЛДП на основе оксосульфида иттрия / А.А. Богатырева, В.М. Ищенко, О.Я. Манаширов // Известия ВУЗов. Химия и хим. технология. — 2007. — Т. 50, Вып. 8. — С. 38 — 42.
5. Завгородня, Н.І. Дослідження структури відновленого сульфідів цинку із відпрацьованих катодоліумінофорів / Н.І. Завгородня // Технологічний аудит та резерви виробництва. — 2014. — Том 6, № 5(20). — С. 4 — 7.
6. Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis / B. Beckhoff, B. Kanngießer, N. Langhoff, et al. — Berlin; New York: Springer, 2006. — 878 p.

References

1. Makovetska, Yu.M. (2011). The secondary resources exploitation in Ukraine and regional aspects of their formation. *Regional Economy*, 3, 172-180.
2. Smet, P.F., Moreels, I., Hens, Z. and Poelman, D. (2010). Luminescence in sulfides: A rich history and a bright future. *Materials*, 3(4), 2834-2883.
3. Gorokh, N.P. (2005). Environmental assessment of harmful substances in comprehensive utilization of municipal waste. *Kommunal'noe khoziaistvo gorodov*, 63, 172-181.
4. Bogatyryova, A.A., Ishchenko, V.M. and Manashirov, O.YA. (2007). Development of LDP obtaining technology on the basis of yttrium oxosulfide. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii: Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya*, 50(8), 38-42.
5. Zavgorodnia, N. (2014). Structure investigation of the recovered zinc sulfide from fulfilled electron-excited phosphorus. *Technology Audit and Production Reserves*, 6(5), 4-7.
6. Beckhoff, B., Kanngießer, B., Langhoff, N., Wedell, R. and Wolff, H. (Eds.) (2006). *Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis*. Berlin; New York: Springer.

АНОТАЦІЯ / АННОТАЦИЯ / ABSTRACT

Н.І. Завгородня, О.А. Півоваров. Відновлення сульфідів цинку з відпрацьованих телевізійних кінескопів і комп'ютерних моніторів. Висвітлено один із шляхів відновлення та використання вторинної сировини із твердих побутових відходів для вирішення в поєднанні економічних та екологічних проблем. Метою є визначення оптималь-

них фізико-хімічних умов вилучення сульфиду цинку як вторинної неорганічної речовини з відпрацьованих катодоліумінофорів видалених із вжитку телевізійних кінескопів і комп'ютерних моніторів з розчинів соляної кислоти методом хімічного осадження для розробки енерго- і ресурсозберігаючої технології відновлення цінних неорганічних речовин із твердих побутових відходів. Започатковано наукові дослідження фізико-хімічних і механічних властивостей сульфиду цинку як вторинної сировини в порівнянні з властивостями сульфиду цинку із чистої первинної сировини. Результати дослідження дають змогу зменшення нерационального використання ресурсів неорганічних речовин, зокрема сульфиду цинку, ліквідації захоронення шкідливих речовин з відходів, які належать до першого і другого класів небезпеки, підвищення економічного ефекту від відведеної під захоронення території.

Ключові слова: утилізація, катодоліумінофори, рентгенофазовий та рентгенофлуоресцентний аналіз.

Н.И. Завгородняя, А.А. Пивоваров. Восстановление сульфида цинка из отработанных телевизионных кинескопов и мониторов компьютеров. Описан один из путей восстановления и использования вторичного сырья из твердых бытовых отходов для решения в единстве экономических и экологических проблем. Целью является определение оптимальных физико-химических условий извлечения сульфида цинка как вторичного неорганического вещества из отработанных катодоліумінофоров вышедших из употребления телевизионных кинескопов и мониторов компьютеров из растворов соляной кислоты методом химического осаждения для разработки энерго- и ресурсосберегающей технологии восстановления ценных неорганических веществ из твердых бытовых отходов. Положено начало научным исследованиям физико-химических и механических свойств сульфида цинка как вторичного сырья по сравнению со свойствами сульфида цинка из чистого первичного сырья. Результаты исследования дают возможность уменьшения нерационального использования ресурсов неорганических веществ, в частности сульфида цинка, устранение захоронения вредных веществ из отходов, которые относятся к первому и второму классам опасности, повышение экономического эффекта от отведенной под захоронение территории.

Ключевые слова: утилизация, катодоліумінофори, рентгенофазовый и рентгенофлуоресцентный анализ.

N.I. Zavgorodnia, A.A. Pivovarov. Zinc sulfide restoration from the used television kinescopes and monitors of computers. One of the ways of restoration and use of secondary raw materials of waste for the decision both economic and environmental problems is described. Definition of optimum physical and chemical conditions of extraction of sulfide of zinc as secondary inorganic substance from the fulfilled katodolyuminoфор from the television kinescopes and computers monitors removed from the use from solutions of hydrochloric acid by method of chemical sedimentation for development power- and resource- saving technology of restoration of valuable inorganic substances from municipal solid waste is the aim of research. The foundation for scientific researches of the physical, chemical and mechanical properties of sulfide of zinc as secondary raw materials in comparison with zinc sulfide from pure primary raw materials is laid. The results of the study allow to reduce the irrational use of resources of inorganic substances, particularly of sulfide of zinc, to eliminate the burial of harmful substances from deviations which belong to the first and second class of danger, to increase the economic effect of the territory allotted for burial.

Keywords: utilization, katodolyuminoфорs, X-ray phase and X-ray fluorescent analysis.

Надійшла до редакції 10 січня 2015 р.