

На правах рукописи

Тихонова Елена Леонидовна

**ВЫДЕЛЕНИЕ СЕЛЕНА, ОКСИДОВ СЕЛЕНА И ЦИНКА
ИЗ ОТХОДОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ И
ПЕРЕРАБОТКЕ CVD-ZnSe**

Специальность 02.00.01 - Неорганическая химия

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Е. Тихонова

Нижний Новгород - 2005

Работа выполнена на кафедре неорганической химии Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского

Научные руководители: доктор химических наук, профессор
Еллиев Юрий Ефремович,
доктор химических наук
Гаврищук Евгений Михайлович

Официальные оппоненты:

Доктор химических наук, профессор

Евгений Владимирович Сулейманов

Доктор технических наук **Олег Николаевич Калашник**

Ведущая организация:

Институт общей и неорганической химии РАН (г. Москва)

Защита диссертации состоится « 10 » июня 2005 года в 12⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 002.104.01 при Институте химии высокочистых веществ РАН по адресу: 603600 г. Нижний Новгород, ГСП - 75, ул. Тропинина, 49.

С диссертацией можно ознакомиться в Фундаментальной библиотеке Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского и в библиотеке Института химии высокочистых веществ РАН

Автореферат разослан « 6 » мая 2005 года

Ученый секретарь диссертационного совета

Гаврищук

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Селенид цинка является одним из важнейших материалов современной инфракрасной оптики. Основное применение он находит при изготовлении оптических элементов мощных CO_2 - лазеров. Наилучшими оптико-механическими характеристиками обладает материал, полученный методом осаждения из газовой фазы по реакции взаимодействия паров цинка и селеноводорода. Использование этого метода приводит к образованию в процессе синтеза значительного количества отходов. Для изготовления оптических элементов полученный селенид цинка подвергается химико - механической обработке. Наличие на этой стадии большого числа операций и высокие требования к конечному изделию приводят к образованию дополнительного количества отходов. Оптические элементы из селенида цинка после их разрушения в процессе эксплуатации также представляют один из видов отходов.

Количество накопленных отходов ежегодно увеличивается, все они являются токсичными, поэтому проблема их переработки в настоящее время является актуальной прежде всего с точки зрения экологии. Экономически целесообразным и важным является извлечение из отходов продуктов, которые могут найти применение, в том числе и для синтеза селенида цинка.

Цель работы. Целью настоящей работы являлась разработка методик получения селена, оксидов селена и цинка из отходов, образующихся при синтезе селенида цинка и изготовлении оптических элементов на его основе для создания безотходного экологически чистого производства. При разработке методик следовало учитывать, что переработке подвергаются отходы производства высокочистого селенида цинка. Поэтому ее необходимо было ориентировать на получение перечисленных веществ в чистом состоянии. Для дос-

тижения поставленной цели необходимо было решить следующие конкретные задачи:

1. Провести классификацию отходов производства селенида цинка и возможных способов их переработки.
2. Определить качественный и количественный составы продуктов взаимодействия селенида цинка с кислородом и минеральными кислотами.
3. Исследовать влияние условий процессов окисления (температуры, размеров частиц селенида цинка, скорости потока воздуха, наличия в нем добавок, концентрации кислоты) на их скорость и состав продуктов.
4. Установить примесный состав полученных продуктов.
5. Разработать конструкции и изготовить установки для переработки значительных количеств отходов.

Научная новизна работы. В работе впервые предложена классификация отходов, образующихся в процессах синтеза селенида цинка CVD-методом и его механической обработки, проведены оценки их количеств и определены направления переработки.

Впервые проведено комплексное исследование процесса окисления селенида цинка кислородом. Выполнен термодинамический анализ систем селенид цинка - воздух и селенид цинка - кислород. Определены качественный и количественный составы продуктов окисления, установлено влияние условий процесса на состав летучих продуктов. Предложено уравнение реакции, описывающее процесс взаимодействия селенида цинка с кислородом и учитывающее изменение соотношения компонентов в летучих продуктах в зависимости от степени превращения селенида цинка. Изучено влияние температуры, размеров частиц селенида цинка, скорости потока воздуха, добавок азотной кислоты в поток воздуха на скорость и механизм процесса окисления и состав летучих продуктов.

Исследован процесс окисления селенида цинка азотной кислотой. Выявлены зависимость состава продуктов их взаимодействия от концентрации кислоты и автокаталитический характер процесса.

Определены условия для получения индивидуальных веществ - селена и диоксида селена - при окислении селенида цинка кислородом и азотной кислотой, разработаны методики их извлечения из отходов, содержащих селенид цинка, и установки для их осуществления.

Практическая ценность работы.

Созданы и функционируют установки для получения значительных (килограммовых) количеств высокочистых селена и диоксида селена из отходов, содержащих селенид цинка. Селен при этом возвращается в производственный цикл $CVD - ZnSe$.

Диоксид селена применяется для утилизации непрореагировавшего селеноводорода при синтезе селенида цинка. По сравнению с использовавшимся ранее методом поглощения селеноводорода раствором гидроксида калия, этот способ позволяет получать в одну стадию селен и также возвращать его в производственный цикл.

Результаты, полученные при изучении жидкофазного окисления селенида цинка, используются при разработке основ химико - механического полирования селенида цинка.

На защиту выносятся:

1. Результаты макрокинетических исследований процесса окисления селенида цинка кислородом воздуха в интервале температур $430-700^{\circ}C$; влияния условий процесса (температуры, размеров частиц селенида цинка, скорости потока воздуха, наличия добавок в потоке окислителя) на скорость процесса и состав продуктов окисления.

2. Оптимальные режимы выделения селена и диоксида селена при окислении селенида цинка.

3. Результаты исследования окисления селенида цинка азотной кислотой; влияние концентрации кислоты, размеров частиц селенида цинка на скорость процесса и состав продуктов окисления.

4. Методики получения селена, оксидов селена и цинка и селенита цинка из отходов производства селенида цинка.

Апробация работы. Результаты работы докладывались и обсуждались на конференциях молодых ученых-химиков г. Нижнего Новгорода (Нижний Новгород, ННГУ, 1998, 1999, 2000), городском семинаре по химии высокочистых веществ (Нижний Новгород, ИХВВ РАН, 1999, 2000, 2004), XI Конференции по химии высокочистых веществ (Нижний Новгород, ИХВВ РАН, 2000) и XII Конференции «Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение» (Нижний Новгород, ИХВВ РАН, 2004).

Публикации. По теме работы опубликовано 4 статьи в научных журналах и тезисы 5 докладов на научных конференциях.

Структура и объем работы. Диссертация изложена на 115 страницах машинописного текста, состоит из введения, 4 глав, выводов, списка использованных источников (113 наименований) и содержит 16 таблиц и 16 рисунков.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дана общая характеристика работы, показана актуальность исследования, сформулирована цель работы, освещены научная новизна и практическая ценность результатов, определены основные научные положения, которые выносятся на защиту.

В первой главе, являющейся литературным обзором, рассмотрены свойства и методы получения селенида цинка, селена, оксидов селена и цинка.

В результате анализа литературных данных по получению селенида цинка и изготовлению оптических элементов на его основе установлены причины образования отходов, их химическая природа и фазовый состав.

Представлен обзор литературных данных о выделении селена и диоксида селена из селенидов. Все они относятся к переработке природных селенидов меди, свинца, серебра. Для этих целей применяются главным образом методы жидкофазного окисления, имеются также указания о возможности применения окислительного обжига. Для селенида цинка имеется несколько работ, посвященных его высокотемпературному окислению кислородом. Сведения, содержащиеся в них, немногочисленны и содержат ряд противоречий.

Из обзора следует, что опубликованных данных недостаточно для выбора оптимальных условий проведения процессов окисления селенида цинка различными окислителями и для разработки способов переработки отходов.

На основании анализа литературных данных сформулированы основные цели и задачи работы.

Вторая глава посвящена экспериментальному изучению процесса окисления селенида цинка кислородом.

С целью исследования возможностей метода окисления, выбора условий проведения эксперимента предварительно был проведен термодинамический анализ систем селенид цинка - воздух и селенид цинка - кислород. Расчеты выполнялись с использованием программного комплекса Chemical

Thermodynamic Calculator (CTC) для различного стехиометрического соотношения исходных реагентов в интервале температур 500 - 1500 К. Расчеты показали, что результаты, полученные для системы селенид цинка - воздух, мало отличаются от аналогичных результатов, полученных для системы селенид цинка-кислород. Во всем исследованном интервале температур в конденсированном состоянии основным продуктом является оксид цинка. В газовой фазе основным продуктом окисления является диоксид селена (в условиях избытка кислорода) и селен (в условиях недостатка кислорода).

Для определения качественного и количественного составов продуктов взаимодействия селенида цинка с кислородом проводили окисление навесок массой 18.00 ± 0.01 г в трубчатом кварцевом реакторе, расположенном наклонно. При нагревании в нем создавался непринудительный поток воздуха. Твердый остаток по окончании процесса анализировали рентгенофазовым методом на приборе ДЮН - 3 (излучение $\text{Cu} - K_{\alpha}$, $\lambda = 1.58148$ нм, Ni - фильтр, сцинтилляционный счетчик). Во всем исследованном интервале температур 430 - 700 °С в остатке обнаружен только оксид цинка. Это было подтверждено и гравиметрически. Для определения состава летучих продуктов использовали химические методы с применением сероводорода, тиомочевины, воды и растворов тиосульфата натрия, серной кислоты и сульфита натрия. Соответствующие методики представлены в работе. Массы навесок селенида цинка составляли от 600 г до 800 г. Было установлено, что летучие продукты представляют собой смесь селена и диоксида селена, причем их соотношение изменяется в ходе процесса. На начальном этапе окисления в летучих продуктах доля селена велика, с течением времени она снижается до нуля (рис. 1 кривая 1). Если реактор полностью заполнить селенидом цинка и пропустить воздух принудительно, то содержание селена в тех же условиях будет еще выше (рис. 1 кривая 2).

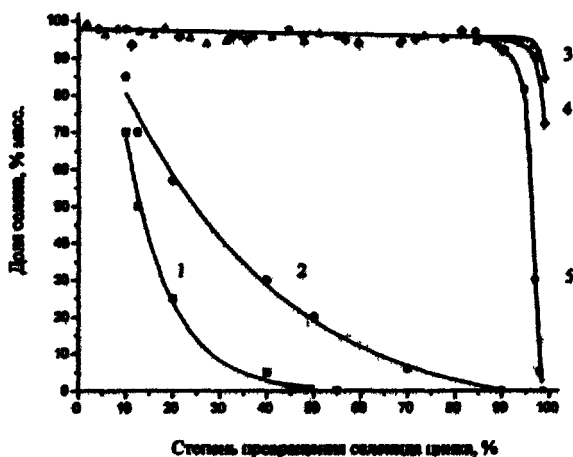
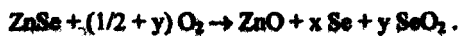


Рис.1. Содержание селена в летучих продуктах селенида цинка при окислении продукта.

1 – пористый продукт, 2 – плотный продукт.

Температура 600 °C, размеры частиц ZnSe 1.5 - 2.5 мкм

На основании полученных данных предложено следующее уравнение взаимодействия селенида цинка с кислородом:



Коэффициенты x и y в уравнении изменяются в ходе процесса. Сумма их равна 1.

Для объяснения изменения содержания селена в летучих продуктах было высказано предположение о том, что выделяющийся диоксид селена взаимодействует с непрореагировавшим селенидом цинка с образованием селена по реакции:



Проведенные термодинамические расчеты системы $\text{ZnSe} - \text{SeO}_2$ в температурном интервале 500 - 1500 К подтвердили возможность реализации этого процесса. Таким образом, если создать условия, в которых весь выделяющийся диоксид селена будет взаимодействовать с селенидом цинка (фактически условия недостатка окислителя), можно получить продукт, содержащий только селен.

Эти условия были реализованы при пропускании принудительного потока воздуха через слой селенида цинка, полностью заполняющий реактор большой длины (в наших экспериментах длина реактора составляла 1150 мм). Окисление при этом протекает первоначально в узкой зоне в начале реактора, при этом летучие продукты окисления проходят через слой непрореагировавшего селенида цинка и поступают в приемники. Результаты определения доли селена в летучих продуктах представлены на рис. 1 (кривые 3 - 5). Во всем исследованном интервале скоростей потоков воздуха (9.5 - 220 мл / мин) содержание селена одинаково и составляет 95-99 мас.%. Различие начинает проявляться в конце процесса, когда остается небольшой слой непрореагировавшего селенида цинка. Чем выше скорость потока, тем раньше и существеннее начинает снижаться доля селена в летучих продуктах. Увеличение скорости потока приводит к значительному уменьшению времени процесса (от 240 часов для скорости потока 9.5 мл / мин до 20 часов для скорости 220 мл / мин). С практической точки зрения оптимальным является использование максимальной скорости потока с последующим ее снижением по достижении степени превращения $\cong 70 \%$.

Для получения в летучих продуктах диоксида селена необходимо реализовать условия избытка окислителя. Для этого выделяющийся в ходе процесса селен необходимо окислить дополнительным количеством воздуха, кислорода или иного окислителя (например, парами азотной кислоты). Для реализации данных условий была разработана установка двухстадийного окисления селенида цинка кислородом. Схема ее представлена в работе. Установка включает

две высокотемпературные зоны. Окисление селенида цинка кислородом протекает в первой зоне при температуре 560-600 °С. Летучие продукты (смесь селена и диоксида селена) из первой зоны потоком окислителя переносятся во вторую зону, в которую подается дополнительное количество кислорода. При температуре 700 °С в ней происходит окисление селена до диоксида селена. В приемнике летучих продуктов конденсируется индивидуальный диоксид селена. Если в качестве окислителя образующегося селена использовать азотную кислоту, то процессы окисления селенида цинка воздухом и окисления селена парами азотной кислоты можно проводить в одной температурной зоне. В этом случае емкость с кислотой помещается на входе в реактор окисления непринудительным потоком воздуха. В приемниках летучих продуктов также конденсируется диоксид селена.

Для определения оптимальных условий процесса было изучено влияние температуры на его скорость. Соответствующие кинетические кривые представлены на рис. 2. Видно, что увеличение температуры выше 550°С не приводит к существенному увеличению скорости процесса.

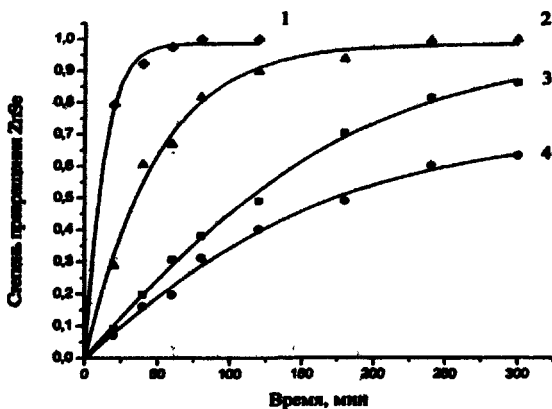


Рис. 2. Кинетические кривые окисления селенида цинка кислородом воздуха. Температура, °С: 1 – 700, 2 – 550, 3 – 500, 4 – 430.

Зависимость времени 90 %- ного окисления (величины, обратной скорости процесса) от средних размеров частиц представлена на рис. 3. Оптимальными являются размеры частиц от 2.0 мм до 4.0 мм. С увеличением размера частиц время окисления значительно возрастает (правая ветвь кривой), что связано, вероятно, с диффузией вглубь зерна. Уменьшение размеров частиц (левая ветвь кривой) также приводит к увеличению времени процесса, что, вероятно, связано с затруднением диффузии вглубь шихты. Подобный механизм в литературе уже обсуждался на примере обжига пирита.

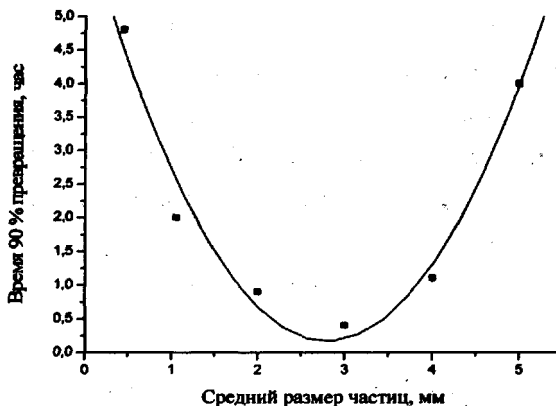


Рис. 3. Зависимость времени 90 %- ного окисления селенида цинка кислородом воздуха от размеров частиц ZnSe. Температура 560 °C

Для подтверждения этого предположения была определена лимитирующая стадия процесса. Использовали модель с фронтальным перемещением зоны реакции, в рамках которой лимитирующую стадию процесса можно определить экспериментально из зависимости степени превращения исходного вещества от температуры, времени процесса или размеров частиц.

В рамках теории в кинетической области протекания процесса его скорость сильно зависит от температуры, при лимитировании процесса подводом

реагента как к поверхности так и вглубь зерна, его скорость слабо зависит от температуры. Так как при температурах выше 550 °С скорость процесса окисления селенида цинка увеличивается незначительно, то процесс начинает протекать в диффузионной области.

Для определения вида диффузии были изучены зависимости степени превращения от относительного времени процесса. Расчет зависимости между временем обжига и степенью превращения твердого реагента в рамках модели показывает, что для внедиффузионной области протекания гетерогенного процесса зависимость между ними имеет линейный характер:

$$\tau = \tau_n \cdot \alpha ,$$

для внутрдиффузионной области:

$$\tau = \tau_n \cdot [1 - 3(1 - \alpha)^{2/3} + 2(1 - \alpha)] ,$$

для кинетической области (для реакции первого порядка):

$$\tau = \tau_n [1 - (1 - \alpha)^{1/3}] .$$

На основании этих уравнений были построены теоретические кривые в координатах $\alpha - \tau / \tau_n$, где τ - текущее, а τ_n - полное время процесса (рис. 4).

На этом же рисунке представлены экспериментальные значения степени превращения в зависимости от относительного времени окисления для частиц всех исследованных размеров. Сравнение их с теоретическими кривыми показывает хорошее соответствие экспериментальных данных с рассчитанными по уравнению для внутрдиффузионной области протекания процесса.

Третья глава посвящена экспериментальному изучению жидкофазного окисления селенида цинка.

Было рассмотрено взаимодействие селенида цинка с различными окислителями. Для определения качественного состава продуктов окисления использовали химические методы и метод рентгенофазового анализа.

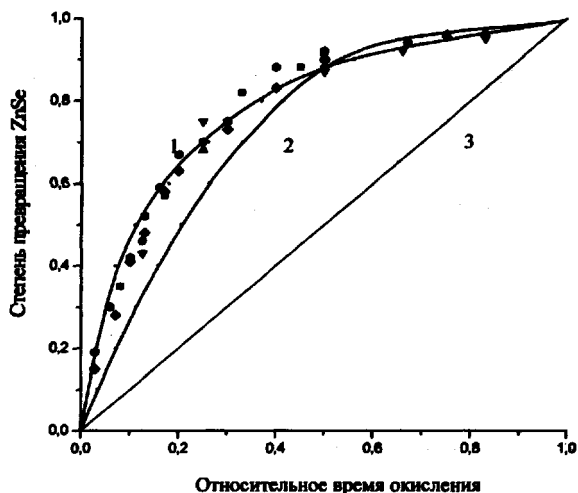


Рис 4. Зависимость степени превращения селенида цинка от относительного времени окисления.

Теоретические кривые при лимитировании процесса:

1- внутренней диффузией, 2- химической реакцией, 3- внешней диффузией.

Экспериментальные значения для размеров частиц, мм:

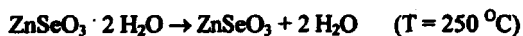
● - 4.5 – 6.5; ▲ - 3.5 – 4.5; ▼ - 2.5 – 3.5;
 ◆ - 1.5 – 2.5; ♦ - 0.6 – 1.5; ■ - 0.3 – 0.6.

С точки зрения величины скорости процесса, химического состава образующихся продуктов из изученных окислителей предпочтение было отдано азотной кислоте. Было установлено, что характер ее взаимодействия с селенидом цинка определяется концентрацией. Зависимость доли селенсодержащих продуктов от концентрации кислоты представлена на рис. 5.

При концентрациях кислоты более 6.7 моль / л образуется только четырехвалентный селен и реакция протекает в соответствии с уравнением:



При выпаривании раствора досуха образуется дигидрат селенита цинка, который при нагревании разлагается на оксид цинка и диоксид селена:



В области концентраций от 2.0 моль / л до 6.7 моль / л в различных соотношениях образуются четырехвалентный и элементарный селен.

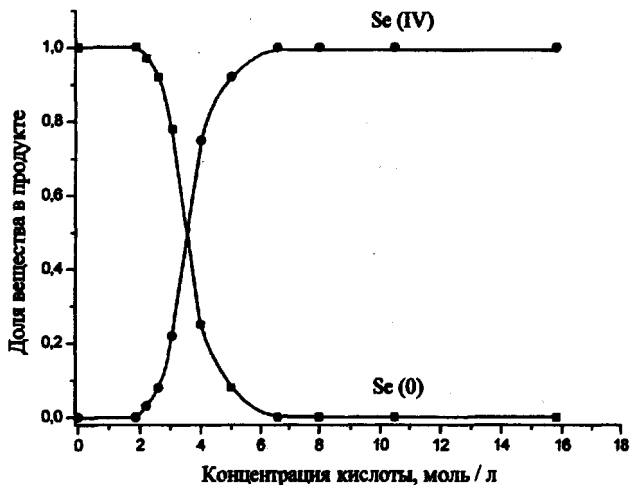


Рис. 5. Зависимость доли Se (0) и Se (IV) в селенсодержащих продуктах окисления селенида цинка азотной кислотой от ее концентрации

При концентрациях кислоты 2 моль / л и менее происходит образование селена по реакции:



Скорость растворения снижается с увеличением размеров частиц селенида цинка и уменьшением концентрации кислоты. Таким образом, оптимальной для получения селена является концентрация кислоты 2 моль / л. Кинетическая кривая растворения селенида цинка в ее четырехкратном избытке пред-

ставлена на рис. 6 (кривая 1). Она имеет s - образный характер, что характерно для автокаталитических процессов. Если после окончания процесса растворения полученный селен извлечь, довести концентрацию кислоты в оставшемся растворе до 2.0 моль/л, и в ней растворить новую порцию селенида цинка, скорость растворения увеличится по сравнению с первоначальной и в последующих циклах не изменится рис. 6 кривая 2. Это подтверждает предположение об автокаталитическом характере процесса. Проведенные дополнительно эксперименты показали, что реакцию ускоряют ионы Zn^{2+} .

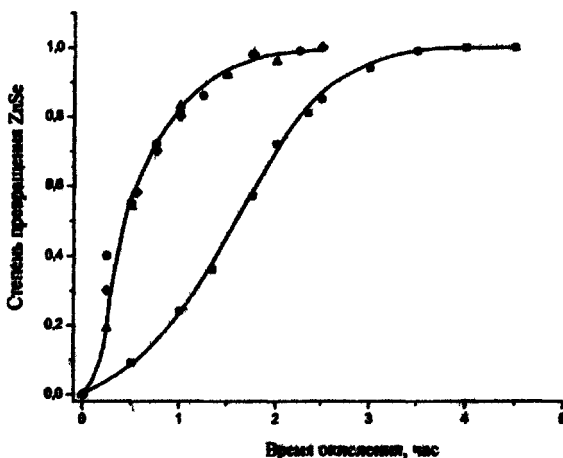


Рис. 6. Кинетические кривые окисления селенида цинка в азотной кислоте концентрацией 2.0 моль / л.

Цикл: □ - первый; ◇ - второй;
 △ - третий; ● - четвертый.

В четвертой главе проводятся обсуждение полученных результатов.

Образующиеся при синтезе селенида цинка CVD - методом и его дальнейшей обработке отходы различаются по химическому составу, агрегатному состоянию, степени дисперсности. В работе проведена их классификация, в соответствии с которой можно выделить три группы отходов (табл. 1).

Классификация отходов,
полученных при синтезе и переработке селенида цинка

Группа	Состав	Источники образования
Первая	Селенид цинка в виде компактного материала, который по характеристикам и геометрическим размерам не может быть использован для изготовления оптических элементов	- селенид цинка, осажденный в зоне улавливания порошкообразного продукта на стадии синтеза вещества; - обрезки пластин селенида цинка различных размеров, образующиеся на стадии механической обработки полученного поликристаллического селенида цинка; - оптические элементы из селенида цинка после их разрушения в процессе эксплуатации
Вторая	Смесь порошкообразных селенида цинка, абразивных, полирующих материалов и СОЖ	- отходы шлифовки и полировки оптических элементов из ZnSe
Третья	Селеноводород	Непрореагировавший селеноводород, уносимый из реактора потоком инертного газа

При переработке перечисленных отходов можно выделить два направления. Первое направление - получение селена, который в дальнейшем можно использовать для получения селеноводорода в процессе синтеза селенида цинка, при этом производственный цикл становится замкнутым. Высокоочищенный селен, кроме этого, находит широкое самостоятельное применение. Второе направление переработки - получение диоксида селена. Он находит как самостоятельное применение, так и используется для получения селена.

Для переработки отходов первой группы можно использовать окислительный обжиг и жидкофазное окисление. Высокотемпературное окисление является менее трудоемким и не требует большого количества реактивов, поэтому его применение является более целесообразным. Вариант осуществления процесса определяется выбранным направлением переработки. Для полу-

чения в летучих продуктах селена необходимо проводить окисление селенида цинка в условиях недостатка окислителя (в принудительном потоке воздуха). Для получения диоксида селена процесс проводят с дополнительным окислением кислородом, воздухом или иным окислителем.

Для переработки отходов второй группы применение метода окислительного обжига в рассмотренных вариантах затруднено по причине спекания частиц при нагревании. Для его применения необходимо создавать условия, препятствующие спеканию частиц (например, проводя процесс в "кипящем слое" или с вращением реактора).

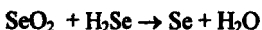
Другой путь их переработки - применение жидкофазных методов. Для получения диоксида селена необходимо использование концентрированной кислоты с последующим выпариванием и разложением остатка. Для получения селена необходимо использование азотной кислоты с концентрацией 2 моль / л. Основным недостатком метода является большой расход кислоты. Для получения 1.0 г селена расход концентрированной кислоты (массовая доля 63 %) составляет (с учетом трех - четырехкратного избытка) около 9 мл. Возможность применения оставшегося после реакции раствора для повторного растворения селенида цинка существенно снижает это количество (до 2.2 мл концентрированной кислоты на 1.0 г селена). К другим недостаткам метода относятся большое число используемых операций (измельчение селенида цинка, разбавление концентрированной азотной кислоты, растворение селенида цинка, фильтрование раствора с целью отделения селена, выпаривание фильтрата). В ходе операций возможно загрязнение получаемого продукта и образование в нелетучих продуктах смеси оксидов цинка и алюминия, разделение которых вследствие схожести химических свойств затруднено.

Важным преимуществом предложенных методик переработки отходов, образующихся при синтезе и переработке селенида цинка является получение продуктов в чистом состоянии. Полученный окислительным обжигом отходов первой группы селен содержит примеси металлов на уровне 10^{-5} - 10^{-7} мас. %.

Селен, полученный растворением отходов второй группы в разбавленной азотной кислоте содержит примеси в более высоких концентрациях (от 10^{-2} мас. %). Диоксид селена, полученный предложенными способами, содержит примеси металлов на уровне 10^{-3} - 10^{-5} мас. %. Сведения о примесном составе селена и диоксида селена, полученных различными способами, представлены в табл. 2.

Для синтеза селенида цинка в лаборатории оптических материалов ИХВВ РАН используется селен с содержанием основного вещества 99.7% масс. Селен, полученный всеми перечисленными выше способами (включая селен, полученный растворением в разбавленной азотной кислоте) является более чистым и может быть использован для синтеза селенида цинка.

Диоксид селена нами предложено использовать в качестве окислителя селеноводорода на выходе из реактора синтеза селенида цинка (отходов третьей группы). Продуктом их взаимодействия является селен:



До постановки настоящей работы для поглощения селеноводорода использовали водные растворы гидроксида калия. Образующиеся при этом растворы, содержащие смесь селенитов и селенатов калия, не находили дальнейшего применения и складировались. Для выделения из них селена необходимо подобрать подходящий восстановитель. Таким образом процесс выделения селена является двухстадийным. Использование для восстановления селеноводорода диоксида селена позволяет получать селен в одну стадию. Именно этот способ в настоящее время используется для поглощения селеноводорода при синтезе селенида цинка CVD - методом в лаборатории оптических материалов ИХВВРАН.

Во всех предложенных методиках нелетучим продуктом является оксид цинка. Технология его восстановления до металлического цинка к настоящее время разработана и применяется в промышленности, поэтому в рамках данной

работы не рассматривалась. Кроме того, оксид цинка находит широкое самостоятельное применение.

Таблица 2

Содержание примесей в образцах селена и диоксида селена (мас.%)

Примесь	Селен			Диоксид селена		
	Образец 1	Образец 2	Образец 3	Образец 1	Образец 2	Образец 3
Fe	$< 4 \cdot 10^{-4}$	$9 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$< 1 \cdot 10^{-4}$
Cr	$< 5 \cdot 10^{-4}$	$< 5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$< 6 \cdot 10^{-4}$	$< 6 \cdot 10^{-3}$	$< 6 \cdot 10^{-3}$
Mn	$< 6 \cdot 10^{-3}$	$< 6 \cdot 10^{-3}$	$< 8 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$
Mg	$3 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-3}$
Cu	$8 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$< 4 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$
Al	$< 1 \cdot 10^{-3}$	$< 1 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-3}$
Si	$3 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$< 3 \cdot 10^{-4}$
Cd	$< 1 \cdot 10^{-3}$	$< 1 \cdot 10^{-3}$	$< 4 \cdot 10^{-3}$	$< 2 \cdot 10^{-3}$	$< 2 \cdot 10^{-3}$	$< 2 \cdot 10^{-3}$
Sn	$< 2 \cdot 10^{-4}$	$< 2 \cdot 10^{-4}$	$< 1 \cdot 10^{-3}$	-	-	$6 \cdot 10^{-3}$
Pb	$< 6 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$< 4 \cdot 10^{-3}$	-	-	-
Ni	$< 5 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-4}$	$< 1 \cdot 10^{-3}$	-	-	-
Ca	$< 6 \cdot 10^{-3}$	$< 6 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-4}$	-	-	-
Zn	-	-	$24 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$
Ag	-	-	-	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$

Образцы селена получены:

- 1 – окислением селенида цинка в принудительном потоке воздуха;
- 2 – то же в непринудительном потоке воздуха с последующим отделением диоксида селена;
- 3 – растворением селенида цинка в двухмолярной азотной кислоте.

Образцы диоксида селена получены:

- 1 – растворением селенида цинка в концентрированной азотной кислоте с последующим термическим разложением $ZnSeO_3$;
- 2 – окислением селенида цинка в непринудительном потоке воздуха с парами азотной кислоты;
- 3 – двухстадийным окислением селенида цинка кислородом.

ВЫВОДЫ

1. Проведена классификация отходов, образующихся при синтезе и переработке селенида цинка, и способов их переработки. Выделены основные группы отходов и определены направления их переработки - получение селена и получение диоксида селена. Разработаны методики переработки отходов каждой группы в зависимости от выбранного направления переработки. Предложенные схемы переработки отходов могут быть использованы при создании безотходного экологически чистого производства поликристаллического CVD-ZnSe.

2. Выполнен термодинамический анализ систем селенид цинка - воздух и селенид цинка - кислород в интервале температур 500 - 1500 К при различных соотношениях исходных реагентов. Показано, что в газовой фазе в условиях избытка окислителя основным продуктом является диоксид селена, в условиях недостатка окислителя - селен. В конденсированном состоянии основным продуктом является оксид цинка для всех соотношений исходных реагентов.

3. Изучен процесс окисления селенида цинка в принудительном потоке воздуха в интервале температур 430 - 700 °С. Установлено, что продуктами окисления являются оксид цинка, селен и диоксид селена. Показано, что изменение доли селена в летучих продуктах в зависимости от степени превращения селенида цинка связано с высокой окислительной активностью диоксида селена, реагирующего с оставшимся селенидом цинка с образованием селена. Определены условия процесса окисления, при которых его скорость является максимальной - температура 550 - 600 °С и размеры частиц 2 - 4 мм. Установлено, что при температуре выше 550 °С процесс окисления лимитируется стадией внутренней диффузии.

4. Исследовано окисление селенида цинка в принудительном потоке воздуха при температуре 600 °С и размерах частиц 1.5 - 2.5 мм. Установлено, что в этих условиях нелетучим продуктом является оксид цинка, основным летучим

чим продуктом является селен. Разработаны и изготовлены установки периодического действия для выделения селена в процессе окисления селенида цинка. Предложен оптимальный временной режим для скорости потока окислителя, позволяющий получать селен с выходом не менее 95 мас. %.

5. Определены условия окисления селенида цинка в принудительном потоке кислорода, оптимальные для получения диоксида селена. Разработана схема двухстадийного процесса окисления селенида цинка и изготовлена установка, позволяющая получать до 150 г/час высокочистого диоксида селена с выходом до 99 %.

6. Изучено взаимодействие селенида цинка с азотной кислотой. Установлено, что при концентрации кислоты до 2.0 моль / л продуктом окисления является селен, при концентрации кислоты более 6.4 моль / л продуктом является селенит цинка, при концентрации кислоты от 2.0 моль / л до 6.4 моль / л в различных соотношениях образуются оба продукта. Для получения селена определены оптимальные условия: концентрация кислоты 2.0 моль / л, размеры частиц селенида цинка менее 0.2 мм. Установлено, что взаимодействие селенида цинка с разбавленной кислотой носит автокаталитический характер, реакцию взаимодействия ускоряют ионы Zn^{2+} .

7. Исследован примесный состав селена и диоксида селена, получаемых при переработке CVD-ZnSe. Показано, что наиболее чистый селен получается при окислении селенида цинка в принудительном потоке воздуха; содержание примесей металлов в продукте находится на уровне 10^{-4} - 10^{-7} мас. %. Во всех образцах диоксида селена содержание примесей металлов находится на уровне 10^{-3} - 10^{-6} мас. %.

Основное содержание диссертации

изложено в работах;

1. Гайворонский, П.Е. Утилизация отходов производства оптического селенида цинка. Сообщение 1 / П.Е. Гайворонский, Е.Л. Хлопочкина (Тихонова), Ю.Е. Еллиев, Е.М. Гавришук // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского: Серия Химия.- Вып. 1.- Нижний Новгород: ННГУ.- 1998.- С.3-6.

2. Гайворонский, П.Е. Утилизация отходов производства оптического селенида цинка. Сообщение 2 / П.Е. Гайворонский, Е.Л. Хлопочкина (Тихонова), Ю.Е. Еллиев, Е.М. Гавришук, Е.Н. Борисова // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского: Серия Химия.- Вып. 1.- Нижний Новгород: ННГУ.- 1998.-С. 5-8.

3. Хлопочкина (Тихонова), Е.Л. Окисление поликристаллического селенида цинка кислородом воздуха / Е.Л. Хлопочкина, П.Е. Гайворонский, Е.М.Гавришук, Ю.Е.Еллиев, Э.В.Яшина //Журнал прикладной химии.- 2001.-Т. 74, № 7.-С. 1051-1053.

4. Тихонова, Е.Л. Влияние условий процесса окисления селенида цинка кислородом воздуха на состав летучих продуктов / Е.Л. Тихонова, П.Е. Гайворонский, Ю.Е. Еллиев, Е.М. Гавришук, С.М. Мазавин, Э.В. Яшина // Журнал прикладной химии. - 2002. - № 11. - С. 1775 -1778.

5. Гайворонский, П.Е. Выделение селена из растворов его соединений при утилизации отходов производства селенида цинка / П.Е. Гайворонский, Ю.Е. Еллиев, Е.Л. Хлопочкина (Тихонова) // Первая конференция молодых ученых-химиков г. Нижнего Новгорода. 20-21 мая 1998 года: Тезисы докладов. - г. Нижний Новгород: ННГУ.-1998. - С. 8-9.

6. Хлопочкина (Тихонова), Е.Л. Окисление отходов производства селенида цинка кислородом воздуха / Е.Л. Хлопочкина // Вторая конференция мо-

докладах ученых-химиков г. Нижнего Новгорода. 19-20 мая 1999 года: Тезисы докладов. - г. Нижний Новгород: ННГУ.- 1999. - С. 100-101.

7. Буланова, О.В. Влияние паров азотной кислоты на процесс окисления селенида цинка / О.В. Буланова, Е.Л. Хлопучкина (Тихонова) // Третья конференция молодых ученых-химиков г. Нижнего Новгорода. 30-31 мая 2000 года: Тезисы докладов. - Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского: Серия Химия. - Вып. 1 (2). - Нижний Новгород: ННГУ.- 2000. - С. 220.

8. Гайворонский, П.Е. Получение чистого диоксида селена / П.Е. Гайворонский, Е.Л. Хлопучкина (Тихонова), Ю.Е. Елинев, Е.М. Гавришук, С.М. Мазанин // XI конференция по химии высокочистых веществ. 15-18 мая 2000 года: Тезисы докладов. - г. Нижний Новгород: ИХВВ РАН.- 2000. - С. 58-59.

9. Тихонова, Е.Л. Получение чистого селена / Е.Л. Тихонова, П.Е. Гайворонский, Ю.Е. Елинев, Е.М. Гавришук, С.М. Мазанин // XII конференция "Высокочистые вещества и материалы. Получение, свойства, применение". 31 мая - 3 июня 2004 года: Тезисы докладов.- г. Нижний Новгород: ИХВВ РАН.- 2004. - С.101.

10. Пат. РФ. Способ получения высоко-чистого диоксида селена / Г.Г.Девиных, С.М.Мазанин, Е.Л.Тихонова, Э.В.Каракина, Е.М.Гавришук.- № 2004135555/15; заявлено 07.12.2004(в печати).

Формат 60x84 1/8.
Бумага офсетная. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 1. Заказ № 593. Тираж 100 экз.

Типография Нижегородского госуниверситета им. Н.И. Лобачевского.
Лиц. ПД № 18-0099 от 4.05.01
603000, г. Нижний Новгород, ул. Б. Покровская, 37

02.00



19 МАЙ 2005