

Изобретение относится к способам получения сульфида цинка, который может быть использован для изготовления люминесцирующих устройств, поликристаллических материалов, оптической керамики.

Применяемый в качестве люминесцентных и поликристаллических материалов сульфид цинка в настоящее время получают преимущественно путем осаждения из растворов цинковых солей сероводородом.

Известен процесс осаждения кристаллического сульфида цинка (1) со структурой цинковой обманки посредством осаждения сероводородом из раствора сульфата цинка, содержащего свободную серную кислоту. Кислотность поддерживают тем выше, чем выше концентрация Zn^{2+} . Процесс проводят под небольшим вакуумом при точной дозировке сероводорода. В результате проведенных исследований установлена зависимость величины полученных кристаллов сульфида цинка от количества и величины затравочных кристаллов и продолжительности процесса.

Большое влияние на скорость кристаллизации и величину кристаллов оказывает поверхность и величина затравочных кристаллов. Разработаны оптимальные условия протекания процесса. В среднем величина кристаллов 6 мкм, они пригодны для изготовления люмосоставов.

Недостатком известного способа получения сульфида цинка является необходимость применения сероводорода под давлением, большая продолжительность процесса.

Наиболее близким по технической сущности и достигаемому эффекту к заявляемому изобретению является способ получения сульфида цинка основанный на осаждении его из кислого 12% раствора сернокислого цинка при значении pH 1-2, газообразным сероводородом при интенсивном перемешивании исходных компонентов, при числе Рейнольдса 40000-100000. Выделяется осадок узкого моносистерсного состава с размером частиц 3-6 мкм, процесс получения при этом интенсифицируется (2) - прототип.

К недостаткам прототипа, следует отнести неравномерность грануломатрического состава, поэтому необходимо введение фракционирования, при использовании для получения поликристаллических материалов в оптической керамики.

Задачей изобретения является усовершенствование способа получения сульфида цинка путем осаждения его из эмульсии, стабилизированной поверхностно-активным веществом, что позволяет интенсифицировать процесс осаждения и получить осадок с регулируемым размером частиц сульфида цинка в диапазоне 1,5-2,75 мкм.

Поставленная задача решена способом получения сульфида цинка, включающим осаждение его из кислого раствора сульфата цинка газообразным сероводородом при перемешивании при числе Рейнольдса 40000-100000, в котором, согласно изобретению, раствор сульфата цинка используют в виде эмульсии обратного типа с дисперсной фазой из растворителя ряда бензола, содержащей 40-45% масс дисперсной фазы, стабилизированной поверхностно-активным веществом в количестве 4,8-6,3% масс. В качестве ПАВ используют олеат цинка или пальмитат цинка.

Предлагаемый способ обеспечивает получение сульфида цинка в виде однородных моносистерсных осадков с регулируемым размером частиц 1,5-2,75 мкм, который может быть использован для изготовления поликристаллических материалов, оптической керамики, прозрачной в ИК-области спектра.

Процесс интенсифицируется благодаря уменьшению потерь полученного продукта за счет введения сероводородного осаждения в определенном замкнутом объеме, тем самым исключая недостаточность сероводорода в реакционном объеме, что в свою очередь уменьшает неравномерность реакции осаждения. Получение сульфида цинка узкого моносистерсного состава также способствует повышению выхода продукта с единицы заданного объема.

Использование концентрированной эмульсии обратного типа с содержанием 40-45% дисперсной фазы для ведения сероводородного осаждения поликристаллов за счет возможности управления процессом образования и роста кристаллов начиная со стадии осаждения, так как появляется возможность управления количеством образовавшихся зародышей и процесс в капле идет главным образом в направлении роста уже образовавшихся кристаллов и тем самым обеспечивает стабильность продукта по дисперсности.

Проведение процесса с концентрированной эмульсией обратного типа с содержанием 30% дисперсной фазы для ведения сероводородного осаждения не позволяет получить ZnS заданного дисперсного состава, получая более мелкие частицы, мы непрерывно увеличиваем его суммарную поверхность, сохраняя неизменным суммарный объем и массу. В случае увеличения содержания дисперсности увеличивается и удельная поверхность приходящаяся на единицу массы, что также не позволяет получить ZnS заданного дисперсного состава.

В заявляемом интервале содержания дисперсной фазы из концентрированной эмульсии при сероводородном осаждении получаем моносистерсную суспензию, в которой все образовавшиеся частицы сульфиде цинка движутся с одинаковой скоростью и между оседающей суспензией и чистой средой возникает четкая граница.

При выборе условий осаждения учитывалось их влияние как на рост микрокристаллов, образующих ядра первичных частиц, так и на процесс коагуляции с образованием более крупных агрегатов. С этих позиций можно объяснить весьма резкое влияние состава среды на дисперсность и химический состав осадка.

Агрегативная неустойчивость концентрированных эмульсий проявляется в самопроизвольном слиянии отдельных капелек дисперсной фазы, в результате чего происходит расслаивание эмульсии на два несмешивающихся слоя. Такие системы не могут быть устойчивы без стабилизации. Для обеспечения агрегативной устойчивости концентрированной эмульсии обратного типа необходима стабилизация, связанная с образованием адсорбционно-сольватного или адгезионного, слоя на межфазной границе. Добавляя поверхностно-активные вещества, мы увеличиваем продолжительность существования эмульсии (до расслоения), а также время жизни отдельной капли. В качестве ПАВ используют 4,8-6,3% массовых олеата цинка или пальмитата цинка, так как они обладают высокой эмульгирующей способностью за счет длины цепи (с 15 до 18 атомами углерода). При этом не происходит загрязнение образующегося вещества за счет введения в водный

раствор одноименного иона. Пальмитат цинка или олеат цинка адсорбируются на межфазной границе и образуют, вследствие сильной боковой когезии неполярных цепей, структурированные ориентированные слои. Эти слои обращены ионогенными группами к воде, а неполярными цепями к маслу.

Принятое содержание (концентрация) эмульгатора обеспечивает необходимую продолжительность существования эмульсии и время жизни одной капли, стабилизируя определенное количество дисперсной фазы, тем самым обеспечивая получение частиц сульфида цинка заданного гранулометрического состава.

При меньшем содержании эмульгатора в результате потери устойчивости возникают коагуляты, представляющие собой осадки различной структуры (плотные, творожистые, хлопьевидные).

Введение большего содержания эмульгатора нецелесообразно, так как избыток ПАВ приводит к образованию капли размером меньше микрона в диаметре, а также из-за химических свойств выбранного ПАВ (возможность химического взаимодействия).

Одна из заключительных технологических операций в производстве сульфида цинка - промывка его от образующихся в процессе осаждения остатков серной кислоты и остатков сульфата цинка. Основным показателем степени промывки служит остаточное содержание сульфат-ионов. Удаление маточного раствора из сульфида цинка путем промывки сопровождается внесением в полученный продукт нежелательных примесей, в частности железа, для ослабления этого эффекта нами использовалась противоточная многоступенчатая репульпационная отмывка с комбинированной схемой движения контактирующих фаз и отмывочной жидкости в сочетании с промежуточным прямотоком на стадии репульпации каждой ступени. В промытой пасте сульфат-ионы содержатся в основном внутри частиц в количестве 1,2%, в отличие от сульфида цинка, полученного по прототипу, с содержанием сульфат-ионов 1,8-2,0%.

Дальнейшая обработка суспензии сульфида цинка этиловым спиртом при массовом соотношении сульфида цинка к этиловому спирту 1:2,5 и температуре 35-40°C позволяет перевести сульфаты в сложные эфиры и, тем самым, снизить содержание их до 0,9-1,0% за счет вытеснения сульфат-иона изнутри пор.

Полученный нами сульфид цинка по предлагаемому способу промывается быстрее, имеет повышенное содержание основного вещества до 87,5-93,1%, узкого монодисперсного состава, пригоден для получения оптической керамики.

Для лучшего понимания предлагаемого изобретения приведены примеры конкретного выполнения.

Пример 1 (прототип). В реактор с герметическим приводом типа Р-А5-24 емкостью 0,074 м³ заливают 0,065 м³ 10% раствора сернокислого цинка, имеющего кислотность по свободной серной кислоте 4,4 г/л. Раствор подвергают интенсивному перемешиванию со скоростью 1400 об/мин при числе Рейнольдса 40000 и пропускают через него равномерно газообразный сероводород, содержащий 5% инертных примесей. Последующий процесс осаждения сульфида цинка ведут при рабочем давлении 0,7 атм, температуре 50°C, концентрации H₂S в течение 20 мин, при непрерывном выводе из рабочего объема инертных газов с помощью внешнего циркуляционного контура, включающего горизонтальный сепаратор и переточные трубы.

В результате такого процесса осаждения получают однородный мелкодисперсный порошок с размером частиц 3-6 мкм, выход порядка 80-90% от теоретически рассчитанного.

Пример 2.

К 1 л 20% раствора сернокислого цинка добавляют 4,73 г (4,8%) олеата цинка при перемешивании. Полученный раствор постепенно вводят в емкость, содержащую 1,5 л толуола, не прекращая перемешивания. Полученную эмульсию заливают в аппарат с мешалкой и пропускают газообразный сероводород при перемешивании со скоростью 1050 об/мин при числе Рейнольдса 80000. Последующий процесс осаждения сульфида цинка ведут при рабочем давлении 0,7 атм, при температуре 20°C, концентрации H₂S 85% в течение 20 минут.

В результате такого процесса осаждения получается осадок сульфида цинка узкого монодисперсного состава с размером частиц 1,5-2,75 мкм.

Пример 3.

К 1 л 20% раствора сернокислого цинка добавляют 5,51 г (5,6%) олеата цинка при перемешивании. Полученный раствор постепенно вводят в емкость, содержащую 1,5 л толуола, не прекращая перемешивания. Полученную концентрированную эмульсию заливают в аппарат с мешалкой и пропускают газообразный сероводород при перемешивании со скоростью 1050 об/мин при числе Рейнольдса 80000. Последующий процесс осаждения сульфида цинка ведут при рабочем давлении 0,7 атм, при температуре 20°C, концентрации H₂S 85% в течение 20 минут.

В результате такого процесса осаждения получается осадок сульфида цинка узкого монодисперсного состава с размером частиц 1,5-2,75 мкм. Выход продукта 90-91,3% от теоретически рассчитанного.

В таблице 1 приведены данные по дисперсности сульфида цинка в зависимости от режима ведения процесса, при стабилизации эмульсии олеатом цинка.

В таблице 2 приведены данные по дисперсности сульфида цинка в зависимости от режима ведения процесса осаждения при стабилизации эмульсии пальмитатом цинка.

Предлагаемый способ получения сульфида цинка, позволяющий получить продукт узкого монодисперсного состава, опробован на лабораторной установке. Нарботанные экспериментальные партии переданы для изготовления промышленных образцов оптической керамики.

Сульфид цинка, полученный по заявляемой технологии пригоден для изготовления оптической керамики с высокой прозрачностью в ИК-области спектра.

Таблица 1

Сравнительные данные о размере частиц и процентном содержании сульфида цинка в зависимости от условий ведения процесса

Концент р. эмульси и, %	Число об. в минуту	Число Re	Объем раствор а ZnSO ₄	Объем толуола , л.	Содержание олеата цинка, %					Выход продукт а, %
					3,5	4,8	5,6	6,3	7,5	
					Размер частиц. мкм / Процентное содержание					
30	1050	80000	1,0	1,85	1,7-1,8	1,3-1,5	1,0-1,5	0,9-1,3	0,5-0,7	91,3
40	"-	"-	1,0	1,50	2,8-3,0	1,5-2,75 57,2%	1,5-2,75 58,0%	1,5-2,75 59,0%	0,8-1,1	91,1
42	"-	"-	1,0	1,38	3,2-3,5	1,5-2,75 57,9%	1,5-2,75 59,0%	1,5-2,75 62,0%	1,0-1,3	90,9
45	"-	"-	1,0	1,22	3,6-4,0	1,5-2,75 60,0%	1,5-2,75 61,0%	1,5-2,75 63,0%	1,2-1,5	90,4
5S	"-	"-	1,0	0,81	4,0-6,0	3,5-4,0	3,0-3,5	2,7-3,5	1,4-1,7	90,0

Таблица 2

Сравнительные данные о размере частиц и процентном содержании сульфида цинка в зависимости от условий ведения процесса

Концентр эмульсии , %	Объем раствора ZnSO ₄	Объем толуола , л	Число оборота в. об/мин	Число Re	Содержание пальмитата цинка, %					Выход продукта , %
					3,5	4,8	5,6	6,3	7,5	
					Размер частиц, мкм / Процентное содержание					
30	1,0	1,85	1050	80000	1,4-1,8	1,3-1,6	1,3-1,4	0,8-1,0	0,6-0,8	91,1
40	1,0	1,50	1050	80000	2,9-3,0	1,5-2,75 53,0%	1,5-2,75 54,2%	1,5-2,75 56,0%	0,9-1,1	90,8
42	1,0	1,38	1050	80000	3,1-3,4	1,5-2,75 54,8%	1,5-2,75 56,0%	1,5-2,75 57,0%	1,0-1,4	90,6
45	1,0	1,22	1050	80000	3,7-4,1	1,5-2,75 56,2%	1,5-2,75 57,2%	1,5-2,75 59,0%	1,5-1,7	90,3
55	1,0	0,81	1050	80000	4,5-6,5	3,7-4,7	3,0-3,5	2,5-3,0	1,6-1,9	90,0