

Інститут сцинтиляційних матеріалів
Національна академія наук України

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

Варич Андрій Григорович

УДК 661.472, 504.064.53.002.3, 544.351.3-16.032.73:[539.1.074.3:546.33'15]

ДИСЕРТАЦІЯ
НОВІ ТЕХНОЛОГІЇ ВИГОТОВЛЕННЯ ЙОДИДІВ НАТРІЮ ТА
ЦЕЗІЮ ДЛЯ ВИРОЩУВАННЯ СЦИНТИЛЯЦІЙНИХ
МОНОКРИСТАЛІВ З СИРОВИНИ ТЕХНОГЕННОГО ПОХОДЖЕННЯ

Спеціальність – «132 – Матеріалознавство»

(Галузь знань «10 – Механічна інженерія»)

Подається на здобуття ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.

 А.Г. Варич

Науковий керівник: Чергинець Віктор Леонідович, доктор хімічних наук,
професор.

Харків — 2024

АНОТАЦІЯ

Варич А.Г. Нові технології виготовлення йодидів натрію та цезію для вирощування сцинтиляційних монокристалів з сировини техногенного походження.

Дисертація на здобуття ступеня доктора філософії за спеціальністю 132 – Матеріалознавство (Галузь знань 13 – Механічна інженерія). – Інститут сцинтиляційних матеріалів, Національна академія наук України, Харків, 2024.

Роботу присвячено розробці технологій переробки техногенних залишків вирощування монокристалів на основі йодидів цезію і натрію у сировину високої чистоти для вирощування монокристалів, що є екологічно безпечними.

Для переробки техногенних залишків монокристалів на основі йодиду цезію розроблено метод багаторазової низькотемпературної мішаної кристалізації (БНМК) водних розчинів йодиду цезію, одержаних з техногенних залишків, і досліджено вплив температури на ефективність очищення розчинів від домішок лужних металів, талію, міді, сульфатів тощо.

Проведення багаторазової низькотемпературної мішаної кристалізації розчинів йодиду цезію, що включає масову кристалізацію і кристалізацію водно-сольової евтектики (ВСЕ), є простим і зручним методом для суттєвого зниження концентрації практично всіх техногенних домішок, у тому числі ізоморфних (Na, K, Rb). Однак у процесі кристалізації продукт збагачується домішкою талію, який входить у закристалізовану частину розчину.

Встановлено, що при проведенні БНМК при температурі $-14\text{ }^{\circ}\text{C}$ домішка натрію заважає ефективному видаленню інших домішок з йодиду цезію при кристалізації. При зменшенні концентрації іонів натрію до $(5\div 9)\cdot 10^{-2}$ мас. % інтенсивність витіснення інших домішок значно зростає.

Проведено оцінку коефіцієнтів очищення для основних домішок у процесі мішаної кристалізації йодиду цезію. Для Na^+ ефективний коефіцієнт очищення β знаходиться в межах 0,6-0,7 для перших трьох циклів кристалізації, а потім знижується до 0,5, відповідні значення β для калію 0,74

і 0,5-0,53. Для рубідію значення β майже однакове впродовж усіх циклів БНМК і знаходиться в межах 0,65-0,75. Для міді значення β близьке до одиниці, для талію $\beta > 1$, що робить неможливим очищення розчину йодиду цезію від домішок Тl і Сu кристалізаційними методами.

При зростанні зниженні температури в робочій камері від $-14\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $-19\text{ }^{\circ}\text{C}$ значення β для ізоморфних домішок (Na, K, Rb) наближається до 1 (0,87-0,89) і практично не залежить від радіусу катіону-домішки.

Для очищення техногенного розчину йодиду цезію було здійснено 20 циклів низькотемпературної мішаної кристалізації. Починаючи з 13 циклу низькотемпературної мішаної кристалізації рівень домішок важких металів, калію та рубідію у йодиді цезію стає меншим від вимог ТУ У 24.13.31331736-002-2004.

Після проведення 25, 30 і 35-кратної низькотемпературної мішаної кристалізації (НМК) були відібрані дослідні зразки сировини – йодиду цезію і проведене дослідне вирощування монокристалів йодиду цезію. Аналіз сировини показав, що рубідій видаляється з йодиду цезію краще, ніж калій. Проведення 30-кратної кристалізації дає можливість повністю, нижче межі виявлення, позбутись домішки рубідію, концентрація калію знаходиться на рівні $1,5 \cdot 10^{-5}$ мас. %.

Розроблений метод БНМК дає змогу проводити очищення техногенних водних розчинів йодиду цезію до рівня чистоти, який відповідає сировині для одержання сцинтиляційних монокристалів при значно більшому виході кінцевого продукту, ніж при трикратній масовій кристалізації за стандартною технологією: після 20 циклів низькотемпературної мішаної кристалізації прямий вихід CsI складає 53 % проти 20-25 % після трикратної масової кристалізації.

Виробничі можливості методу БНМК складають 100-150 кг/рік йодиду цезію «ос. ч.» у розрахунку на одну морозильну камеру типу «BEKO HSA 40520».

Відпрацьований метод дає можливість за допомогою 10-12 стадій БНМК одержати продукт, що відповідає технічним умовам для особливо чистого йодиду цезію зі зниженим вмістом калію та рубідію – домішок, які спричиняють власний радіоактивний фон у сцинтиляційних монокристалах.

Встановлено, що метод БНМК не дає змогу очистити залишки монокристалів йодиду цезію від міді та важких металів, а концентрація домішки талію навіть зростає. Вказані домішки особливо небажані при вирощуванні монокристалів неактивованого йодиду цезію.

Розроблено спосіб видалення домішок талію і міді з розчинів йодиду цезію, одержаних з відходів виробництва монокристалів на основі йодиду цезію. Він полягає у попередній обробці техногенного розчину йодиду цезію металічним магнієм, що веде до зниження вмісту домішок Тl і Сu до значень, нижчих за межі визначення аналітичними методами, одночасно знижується вміст інших важких металів. У розчині залишаються лише домішки, що в процесі подальшої БНМК відтісняються з продукту у маточний розчин.

Було відпрацьовано технологічні режими обробки розчинів залишків монокристалів на основі йодиду цезію з метою видалення домішок важких металів і талію. В лабораторних умовах відпрацьовано режими обробки розчинів залишків монокристалів на основі йодиду цезію магнієм, які показали, що протягом однієї операції обробки досягається 4-5-кратне очищення розчинів від домішок важких металів.

Розроблено дослідно-промисловий технологічний регламент № 02:2018 глибокої очистки розчинів йодиду цезію від домішок важких металів. Створено технологічний вузол для обробки розчинів на основі йодиду цезію. Відповідну технологію впроваджено і зареєстровано в Міністерстві освіти і науки України.

Розроблений метод дає змогу зменшити концентрацію домішки талію у обробленому розчині з $1,3 \cdot 10^{-2}$ мас.% до $3,5 \cdot 10^{-5}$ мас.%, що відповідає нормативним вимогам до йодиду цезію особливої чистоти

ТУ У 24.13.31331736–002–2004. Вміст інших важких металів знаходиться нижче межі визначення.

Розроблено метод неруйнівної переробки техногенних розчинів йодиду натрію, відпрацьовано технологічні режими обробки розчинів залишків вирощування монокристалів на основі йодиду натрію для видалення домішок важких та лужноземельних металів і сульфатів.

Згідно з розробленим методом для зниження вмісту органічних домішок техногенний розчин йодиду натрію фільтрували через шар активованого вугілля, обробляли послідовно гідроксидом барію $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ і розчином карбонату натрію Na_2CO_3 . Далі розчин піддавали трикратній кристалізаційній очистці.

Концентрація кальцію у продукті знижується у 5 разів відносно вихідного розчину при проведенні повного циклу обробки, що включає фільтрування, хімічну обробку і кристалізаційну очистку.

При кристалізації розчинів йодиду натрію концентрація домішок лужних металів знижується в 3-6 разів. Найменш ефективно очищення від домішок спостерігається після третьої кристалізації, на якій одержують вологий продукт – безводний NaI .

Відпрацьовано метод сульфідної очистки техногенного розчину йодиду натрію, який полягав у додаванні до вихідного розчину йодиду натрію розчину сульфиду барію. Це дало можливість додатково знизити концентрацію важких металів (Cu , Fe , Tl) в 5-10 разів.

На основі одержаних результатів було сформульовано вимоги до вмісту домішок у техногенному розчині йодиду натрію для очищення неруйнівним методом.

Розроблено технологічний регламент № 4:2021 глибокої очистки розчинів йодиду натрію, технологію зареєстровано в Міністерстві освіти і науки України.

Налагоджено роботу технологічної дільниці (вузла) глибокої очистки техногенних розчинів йодиду натрію, одержаного з твердих залишків виробництва сцинтиляційних монокристалів на основі йодиду натрію, продукт якого (очищений розчин йодиду натрію) спрямовується в основну технологічну схему одержання йодиду натрію особливої чистоти для монокристалів на стадії кристалізаційної очистки.

Напрацьовано дослідні зразки солі безводного йодиду натрію «ос. ч.», аналіз яких підтвердив придатність солі для вирощування оптичних монокристалів. З напрацьованих дослідних зразків солі йодиду натрію «ос. ч.» методом Кіропулоса вирощено сцинтиляційні монокристали із задовільними функціональними характеристиками.

Результати досліджень впроваджено на дослідному виробництві Інституту сцинтиляційних матеріалів НАН України.

Ключові слова: йодид цезію, йодид натрію, залишки виробництва монокристалів, спрямована кристалізація, відновлення, осадження, фільтрація, кристалізація, вакуумна сушка, ефективний коефіцієнт очищення, вирощування монокристалів, сцинтилятори, оптичні властивості, світловий вихід, енергетичне розділення.

ABSTRACT

Varych A.G. New technologies of manufacturing sodium and cesium iodides for scintillation crystal growing from charge of technogenic origin. – Qualification scholarly paper: a manuscript.

Thesis submitted for obtaining the Doctor of Philosophy Degree in Mechanical Engineering, 132 - Materials Science (Field of knowledge 13 - Mechanical Engineering). – Institute for Scintillation Materials, National Academy of Sciences of Ukraine, Kharkiv, 2024.

The work is devoted to the development of technologies for the processing of anthropogenic residues of growing single crystals based on cesium and sodium iodides into high-purity raw materials for growing single crystals that are environmentally safe.

For the processing of anthropogenic residues of single crystals based on cesium iodide, a method of multiple low-temperature mixed crystallization (MLTMC) of aqueous solutions of cesium iodide obtained from anthropogenic residues was developed, and the effect of temperature on the efficiency of cleaning solutions from impurities of alkali metals, thallium, copper, sulfates, etc. was studied.

Carrying out repeated low-temperature mixed crystallization of cesium iodide solutions, which includes mass crystallization and crystallization of water-salt eutectic (WSE), is a simple and convenient method for significantly reducing the concentration of almost all anthropogenic impurities, including isomorphous ones (Na, K, Rb). However, in the process of crystallization the product is enriched with an impurity of thallium, which is included in the crystallized part of the solution.

It was established that when MLTMC is carried out at a temperature of $-14\text{ }^{\circ}\text{C}$, sodium impurity interferes with the effective removal of other impurities from cesium iodide during crystallization. When the concentration of sodium ions decreases to $(5\div 9)\cdot 10^{-2}$ mas. % intensity of displacement of other impurities increases significantly.

The purification coefficients for the main impurities in the process of mixed crystallization of cesium iodide were evaluated. For Na^+ , the effective purification coefficient β is in the range of 0.6-0.7 for the first three crystallization cycles and then decreases to 0.5, the corresponding β values for potassium are 0.74 and 0.5-0.53. For rubidium, the β value is almost the same throughout all MLTMC cycles and is within 0.65-0.75. For copper, the β value is close to unity, for thallium $\beta > 1$, which makes it impossible to purify the cesium iodide solution from Tl and Cu impurities by crystallization methods.

As the degree of supercooling of the solution increases from $-14\text{ }^\circ\text{C}$ to $-19\text{ }^\circ\text{C}$, the value of β for isomorphous impurities (Na, K, Rb) approaches 1 (0.87-0.89) and practically does not depend on the radius of the impurity cation.

For the purification of anthropogenic solution of cesium iodide, 20 cycles of low-temperature mixed crystallization were carried out. Starting from the 13th cycle of low-temperature mixed crystallization the level of impurities of heavy metals, potassium and rubidium in cesium iodide becomes lower than the requirements of Technical conditions of Ukraine 24.13.31331736-002-2004.

After carrying out 25, 30 and 35-fold low-temperature mixed crystallization (LTMC), experimental samples of raw material - cesium iodide were selected and experimental growth of cesium iodide single crystals was carried out. Analysis of the raw material showed that rubidium is removed from cesium iodide better than potassium. Carrying out 30-fold crystallization makes it possible to completely, below the detection limit, get rid of rubidium impurities, the concentration of potassium is at the level of $1.5 \cdot 10^{-5}$ mas.%.

The developed MLTMC method makes it possible to purify anthropogenic aqueous solutions of cesium iodide to a level of purity that corresponds to the raw material for obtaining scintillation single crystals with a much higher yield of the final product than with three-fold mass crystallization according to standard technology: after 20 cycles of low-temperature mixed crystallization, the direct yield of CsI is 53 % versus 20-25% after three-fold mass crystallization.

The production capabilities of the MLTMC method are 100-150 kg/year of cesium iodide of high purity based on one "BEKO HSA 40520" type freezer.

The developed method makes it possible to obtain after 10-12 stages of MLTMC a product that meets the Technical Conditions for especially pure cesium iodide with a reduced content of potassium and rubidium - impurities that cause their own radioactive background in scintillation single crystals. It was established that the MLTMC method does not make it possible to clean the remains of single crystals of cesium iodide from copper and heavy metals, and the concentration of thallium impurity even increases. These impurities are particularly undesirable when growing non-activated cesium iodide single crystals. A method for removal of thallium and copper impurities from cesium iodide solutions obtained from waste from the production of single crystals based on cesium iodide has been developed. It consists in pre-treatment of anthropogenic solution of cesium iodide with metallic magnesium, which leads to a decrease in the content of Tl and Cu impurities to values lower than the limits of determination by analytical methods, while simultaneously reducing the content of other heavy metals. Other impurities are pushed out into the mother solution at MLTMC performing. Technological regimes for processing solutions of single crystal residues based on cesium iodide were worked out in order to remove impurities of heavy metals and thallium. Modes of treatment of solutions of the remains of single crystals based on cesium iodide with magnesium were developed in production conditions and it was shown that during one treatment operation, 4-5 times cleaning of solutions from impurities of heavy metals is achieved. Research and industrial technological regulation No. 02:2018 of deep purification of cesium iodide solutions from heavy metal impurities has been developed. A technological node for processing solutions based on cesium iodide has been created. The relevant technology has been implemented and registered in the Ministry of Education and Science of Ukraine.

The developed method makes it possible to reduce the concentration of thallium impurity in the treated solution from $1.3 \cdot 10^{-2}$ mas.% to $3.5 \cdot 10^{-5}$ mas.%, that

meets the regulatory requirements for cesium iodide of special purity (Technical conditions of Ukraine 24.13.31331736–002 -2004). The content of other heavy metals is below the detection limit.

A method of non-destructive processing of technogenic solutions of sodium iodide has been developed, technological regimes of processing solutions of residues of growing single crystals based on sodium iodide to remove impurities of heavy and alkaline earth metals and sulfates have been worked out.

According to the developed method to reduce the content of organic impurities, the anthropogenic solution of sodium iodide was filtered through a layer of activated carbon, treated sequentially with barium hydroxide $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ and sodium carbonate solution Na_2CO_3 . Then the solution was subjected to three-fold crystallization purification.

The concentration of calcium in the product is reduced by 5 times relative to the original solution during the full treatment cycle, which includes filtering, chemical treatment and crystallization purification.

During crystallization of sodium iodide solutions, the concentration of alkali metal impurities decreases by 3-6 times. The least effective removal of impurities is observed after the third crystallization, which produces a wet product - anhydrous NaI.

A method of sulfide purification of anthropogenic sodium iodide solution was developed. It consisted in adding barium sulfide solution to the original sodium iodide solution. This made it possible to further reducing the concentration of heavy metals (Cu, Fe, Tl) by 5-10 times.

Based on the obtained results, the requirements for the content of impurities in the anthropogenic solution of sodium iodide for purification by a non-destructive method were formulated.

Technological regulation No. 4:2021 of deep purification of sodium iodide solutions has been developed, the technology has been registered in the Ministry of Education and Science of Ukraine.

The work of the technological node of deep purification of man-made solutions of sodium iodide obtained from solid residues of the production of scintillation single crystals based on sodium iodide has been established. The product the node (purified sodium iodide solution) is used in the main technological scheme for obtaining sodium iodide of high purity for single crystals at the stage of crystallization purification.

Experimental samples of anhydrous sodium iodide salt of extra high purity were obtained. The analysis of these samples confirmed the suitability of the salt for growing optical single crystals. Scintillation single crystals with satisfactory functional characteristics were grown by the Kiropoulos method from the developed experimental samples of sodium iodide.

The research results were implemented at the experimental production of the Institute of Scintillation Materials of the National Academy of Sciences of Ukraine.

Key words: cesium iodide, sodium iodide, single crystal production residues, low-temperature directed crystallization, recovery, precipitation, filtration, mass crystallization, vacuum drying, effective purification coefficient, crystal growth, scintillators, optical properties, light output, energy resolution.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації
Публікації у періодичних наукових виданнях інших держав, що входять до ОЕСР, і реферуються у міжнародних наукометричних базах:

1. Boyarintsev A.Yu., Cherginets V.L., Ponomarenko T.V., Rebrova T.P., Varich A.G., Bryleva E.Yu., Sheina T.V., Varchenko V.V., Yurchenko O.I. On some features of low-temperature mixed crystallization of CsI solutions obtained from industrial wastes. *Funct. Mater.* 2017. V.24, No4. P.640-648. DOI: <https://doi.org/10.15407/fm24.04.640>.

(Scopus, Web of Science).

(Особистий внесок здобувача: приготування розчинів йодиду цезію, проведення низькотемпературної кристалізації техногенного розчину, обговорення основних результатів).

2. Cherginets V.L. Ponomarenko T.V., Rebrova T.P., Varich A.G., Rebrov A.L., Datsko Yu.N. On the features of crystallization methods used for the purification of aqueous solutions of cesium iodide. *Funct. Mater.* 2018. V.25, No 3. P.594-600. DOI: <https://doi.org/10.15407/fm25.03.594>.

(Scopus, Web of Science).

(Особистий внесок здобувача: приготування розчинів йодиду цезію, проведення масової і низькотемпературної кристалізації техногенного розчину, обговорення основних результатів).

3. Grinyov B.V., Cherginets V.L., Rebrova T.P., Ponomarenko T.V., Varich A.G., Rebrov A.L. Technology of deep purification of cesium iodide single crystal production wastes from heavy metals. *Nauka Innov.* 2020. V.16, No 1. P.48-55. DOI: <https://doi.org/10.15407/scin15.05.052>.

(Scopus, Web of Science).

(Особистий внесок здобувача: збірка і налагодження вузла очистки розчину йодиду цезію магнієм, проведення очищення техногенного розчину йодиду цезію, обговорення основних результатів).

4. Grinyov B.V., Cherginets V.L., Rebrova T.P., Ponomarenko T.V., Varich A.G., Taranyuk V.I., Rebrova N.V., Grippa O.Yu., Rebrov O.L. Technology of non-destructive processing sodium iodide technogenic solutions into charge for single crystal growth. *Nauka Innov.* 2023. V. 19, N 1. P. 63-70. DOI: <https://doi.org/10.15407/scine19.01.063>.

(Scopus, Web of Science).

(Особистий внесок здобувача: збірка і налагодження вузла очистки розчину йодиду натрію, проведення очищення техногенного розчину, обговорення основних результатів).

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації

1. Ребров О.Л., Чергинець В.Л., Реброва Т.П., Пономаренко Т.В., Варич А.Г. Розподіл домішок при низькотемпературній спрямованій кристалізації водно-сольової евтектики CsI-H₂O, одержаної з відходів виробництва. Міжнародна школа-семінар «Сцинтиляційні процеси і матеріали для реєстрації іонізуючого випромінювання» (10-13.09.2017 р., Харків), 10-13 вересня 2017 р.-Харків: / ICMA, 2017.-С.12.

(Особистий внесок здобувача: приготування розчинів йодиду цезію, проведення низькотемпературної кристалізації техногенного розчину, обговорення основних результатів).

2. Чергинець В.Л., Пономаренко Т.В., Реброва Т.П., Варич А.Г., Ребров О.Л. Особливості очищення техногенних розчинів йодиду цезію від катіонних домішок. В кн. Цільова програма наукових досліджень НАН України «Нові функціональні речовини і матеріали хімічного виробництва». Наукова звітна сесія. Тези доповідей учасників та програма, 14 грудня 2017 р., Київ. Київ / ТОВ «Видавничий дім «АртЕК»», 2017. С.54-55.

(Особистий внесок здобувача: приготування розчинів йодиду цезію, проведення низькотемпературної кристалізації техногенного розчину, обговорення основних результатів).

3. Чергинець В.Л., Пономаренко Т.В., Реброва Т.П., Варич А.Г., Ребров О.Л. Особливості кристалізаційних методів очистки водних розчинів йодиду цезію. XX Укр. конф. з неорг.хім. за участю закордонних учених до 100-річчя заснування Національної академії наук України: тез. доп., 17-20 вересня 2018 р., Дніпро, 2018. С.207.

(Особистий внесок здобувача: приготування розчинів йодиду цезію, проведення масової і низькотемпературної кристалізації техногенного розчину, обговорення основних результатів).

4. Чергинець В.Л., Пономаренко Т.В., Реброва Т.П., Варич А.Г., Дацько Ю.М., Ребров О.Л., Горбачова Т.Є. Очищення йодиду цезію методом низькотемпературної мішаної кристалізації техногенних розчинів і сцинтиляційні властивості монокристалів CsI (Tl), одержаних з такої сировини. Науково-звітна сесія цільової програми наукових досліджень НАН України «Нові функціональні речовини і матеріали хімічного виробництва»: тез. доп., 13 грудня 2018 р., Київ, 2018. С.52-53.

(Особистий внесок здобувача: приготування розчинів йодиду цезію, проведення масової і низькотемпературної кристалізації техногенного розчину, вирощування монокристалів, обговорення основних результатів).

5. Varich A.G., Cherginets V.L., Rebrov O.L., Ponomarenko T.V., Rebrova T.P. The development of technological routine for sodium iodide based wastes reprocessing Int. workshop for young scientists "Functional materials for technical and biomedical applications": Abstracts, September 18-20, 2023, Kharkiv, Ukraine. Kharkiv, 2023. P.26.

(Особистий внесок здобувача: збірка і налагодження вузла очистки розчину йодиду натрію, проведення очищення техногенного розчину, обговорення основних результатів).

**Наукові праці, які додатково відображають наукові результати
дисертації**

1. Спосіб одержання йодидної кислоти. Патент на корисну модель №101028, Україна: С01В 7/13 (2006.01) / Чергинець В.Л., Реброва Т.П., Науменко В.О., Пономаренко Т.В., Варич А.Г., Реброва Н.В.; № у 201501214, заявл. 13.02.2015, опубл. 25.08.2015, Бюл.№16.
(Особистий внесок здобувача: розробка і відпрацювання часово-температурних режимів синтезу і дистиляційного очищення йодидної кислоти).
2. Спосіб очистки йодиду цезію для виробництва монокристалів. Патент на корисну модель №124026, Україна: С01В 9/06 (2006.01), С01D 3/12, С03В 13.00 / Пономаренко Т.В., Реброва Т.П., Варич А.Г., Чергинець В.Л., Бояринцев А.Ю.; № у 201711363, заявл. 20.11.2017, опубл. 12.03.2018, Бюл. №5.
(Особистий внесок здобувача: приготування розчинів йодиду цезію, проведення масової і низькотемпературної кристалізації техногенного розчину, обговорення основних результатів).
3. Спосіб очистки йодиду цезію: Патент України на корисну модель №124028, Україна: С01В 9/00, С01D 3/12 (2006.01), С03В 13.00 / Пономаренко Т.В., Реброва Т.П., Варич А.Г., Чергинець В.Л., Бояринцев А.Ю.; № у 20171178, заявл. 20.11.2017, опубл. 12.03.2018, Бюл. №5.
(Особистий внесок здобувача: збірка і налагодження вузла очистки розчину йодиду цезію магнієм, проведення очищення техногенного розчину йодиду цезію, обговорення основних результатів).

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ	19
ВСТУП	21
РОЗДІЛ 1. СУЧАСНИЙ СТАН РОБІТ З ОДЕРЖАННЯ І ОЧИЩЕННЯ СИРОВИНИ ДЛЯ ВИРОЩУВАННЯ МОНОКРИСТАЛІВ НА ОСНОВІ ЙОДИДІВ НАТРІЮ ТА ЦЕЗІЮ (ОГЛЯД НАУКОВО-ТЕХНІЧНОЇ ЛІТЕРАТУРИ)	28
1.1 Технологія виробництва йодиду цезію особливої чистоти з гідроксиду цезію, йоду і пероксиду водню	29
1.2 Технологія переробки техногенних розчинів йодиду цезію	31
1.3. Розчинні методи очищення галогенідів лужних металів від ізоморфних домішок	33
1.4 Низькотемпературна спрямована кристалізація водних розчинів йодиду цезію	34
1.5. Переробка техногенних розчинів йодиду натрію	37
Висновки з розділу 1	42
РОЗДІЛ 2. ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ	44
2.1. Проведення багаторазової низькотемпературної мішаної кристалізації	44
2.2 Одержання йодиду натрію особливої чистоти з техногенного розчину	45
2.3 Вирощування монокристалів йодиду цезію	46
2.4 Методи аналітичного контролю вмісту домішок	48
2.5 Визначення основних сцинтиляційних параметрів одержаних кристалів	49
2.6 Опис параметрів очищення, застосованих у роботі	51
РОЗДІЛ 3. Дослідження процесу очищення техногенного розчину CsI методом багаторазової низькотемпературної мішаної кристалізації. Видалення домішок важких металів	53

3.1. Дослідження процесу очищення водно-сольової евтектики CsI-H ₂ O, одержаної з техногенних відходів, методом низькотемпературної спрямованої кристалізації при температурі морозильної камери -19 °С	53
3.2 Дослідження процесу низькотемпературної кристалізації розчину техногенних відходів виробництва монокристалів з концентрацією CsI 38-40 мас.% при температурі морозильної камери -14 °С	56
3.3 Порівняння можливостей різних кристалізаційних методів очищення водних розчинів йодиду цезію	73
3.4 Вирощування монокристалів CsI(Tl) і дослідження їх функціональних властивостей	79
3.4.1 Дослідження люмінесцентних властивостей кристалів CsI(Tl), вирощених з очищеної сировини	79
3.4.2 Дослідження світлового виходу і енергетичного розділення	80
3.4.3 Спектрально-кінетичні дослідження	81
3.5 Обробка розчину йодиду цезію магнієм для видалення домішок важких металів	82
3.5.1 Опис технології глибокої очистки розчинів йодиду цезію від домішок важких металів	85
Висновки з розділу 3	89
РОЗДІЛ 4. Очищення техногенного розчину NaI методом неруйнівної переробки	91
4.1 Оцінка меж очищення техногенних розчинів йодиду натрію від домішок важких та лужноземельних металів при обробці добавками Ba(OH) ₂ і Na ₂ CO ₃	92
4.2 Сульфідна обробка техногенного розчину йодиду натрію	104
4.3 Опис технології неруйнівної переробки залишків сцинтиляційних монокристалів на основі йодиду натрію у йодид натрію високої чистоти	106
4.4 Результати аналізу дослідних зразків йодиду натрію, одержаних з використанням розробленої технології	110

	18
4.5 Вирощування зразків монокристалів NaI:Tl і дослідження їх функціональних властивостей	112
Висновки з розділу 4	113
ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ	115
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	117
ДОДАТОК А. Акт введення в експлуатацію вузла глибокої очистки техногенних розчинів йодиду цезію від домішок важких металів сектору впровадження технологій вирощування монокристалів відділу впровадження науково-технічних розробок Інституту сцинтиляційних матеріалів НАН України	125
Додаток Б. Реєстраційна картка технології глибокої очистки йодиду цезію, одержаного з відходів монокристалів, від домішок важких металів	127
Додаток В. Акт введення в експлуатацію вузла глибокої очистки розчинів йодиду натрію	130
Додаток Г. Реєстраційна картка технології неруйнівної переробки залишків сцинтиляційних монокристалів на основі йодиду натрію у йодид натрію високої чистоти	132

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

БНМК	– багаторазова низькотемпературна мішана кристалізація;
ВСЕ	– водно-сольова евтектика;
ГЛМ	– галогеніди лужних металів;
ЕРС	– електрична рушійна сила;
ЛМ	– лужні метали;
МК	– мішана кристалізація;
НСК	– низькотемпературна мішана кристалізація;
НСК	– низькотемпературна спрямована кристалізація;
ПЕТ	– поліетилентерефталат;
РЕ	– роздільний елемент;
ТЕН	– трубчастий електронагрівач;
EDTA	– етилендіамінтетраацетат-іон;
c_i	– вміст домішки «і», мас. %;
g	– ступінь кристалізації розчину, рідкої фази;
K	– константа рівноваги;
K_s	– добуток розчинності;
k_L	– коефіцієнт розподілу;
\bar{L}	– відносний світловий вихід, %;
$N_{кр}$	– число циклів БНМК;
S_r	– відносне стандартне відхилення
pK_s	– добуток розчинності;
pH	– від’ємний десятковий логарифм концентрації протонів, показник кислотності;
R	– енергетичне розділення, %;
α_i	– термодинамічний коефіцієнт очищення;
β_i	– ефективний коефіцієнт очищення,
β_i	– константа утворення комплексу ($i=1, 2, 3, 4 \dots$);

φ_{X^{z+}/X^0}^0 – стандартний окислювально-відновний потенціал, В.

ВСТУП

Обґрунтування вибору теми дослідження.

Сучасний розвиток науки і техніки потребує постійного нарощування обсягів випуску матеріалів, що застосовуються у нових приладах та пристроях. Монокристали на основі йодидів лужних металів з додаванням активуючих добавок широко використовуються у якості робочих елементів приладів для детектування іонізуючого випромінювання різного походження у численних сферах життєдіяльності людства, починаючи від фундаментальних наук (астрофізика, фізика елементарних частинок) і закінчуючи життєво важливими напрямками – забезпеченням безпечної роботи атомних електростанцій і контролем за переміщенням потенційно небезпечних речовин. Обсяг виробництва таких кристалів становить десятки тон на рік.

Монокристали на основі йодидів натрію та цезію є одними з найбільш затребуваних сцинтиляційних матеріалів, що використовуються у якості робочих детектуючих елементів у пристроях різного призначення. Основними перевагами монокристалів на основі NaI та CsI над іншими сцинтиляторами є відносно невисока вартість сировини для вирощування, можливість одержання великогабаритних кристалів до 500 мм в діаметрі, відносно низька гігроскопічність, високий світловий вихід, можливість модифікації сцинтиляційних властивостей за рахунок введення різних активуючих добавок.

Вирощування комерційних монокристалів на основі йодидів натрію та цезію проводиться методом Кіропулоса, що дає можливість одержувати монокристали вагою у декілька десятків кілограмів. Однак при розрізанні вирощених кристалів на детектори менших розмірів і різної геометрії утворюється доволі значна частина (30-50 %) залишків-відходів. Окрім того у залишки йде і невикористаний плав, закристалізований у тиглі, і сублімат, що утворюється на стінках ростових печей.

Такі залишки не можуть бути використані у виробництві повторно без додаткового очищення і при зберіганні створюють серйозну екологічну небезпеку. Тому виробники монокристалів на основі йодидів лужних металів зацікавлені у переробці залишків виробництва у сировину високої якості для замкнення виробничого циклу, підвищення ефективності виробництва і зниження його негативного впливу на довкілля.

З метою підвищення ефективності виробництва вказані залишки переробляються для виділення з них високовартісних складових (йод, цезій, талій) і повернення у виробництво сировини для вирощування монокристалів. Одночасно доводиться вирішувати досить складні проблеми охорони довкілля, пов'язані із зберіганням і утилізацією токсичних речовин.

Внаслідок гігроскопічності йодиду натрію відповідні залишки містять вологу, тому навіть уламки і обрізки кристалів потребують спеціальних методів зберігання і переробки для отримання продуктів, придатних для повторного використання.

Існуюча на теперішній час технологія переробки залишків монокристалів полягає у руйнуванні йодиду натрію окислювачами (пероксид водню) у кислому середовищі (сірчана кислота). В результаті такої обробки з розчину осаджується йод, який далі очищують і спрямовують в технологічні процеси отримання особливо чистих йодидів лужних металів для вирощування монокристалів або інших йодвмісних продуктів.

Застосування такої технології веде до накопичення відходів у вигляді водного розчину сульфату натрію, забрудненого домішками, що залишаються у розчині після осадження йоду. Такий розчин потребує утилізації. Йод очищують шляхом сублімації, при цьому у повітря може потрапляти пара йоду, що також негативно відбивається на довкіллі.

Відтак постає проблема пошуку шляхів повернення у виробництво залишків монокристалів йодиду натрію без руйнування солі і, як наслідок,

утворення у значних кількостях екологічно небезпечних речовин, сумішей або розчинів.

Дана проблема була вирішена раніше для залишків вирощування монокристалів на основі йодиду цезію, оскільки на відміну від йодиду натрію, який містить одну цінну складову – йод, такі залишки містять дві цінних складових – цезій та йод, і руйнівні методи переробки залишків йодиду цезію вели б до втрати однієї з них - цезію.

Сучасна технологія повернення йодиду цезію у виробництво передбачає фільтрування розчину залишків монокристалів (техногенного розчину) через шар активованого вугілля, хімічну очистку одержаного розчину від сульфатів і домішок важких та лужноземельних металів послідовною обробкою техногенного розчину йодиду цезію гідроксидом барію і карбонатом цезію, подальшу кристалізаційну очистку, яка включає три масових кристалізації.

Традиційно для переробки відходів йодиду цезію використовують метод масової кристалізації солі, з попередньою обробкою розчину послідовно гідроксидом барію і карбонатом цезію для видалення неізоморфних домішок сульфатів, важких та лужноземельних металів. На стадії кристалізаційного очищення з продукту видаляються ізоморфні домішки лужних металів.

Прямий вихід йодиду цезію при масовій кристалізації не перевищує 60 % за одну стадію, отже послідовна трикратна кристалізація дає можливість отримати готовий продукт з прямим виходом 20-25 %. Існує і проблема додаткового очищення йодиду цезію, одержаного з техногенних розчинів від домішки талію. Також актуальною задачею є і видалення домішок ізоморфних елементів аналогів: натрію, калію та рубідію.

Приблизно таку ж схему можна було б застосувати і для неруйнівної переробки розчинів залишків йодиду натрію. Однак хімічна обробка розчинів NaI дає можливість видалити з них тільки сульфати, важкі і, частково, лужноземельні метали. Очистка розчинів NaI від ізоморфних домішок лужних металів є значно важчою, ніж очистка розчинів CsI. До того ж, серйозну

проблему представляє собою видалення домішки кальцію, який є «діагональним» аналогом натрію у періодичній системі елементів Менделєєва. Джерелом потрапляння кальцію та магнію у розчини залишків є водопровідна вода, яку використовують для розчинення твердих залишків і промивання ростового устаткування.

Отже пошук (удосконалення) методів переробки техногенних розчинів CsI і NaI на часі є досить актуальним.

Зв'язок роботи з науковими програмами та темами. Робота виконувалась у межах проєктів Цільової програми наукових досліджень НАН України «Нові функціональні речовини і матеріали хімічного виробництва»: «Розробка нових екологічно чистих методів одержання особливо чистого йодиду цезію з відходів виробництва монокристалів» (договори № 4-17 від 28.03.2017 р. та № 4-18 від 01.03.2018 р., 2017-2018 рр.) та «Розробка технології виготовлення йодиду цезію для монокристалів зі зниженим власним радіаційним фоном» (договір № 2-18 від 03.09.2018 р.), інноваційними проєктами «Розробка технології глибокої очистки йодиду цезію, одержаного з відходів монокристалів, від домішок важких металів» (договір № 18 від 03.09.2018 та «Розробка технології неруйнівної переробки залишків сцинтиляційних монокристалів на основі NaI у йодид натрію високої чистоти» (договір № НТП-12 від 01.02.2021 р.).

Метою роботи є розроблення нових неруйнівних технологій переробки залишків вирощування монокристалів йодиду цезію та йодиду натрію у продукти особливої чистоти.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити наступні завдання:

- визначити ефективні коефіцієнти очищення йодиду цезію від домішок при проведенні низькотемпературної спрямованої кристалізації;
- дослідити перебіг процесу очищення техногенних розчинів йодиду цезію від важких металів за допомогою металічного магнію;

- дослідити процеси, що мають місце при неруйнівному очищенні техногенних розчинів йодиду натрію від домішок;
- з одержаної сировини виростити сцинтиляційні монокристали і дослідити їх функціональні властивості.

Об'єктом дослідження є методи отримання сировини високого ступеня чистоти з розчинів галогенідів лужних металів.

Предмет дослідження: технологічні процеси, що лежать в основі очищення техногенних розчинів йодиду цезію та йодиду натрію шляхом неруйнівної переробки.

Методи досліджень. Низькотемпературна спрямована кристалізація водних розчинів, осадження домішок за допомогою активного металу (Mg) і лужних осаджувачів ($\text{Ba}(\text{OH})_2$, Na_2CO_3), спрямована кристалізація за Бріджменом-Стокбаргером, стандартні методи дослідження світлового виходу і енергетичного розділення.

Наукова новизна отриманих результатів. В роботі вперше були запропоновані нові підходи для очищення техногенних розчинів йодидів натрію та цезію, що є більш ефективними, ніж ті, що існують на теперішній час і є більш екологічно безпечними. Вперше:

1. Досліджено вплив температури на ефективність очищення методом багаторазової низькотемпературної мішаної кристалізації техногенних розчинів CsI від домішок лужних металів, талію, міді, сульфатів тощо.
2. Визначено коефіцієнти очищення розчинів йодиду цезію від домішок у процесі БНМК і з'ясовано кількість циклів, необхідну для одержання йодиду цезію особливої чистоти, придатного для вирощування монокристалів CsI(Tl).
3. Розроблено і впроваджено технологію видалення домішок талію і міді з розчинів йодиду цезію, одержаних з залишків виробництва, шляхом обробки техногенного розчину йодиду цезію металічним магнієм.

4. Розроблено і впроваджено технологію неруйнівної переробки розчинів залишків вирощування монокристалів на основі йодиду натрію, яка дозволяє видалити домішки важких та лужноземельних металів і сульфатів одержати йодид натрію особливої чистоти для вирощування монокристалів.

Особистий внесок автора. Особистий внесок автора полягає у розробці плану досліджень та методики проведення експериментів, підготовці техногенних розчинів, їх обробці зі допомогою хімічних та кристалізаційних методів. Постановку задач і обговорення результатів проведено спільно з науковим керівником д.х.н., проф. Чергинцем В. Л. Вимірювання світлового виходу проведено Зеленською О. В. Аналіз одержаних зразків був проведений в ДНУ НТК «Інститут монокристалів НАН України» (нині – Інститут хімії функціональних матеріалів НАН України) к.х.н., ст. докл. Брильовою К. Ю. та к.х.н., ст. н. співр. Шеїною Т. В.

Апробація роботи. Основні результати роботи були представлені на Міжнародній школі-семінарі «Сцинтиляционные процессы и материалы для регистрации ионизирующего излучения», 10-13 вересня 2017 г.-Харків: ІСМА, 2017, Науковій сесії «Цільова програма наукових досліджень НАН України «Нові функціональні речовини і матеріали хімічного виробництва», 14 грудня 2017 р., Київ, 2017 р., XX Українській конференції з неорганічної хімії за участю закордонних учених до 100-річчя заснування Національної академії наук України, 17-20 вересня 2018 р., Дніпро.-2018, International workshop for young scientists "Functional materials for technical and biomedical applications", Kharkiv, Ukraine, September 18 – 20, 2023.

Практичне значення отриманих результатів.

1. Створено і впроваджено технологію глибокої очистки техногенних розчинів йодиду цезію від домішок важких металів.

2. Створено і впроваджено технологію неруйнівної переробки залишків сцинтиляційних монокристалів на основі йодиду натрію у йодид натрію високої чистоти.

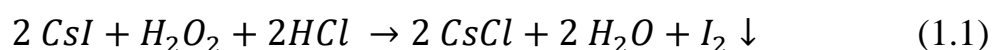
РОЗДІЛ 1

СУЧАСНИЙ СТАН РОБІТ З ОДЕРЖАННЯ І ОЧИЩЕННЯ СИРОВИНИ ДЛЯ ВИРОЩУВАННЯ МОНОКРИСТАЛІВ НА ОСНОВІ ЙОДИДІВ НАТРІЮ ТА ЦЕЗІЮ (ОГЛЯД НАУКОВО-ТЕХНІЧНОЇ ЛІТЕРАТУРИ)

Створення в нашій державі дослідного виробництва сцинтиляторів на основі йодидів лужних металів (виробник – Інститут сцинтиляційних матеріалів НАН України) поставило на потребу дня проблему переробки відходів вирощування з поверненням у виробництво найцінніших компонентів. Цілком природно, що виробник сцинтиляційних монокристалів був ініціатором і виконавцем робіт з повернення цінних складових залишків виробництва йодидних сцинтиляторів на технологічні лінії вирощування монокристалів.

Проблему утилізації залишків виробництва йодидних монокристалів почали вирішувати ще за радянських часів. Так, співробітники НВО «Монокристалреактив» розробили і впровадили на Троїцькому йодному заводі (Слов'янськ-на-Кубані) технологію переробки відходів монокристалів йодиду цезію [1], яка полягала у переробці йодиду цезію у хлорид цезію та йод. Сутність розробки полягала у наступному.

Після розчинення у воді твердих залишків виробництва монокристалів фільтруванням відділяли осад йодиду талію і механічні домішки. Профільтрований розчин підкислювали соляною кислотою, додавали пероксид водню. Осаджений в ході реакції:



йод відфільтровували, а з розчину кристалізували хлорид цезію.

Застосування такого методу дозволяло зберегти всі цінні складові відходів йодиду цезію. Але хлорид цезію дуже важко переробити знову у йодид цезію

– сировину для вирощування монокристалів, отже, для виробника монокристалів такий спосіб переробки відходів непридатний.

В кінці 1990-х років на базі НВО «Йодобром» (м. Саки) було розпочато роботи по створенню виробництва йодвмісних продуктів (CsI , NaI , I_2 , KIO_3 , $HI O_3$) із включенням у технологічну схему дільниці переробки відходів вирощування йодидних сцинтиляторів. Було знайдено низку технічних рішень, які дозволили налагодити випуск особливо чистого йоду [2-4], йодиду цезію [5], йодиду натрію [6, 7], харчових добавок – йодатів [8, 9].

Розглянемо ту частину робіт, що присвячена технології виробництва йодидів цезію та натрію згідно з матеріалами роботи [10], в якій викладені основи відповідних технологій.

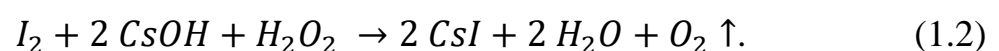
1.1 Технологія виробництва йодиду цезію особливої чистоти з гідроксиду цезію, йоду і пероксиду водню

Розробка технології отримання йодиду цезію «ос.ч.» гідропероксидним методом проводилась в НВО «Йодобром» з урахуванням того, що приблизно дві третини продукту планувалось виробляти гідропероксидним способом з йоду і гідроксиду цезію і одну третину переробкою техногенних розчинів йодиду цезію, що постачались виробником монокристалів – Інститутом сцинтиляційних матеріалів НАН України.

Гідропероксидний спосіб є зручним з точки зору простоти і технологічності самого способу і з огляду на доступність вихідних реактивів.

У якості основних матеріалів для виготовлення технологічного обладнання було вибрано титан ВТ1-0, фторопласт, поліетилен, силіконову гуму і скло. Перемішування і транспортування розчинів здійснювалось за рахунок розрідження з використанням фторопластових мембранних насосів для виключення забруднення розчинів від тертьових пристроїв.

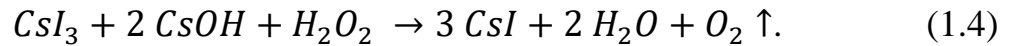
Процес отримання CsI гідропероксидним способом протікає за наступною реакцією:



Особливістю гідропероксидного способу є те, що продукт CsI, може взаємодіяти з йодом з утворенням малорозчинного CsI₃ за реакцією:



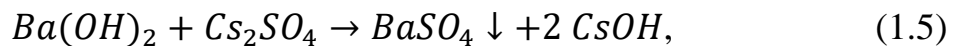
Останній, у свою чергу, також взаємодіє з лугом і пероксидом, знову утворюючи CsI:



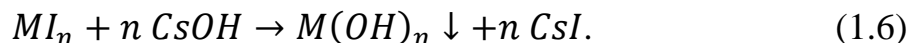
Але процес (1.4) є повільним і частина CsI₃ осаджується на дно реактора внаслідок осадження. Для запобігання цьому було запропоновано перемішувати реакційну суміш повітрям, що подавалось у реактор через нижню форсунку для забезпечення оптимальних умов перебігу реакції (1.4).

Оскільки гідроксид цезію мав кваліфікацію «техн.», а методів його попередньої очистки не було розроблено, технологія отримання особливо чистого CsI полягала в подальшому доочищенні одержаних розчинів CsI.

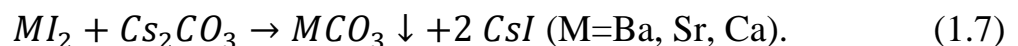
Сульфати видаляли додаванням гідроксиду барію, взятим з невеликим надлишком:



при цьому видалялись домішки магнію і важких металів:



Іони Fe²⁺, Fe³⁺, Ni²⁺, Mn²⁺, Mg²⁺ осаджувались у вигляді гідроксидів і поглинались розвинутою поверхнею осаду BaSO₄. Надлишок гідроксиду барію і домішки лужноземельних металів видалялись додаванням карбонату цезію:



Відфільтрований розчин нейтралізували йодидною кислотою і піддавали подальшому очищенню на суміші іонообмінних смол – АВ17-8чс і КУ2-8чс.

Заключне очищення йодиду цезію, в основному від домішок розчинних йодидів, досягалось триразовою перекристалізацією в титанових апаратах з ТЕНами з титану. Упарений до концентрації солі 75% розчин зливали в титановий кристалізатор з зовнішньою теплоізоляцією. Після кожної

кристалізації вихід солі складав близько 40%. Отриманий продукт відфільтровували після охолодження розчину в реакторі і відправляли на наступну перекристалізацію.

Для збільшення виходу продукту маточні розчини після кожної кристалізації, очищували на іонообмінних смолах, і відправляли на першу перекристалізацію. Така організація процесу дозволила досягти виходу продукту не менше 93%.

При такому проведенні технологічного процесу відбувається поступове зростання вмісту домішок в розчині, що подається на першу кристалізацію. На кожній стадії концентрація домішок у кожному маточному розчині збільшується у 2-2,5 рази по відношенню до вихідного розчину. Це вимагає введення додаткових стадій доочищення маточного розчину і, врешті решт, до одержання непридатного для кристалізаційного очищення маточного розчину, оскільки концентрація окремих домішок у маточному розчині CsI на рівні 0,2-1 мас. % значно ускладнює або робить неможливим процес переробки залишків. Це робить необхідним пошук нових шляхів очищення розчину синтезованої солі або відходів, з метою зниження втрати продукту з одночасним підвищенням ефективності очистки.

Для запобігання злежуванню сушки йодиду цезію проводили сублімаційним зневодненням продукту. Вологий продукт після перекристалізації і фільтрації (вміст води до 10 мас. %) охолоджували до температури $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ і потім вміщували в сублімаційну установку. Сушку проводили протягом 8 год у вакуумі 0,13 Па. Низька температура процесу сушки перешкоджала окисленню CsI.

1.2 Технологія переробки техногенних розчинів йодиду цезію [10]

В рамках описаної нижче схеми проводили кристалізаційне очищення водних розчинів залишків виробництва монокристалів на основі CsI після відповідної попередньої обробки.

Технологія переробки відходів продуктів на основі йодиду цезію, активованого талієм, полягає в приведенні усього асортименту техногенних відходів до одного виду – розчину йодиду цезію, забрудненого йодидом талію і мінеральними маслами, і розділенні такої суміші на основні складові компоненти – масло, йодид талію технічний і розчин йодиду цезію певного ступеню чистоти.

Суміш відстоювали у реакторі, відділяли мінеральне масло і фільтрували. Осад йодиду талію відправляли на регенерацію. Очищений розчин пропускали через блок з трьох патронних фільтрів (один – з фільтруючим елементом з поліпропілену і двох, заповнених активним вугіллям) і далі подавали у технологічну схему одержання йодиду цезію гідропероксидним методом на стадії кристалізаційного очищення.

Продукт – йодид цезію – контролювали на відповідність технічним умовам: ТУ У 33.2-23756522-044-2004.

Виробництво у м. Саки перестало постачати йодид цезію «ос. ч.» в Україну після анексії Криму Російською Федерацією у 2014 р. Тому виробникові сцинтиляційних кристалів – ІСМА НАН України – довелося вирішувати проблему налагодження випуску йодидної сировини за місцем розташування.

Технологія виробництва йодиду цезію з техногенних розчинів була оформлена апаратурно (попереднє очищення від йодиду талію, хімічна обробка гідроксидом барію та карбонатом цезію і технологічна ланка перекристалізації йодиду цезію), і дослідне виробництво йодиду цезію «ос.ч.» почало функціонувати. Однак виявилось, що продукт містить значно більшу кількість домішки талію, ніж це передбачають вимоги ТУ У 33.2-23756522-044-2004, і ця проблема теж потребувала вирішення.

Розглянемо методи видалення з йодиду цезію домішок інших лужних металів (ЛМ).

1.3 Розчинні методи очищення галогенідів лужних металів від ізоморфних домішок

З точки зору подібності хімічних властивостей лужні метали досить суттєво відрізняються. Група вищих лужних аналогів калій, рубідій і цезій характеризується досить близькими хімічними властивостями, в той час як літій і натрій суттєво відрізняються від них і один від одного.

Фізико-хімічні властивості вищих аналогів підгрупи лужних металів (калій, рубідій та цезій) є більш близькими, і досить сильно відрізняються від властивостей відповідних сполук літію і натрію. Тому солі калію, рубідію і цезію відносно легко очищуються від цих домішок. Але проблема розділення солей металів цієї групи від близьких аналогів є більш складною. Методи очищення сполук рубідію від домішки цезію або навпаки наведено в роботах [11, 12] і переважна кількість їх пов'язана з переводом галогенідів у складні комплексні сполуки з оксикислотами, що передбачає руйнування йодидів (зокрема, йодиду цезію). Зупинимось на методах одержання особливо чистого йодиду рубідію, оскільки авторами [13-15] розроблений та запатентований спосіб очищення цієї речовини від домішки цезію. Аналогічний підхід може бути застосований і для видалення домішок натрію, калію та рубідію з йодиду цезію. Ідея способу полягає в тому, що при осадженні полійодидів рубідію з водних розчинів осад завжди збагачується домішкою цезію, який в основному накопичується у перших осаджуваних фракціях, які у випадку очищення солей цезію і будуть цільовим продуктом.

Методика очищення полягає у наступному. У водному розчині йодиду рубідію, нагрітому до температури 70-80 °С, розчиняють дрібнокристалічний йод у кількості, необхідній для виділення 10 % розчиненого RbI (масове співвідношення $RbI:H_2O:I_2=5:5:1$). Суміш перемішують до повного розчинення йоду. Кристалізацію RbI_3 з одержаного розчину проводять при інтенсивному перемішуванні і охолодженні до +5 °С. Кристали RbI_3 , що випали, відфільтровують і осаджують ще декілька фракцій (кількість операцій

залежить від вмісту цезію) у такій же кількості. Маточний розчин, упарюють досуха і залишок прожарюють спочатку при 150 °С для видалення основної маси йоду, а потім при 300-350 °С для його повного видалення. Одержаний RbI_3 містить близько 0,01 мас. % Cs при початковому вмісті цієї домішки 0,25-2,5 мас. %. Вихід очищеної солі складає 55-60 %. Забруднені осад регенерують шляхом прожарювання і піддають повторному очищенню, а йод, що виділяється при цьому, уловлюють.

Якщо застосувати ці результати для одержання сполук цезію зі зниженим вмістом рубідію, при осадженні трійодиду цезію, який є менш розчинним, ніж трійодид рубідію, переважна частина рубідію залишається у розчині. У ще більшій мірі відтісняються калій та натрій, для останнього трійодид існує тільки у розчиненому стані. Однак такий спосіб виглядає достатньо складним через необхідність відгонки йоду. Можливим вирішенням проблеми може бути використання осадженого трійодиду цезію замість йоду у синтезі йодиду цезію за гідропероксидним способом, див. (1.4), хоча вважається, що утворення CsI_3 при використанні гідропероксидного способу з йодом ускладнює проведення основного технологічного процесу [5]. Але на практиці можливість використання CsI_3 у гідропероксидному методі не перевірялась.

1.4 Низькотемпературна спрямована кристалізація водних розчинів йодиду цезію

Відправним пунктом для використання низькотемпературної спрямованої кристалізації (НСК) для очищення розчинних солей є розробки з концентрування домішок для аналітичних цілей у випадку, коли вміст домішки менший від межі виявлення. Детальний аналіз методу НСК проведений в монографії [16], де наведено результати, що стосуються коефіцієнтів розподілу домішок при кристалізації водно-сольових евтектик (ВСЕ) галогенідів ЛМ. Так, при швидкості кристалізації ВСЕ $CsI-H_2O$, що дорівнює $6,5 \text{ мм} \cdot \text{год}^{-1}$, і ступеню кристалізації $g=0,95$ коефіцієнти розподілу (k_L) є такими: $0,04 \pm 0,01$ для Li^+ , $0,10 \pm 0,03$ для Na^+ , $0,1 \pm 0,01$ для K^+ , $0,03 \pm 0,02$ для Rb^+ , $0,1 \pm 0,02$ для Cu^+ ,

0,10±0,03 для SO_4^{2-} , 0,07±0,02 для CO_3^{2-} , 0,06±0,02 для Cl^- . Коефіцієнти розподілу для важких металів варіюються в межах 0,04±0,02, приблизно таким є і коефіцієнт входження органічних домішок (у розрахунку на вуглець). Тверда ВСЕ CsI+H₂O є досить щільною і дрібнокристалічною.

Автори роботи [17] досліджували залежність розподілу домішок у процесі НСК кріотектичного розчину CsI шляхом опускання контейнеру з розчином з постійною швидкістю у холодильну камеру, охолоджену до температури -13,5 °С. Розчин над злитком, що замерзає, безперервно перемішували обертанням контейнеру. Вирощені злитки ВСЕ ділили на частини пошарово, розчиняли у воді і перевіряли на вміст сульфат-іонів, початкова концентрація яких складала $2 \cdot 10^{-4} \div 1 \cdot 10^{-3}$ мас.%, катіонів Li^+ , Rb^+ (початкова концентрація від $1 \cdot 10^{-4}$ до $4 \cdot 10^{-3}$ мас.%), а також катіонів Cu^+ та Fe^{3+} (початкова концентрація від $1 \cdot 10^{-5}$ до $3,5 \cdot 10^{-3}$ мас.%). Було встановлено, що концентрація йодиду цезію при проведенні НСК вздовж злитку практично не змінюється за виключенням початкової частини, де спостерігається підвищена концентрація солі. Це може вказувати на те, що насправді концентрація йодиду цезію у ВСЕ є трохи нижчою, ніж 27,5 мас.%. Знайдено оптимальну швидкість перемішування 1000÷1200 об/хв, при нижчих швидкостях розбіжність паралельних результатів є досить великою. Автори [17] також вказують на те, що існує оптимум температури холодильника, який знаходиться при -13,5 °С, проте відхилення коефіцієнтів розподілу, k_L , іонів Rb^+ і Li^+ знаходяться практично в межах похибки вимірювань, самі значення k_L є близькими до 0,1, для сульфатів і Fe^{3+} k_L вдвічі нижчі. Після проведення НСК вміст вказаних домішок у продукті зменшується в 9-33 рази і в 5-17 раз при заморожуванні при ступенях кристалізації розчину $g=0,5$ і $g=0,9$, відповідно.

Практично процес глибокої очистки йодиду цезію за допомогою НСК був реалізований авторами роботи [18], які брали у якості вихідного матеріалу йодид цезію особливої чистоти («ос. ч. 17-2»), концентрація окремих домішок у солі не перевищувала 10^{-3} мас. %. Головним результатом цієї роботи стало

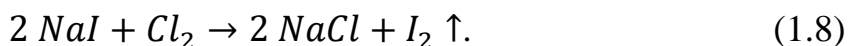
зниження концентрацій міді, талію, нікелю, свинцю, хрому та кадмію нижче 10^{-6} мас. %, заліза і марганцю – нижче $5 \cdot 10^{-6}$ мас. %, цинку і титану нижче, ніж $1 \cdot 10^{-5}$ мас.%, сульфатів – нижче $2 \cdot 10^{-4}$ мас.%. Також автори вказали, що вдалось знизити і вміст лужних металів, але ніяких кількісних характеристик при цьому не наводили.

Л. П. Експеріандова показала, що НСК ВСЕ на основі йодиду цезію дозволяє проводити його очищення від усіх домішок, в тому числі ізоморфних, приблизно на 2 порядки [19, 20]. У вказаному варіанті кристалізації перерозподіл домішок не залежить від їх природи, він визначається лише умовами проведення процесу і залежить від концентрації солі-основи (CsI) і розмірів кристалітів цієї солі. НСК розчину йодиду цезію може бути одночасно використана для очищення і аналітичного концентрування домішок при контролі якості сировини і стічних вод виробництва монокристалів.

Незважаючи на позитивні результати проведених досліджень, дотепер метод НСК не набув скільки-небудь помітного застосування для очищення ГЛМ, проте є певні передумови для застосування низькотемпературної спрямованої кристалізації з метою очищення техногенних розчинів йодиду цезію. Однак наведені в огляді результати не можуть бути застосовані беззастережно, оскільки рівень домішок у розглянутих роботах був на 2 порядки нижчий, ніж це зазвичай має місце у техногенних залишках виробництва монокристалів. До того ж, для проведення НСК використовувалась складна апаратура, що включала бак з антифризом (для охолодження до температури від -13 до -17 °C), систему перемішування охолоджуючої рідини, систему для обертання ємностей з ВСЕ (перемішування рідини). Для практичної реалізації автори пропонували застосовувати ємності з об'ємом 10 л, що значно сповільнювало процес кристалізації внаслідок відносно невеликої теплопровідності твердої ВСЕ. Тому доцільним є пошук нових шляхів і апаратного оформлення НСК в промислових умовах.

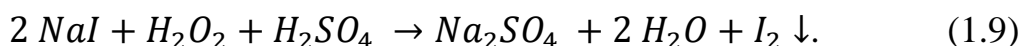
1.5 Переробка техногенних розчинів йодиду натрію

Що стосується переробки залишків вирощування монокристалів йодиду натрію, відповідної інформації не існує. Відомо, що розчини залишків спрямовували на підприємства по виробництву йоду з бурової води, де виділення йоду здійснюється хлоруванням бурової води [21], де йодид натрію руйнувався за реакцією:



Йод з оброблених розчинів видалявся струменем повітря або екстракцією органічними розчинниками [22] чи активним вугіллям.

Після розпаду СРСР підприємства, які могли переробляти залишки виробництва монокристалів були територіально відмежовані, а перевезення досить небезпечних відходів за кордон пов'язане зі значними складнощами. Тому на базі НВО «Йодобром» було створено виробництво, на якому залишки вирощування монокристалів йодиду натрію переробляли в йод [10]. На першій стадії з техногенних розчинів одержували йод-пасту, що представляє собою вологий осад йоду:



Далі йод-пасту піддавали сублімаційному очищенню.

Після анексії Криму зв'язок з кримськими підприємствами, що переробляли відходи, припинився, і виробник сцинтиляторів – ІСМА НАНУ – створив у м. Харків власне дослідне виробництво, на якому зараз функціонують дослідно-промислові дільниці одержання і очищення йоду, йодиду натрію та йодиду цезію, причому в деякі стандартні технологічні процеси були внесені істотні удосконалення [23].

Спочатку переробку розчинів залишків йодиду натрію планувалось проводити згідно з технологією, впровадженою в НВО «Йодобром»: йод осаджували за реакцією (1.9) з подальшим очищенням його шляхом сублімації. Надалі одержаний йод використовували для прямого синтезу йодидів лужних металів.

Однак і з комерційної, і з екологічної точок зору цей шлях видається не найкращим.

Розроблений в НВО «Йодобром» процес переробки залишків вирощування монокристалів йодиду натрію у йодид натрію «ос.ч.» можна представити схемою, наведеною на рис. 1.1 [10].

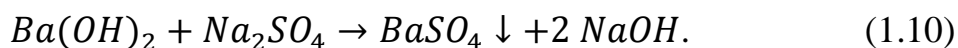
Зі схеми видно, що переробка розчину залишків у йод потребує значної кількості сірчаної кислоти і пероксиду водню, синтез йодиду натрію також потребує придбання додаткових реагентів – гідроксиду натрію і перекису водню, принаймні, реактивної чистоти.

Проведення процесу осадження йоду супроводжується накопиченням рідких відходів – забрудненого домішками розчину сульфату натрію, який потребує витрат на утилізацію.

І, нарешті, процеси осадження і сублімаційного очищення йоду супроводжуються виділенням/викидами пари йоду, що шкідливо впливає на довкілля.

Це ставить на потребу дня розробку технологічного процесу, який був би менш витратним з точки зору реагентів і супроводжувався б накопиченням меншої кількості відходів. За аналогією з йодидом цезію можна запропонувати метод неруйнівної переробки розчинів залишків вирощування монокристалів на основі йодиду натрію, який полягає у обробці розчину послідовно активним вугіллям, гідроксидом барію, карбонатом натрію з можливою додатковою стадією очищення від домішок важких металів. Одержаний очищений розчин можна спрямувати в основну схему синтезу йодиду натрію на стадію кристалізаційного очищення.

Додавання гідроксиду барію, взятого з невеликим надлишком, повинно приводити до осадження сульфатів:



При цьому у розчині утворюється еквівалентна кількість гідроксиду натрію, який буде служити осаджувачем для домішок магнію і важких металів:

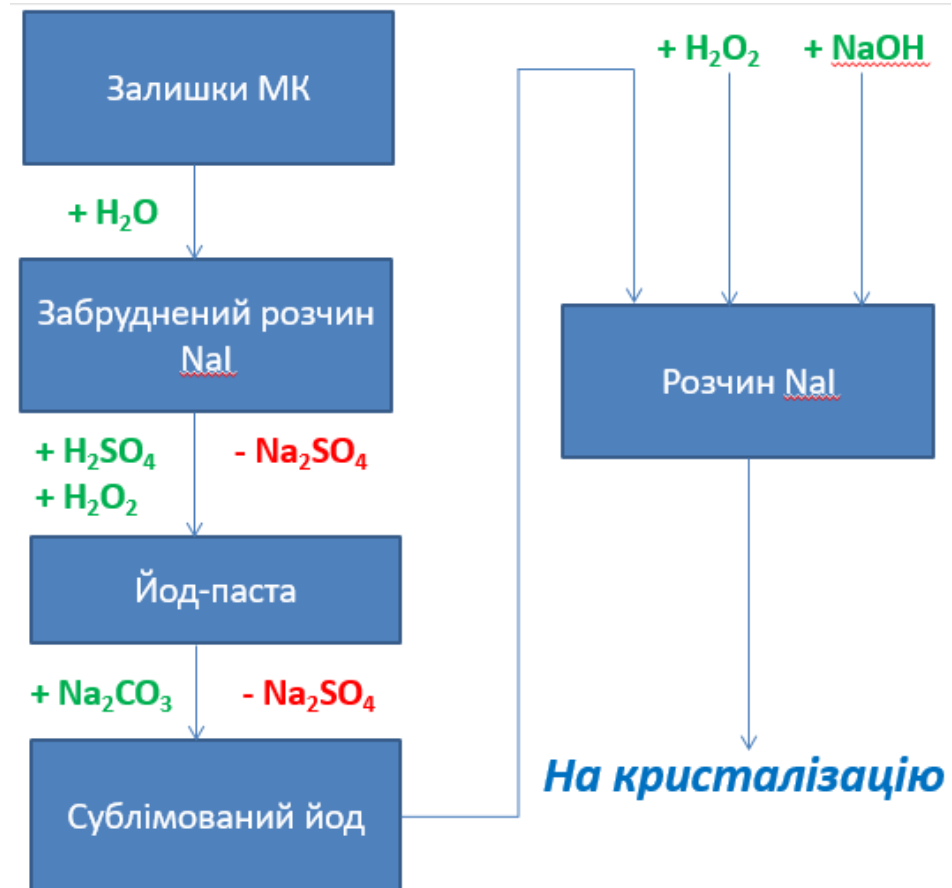
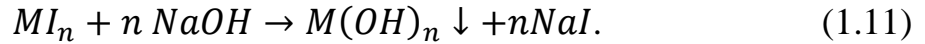


Рисунок 1.1 – Схема переробки залишків вирощування монокристалів на основі NaI у йодид натрію особливої чистоти за стандартною технологією (Інститут сцинтиляційних матеріалів НАН України)

Як і в технології виробництва йодиду цезію іони Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} , Mg^{2+} повинні осаджуватись у вигляді гідроксидів. Надлишок гідроксиду барію можна видалити додаванням розчину карбонату натрію:



Після фільтрування розчин слід підкислити йодидною кислотою для руйнування надлишку карбонату і гідроксиду натрію і спрямувати на кристалізаційне очищення.

Така неруйнівна обробка розчину має наступні переваги:

- витрати реагентів є порівняними з кількістю домішок у техногенному розчині йодиду натрію, а отже, незначними по відношенню до кількості кінцевого продукту;
- при неруйнівній переробці рідкі відходи не утворюються;
- кількість осадів карбонату і сульфату барію та активного вугілля, що є твердими відходами і потребують утилізації, також має бути невеликою по відношенню до кількості кінцевого продукту.

Щодо такої неруйнівної обробки техногенних розчинів йодиду натрію виникає ряд запитань, які дотепер не вирішувались:

- осадки сульфату і карбонату барію є колекторами, що поглинають домішки і забруднення з техногенного розчину, але чи поглинають вони ізоморфні домішки і в якій мірі, невідомо;
- не досліджені способи очищення техногенного розчину йодиду натрію шляхом осадження сполук важких металів із вкрай низькою розчинністю.

Фазова діаграма системи NaI-H₂O (Рис. 1.2) [24] дає інформацію щодо ефективності кристалізаційного очищення розчинів йодиду натрію.

При охолодженні водних розчинів йодиду натрію можливо одержати три види сполук, що містять NaI:

- в розчинах, що містять більше, ніж 73 мас. % NaI, кристалізація твердої фази починається вище температури 68,9 °C [25], кристалізується безводний йодид натрію;
- з розчинів, що починають кристалізуватись в межах температур від -13,5 °C до + 68,3 °C виділяється інконгруентний дигідрат NaI·2H₂O;
- з розчинів, що починають кристалізуватись при температурах, нижчих від -13,5 °C, виділяється інконгруентний пентагідрат NaI·5H₂O;
- нижче температури -31,5 °C в системі NaI-H₂O рідких фаз немає.

Ці особливості обумовлюють температурні режими кристалізаційного очищення йодиду натрію.

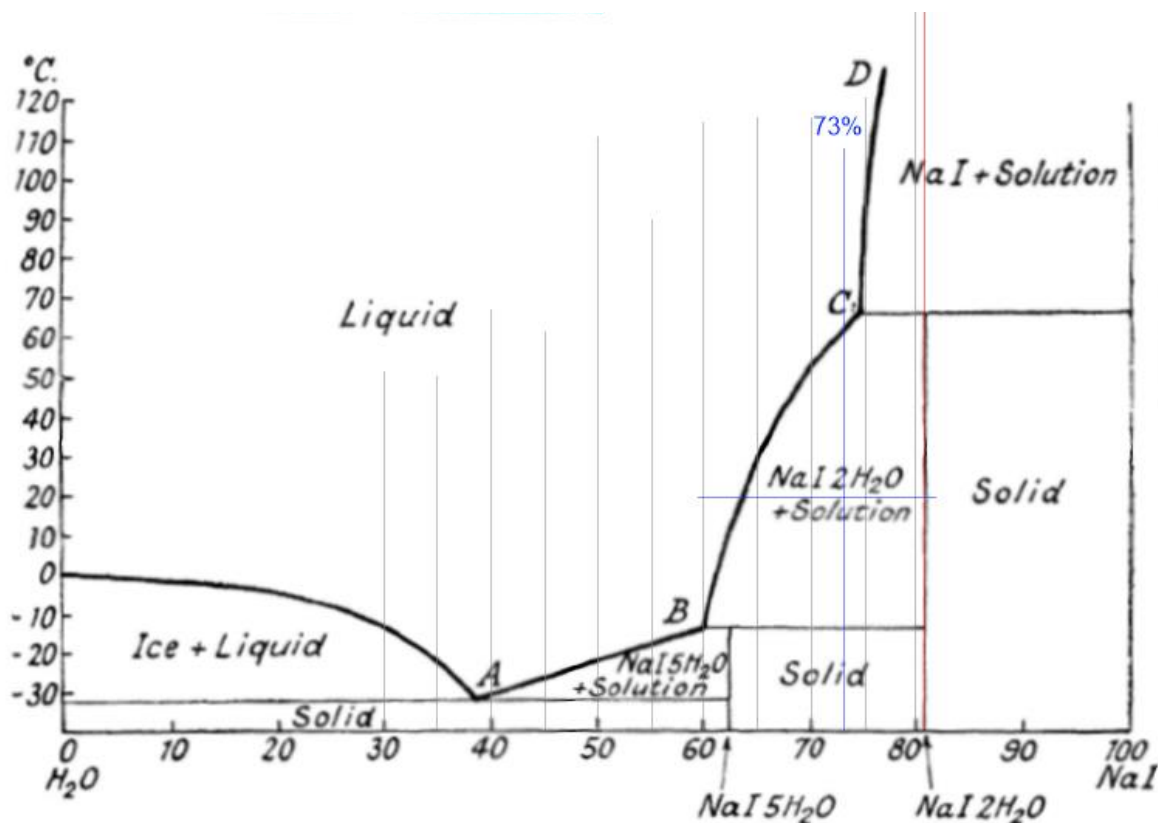


Рисунок 1.2 – Фазова діаграма системи «вода – йодид натрію» (мас. %) згідно з даними [24]

Виробники йодиду натрію «ос. ч.» перші дві кристалізації проводили з розчинів з вмістом йодиду натрію приблизно 73 %, охолоджуючи їх від температур 80-100 °С до кімнатної, при цьому одержували кристали NaI·2H₂O [10]. На цих кристалізаціях очищення від ізоморфних домішок є найбільш ефективним, оскільки йодиди калію, рубідію та цезію не утворюють гідратів, а отже при температурах, нижчих від 68 °С, домішки цих лужних металів є ізоморфними до натрію і їх входження у ґратку NaI·2H₂O ускладнене.

Третю кристалізацію проводили, випарюючи розчин до утворення пульпи, яку охолоджували до температур, не нижчих ніж 70 °С і у гарячому стані відфільтровували безводний йодид натрію від маточного розчину [10]. Оскільки в цих умовах з розчину кристалізується саме безводний NaI, істотного очищення від домішок інших лужних металів не відбувається (у вказаному інтервалі температур вони є ізоморфними), проте такі умови третьої

кристалізації забезпечують утворення безводного йодиду натрію з мінімальною кількістю вологи, що важливо для наступної вакуумної сушки продукту.

З діаграми (рис. 1.2) можна зробити і певні висновки щодо ефективності кристалізаційного очищення розчинів залишків вирощування монокристалів на основі йодиду натрію, ґрунтуючись на даних, наведених в монографії [26], сутність яких показано на рис. 1.3.

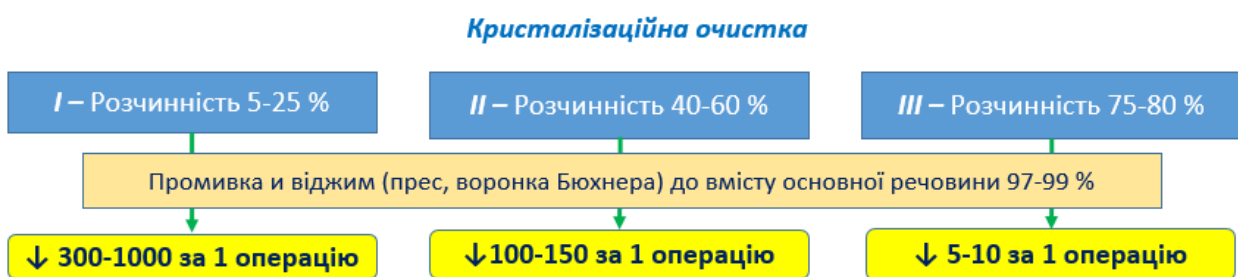


Рисунок 1.3 – Залежність ефективності очищення розчинів сполук від розчинності основної речовини [26]

Оскільки розчинність йодиду натрію у воді при кімнатній температурі перевищує 60 мас. %, і приблизно такою ж є у розчинах, що піддають кристалізації у технологічних операціях, очікувати високої ефективності очищення розчинів залишків вирощування монокристалів на основі йодиду натрію при застосуванні фізико-хімічних методів очищення не доводиться, і вона буде істотно нижчою, ніж для розчинів на основі йодиду цезію [27], для якого розчинність при кімнатній температурі становить 46 % [25]. Втім, це потребує додаткової перевірки.

Висновки з розділу 1

З наведеного аналізу наявних розробок та літератури можна зробити наступні висновки.

1. Очищення йодиду цезію шляхом масової кристалізації веде до втрат на кожній стадії масової кристалізації до 40 % продукту, при цьому концентрація домішок у маточних розчинах зростає. Це робить необхідним пошук нових шляхів очищення розчинів йодиду цезію.

2. Кристалізаційне очищення техногенних розчинів йодиду цезію не дозволяє позбутись домішки талію, що робить неможливим використання переробленої солі для вирощування монокристалів CsI або CsI(Na).
3. Метод очищення йодиду цезію від домішок рубідію та калію через одержання полійодиду є нетехнологічним. Метод низькотемпературної кристалізації водних розчинів CsI виглядає більш перспективним.
4. Метод НМК був відпрацьований у низці фундаментальних робіт для очищення особливо чистих галогенідів лужних металів, вихідна концентрація домішок в яких знаходиться на рівні $(1\div 2)\cdot 10^{-3}$ мас.%. Технологію для очищення розчинів залишків йодиду цезію з істотно вищими концентраціями домішок не розроблено. Для визначення доцільності застосування такої технології на практиці потрібні додаткові прикладні дослідження.
5. Існуюча технологія переробки залишків монокристалів на основі йодиду натрію з виділенням йоду не є оптимальною з точки зору витратності і негативного впливу на довкілля. Технологія неруйнівної переробки залишків з застосуванням гідроксиду барію та карбонату натрію, яка пропонується, потребує практичної перевірки.

Вирішенню цих питань і присвячено роботу, результати якої наводяться нижче.

РОЗДІЛ 2

ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

2.1 Проведення багаторазової низькотемпературної мішаної кристалізації
Роботи проводили в лабораторних умовах.

Для проведення низькотемпературної кристалізації було використано розчини залишків вирощування та переробки монокристалів на основі йодиду цезію, одержані у відділі впровадження науково-технічних розробок Інституту сцинтиляційних матеріалів НАН України, морозильну камеру «ВЕКО HSA 40520», стандартні ПЕТ-бутлі об'ємом 1,5 л та 2 л.

Приготування робочого розчину. Для проведення БНМК з вихідних техногенних розчинів йодиду цезію розведенням або концентруванням готували робочі розчини з густиною $1,42 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$, що відповідає концентрації йодиду цезію 38,5 мас. %.

Вхідний розчин термостатували при $20 \text{ }^\circ\text{C}$ і за допомогою ареометра перевіряли його густину. Для визначення концентрації використовували дані залежності густини від концентрації розчинів CsI з довідника [25].

Розведення вхідних розчинів проводили дистильованою водою. Концентрування розчину проводили упарюванням на електроплитці «Термія». Ступінь концентрування визначали за втратою маси розчину при випарюванні. Для контролю після охолодження розчину вимірювали його густину при кімнатній температурі. Охолоджений розчин фільтрували для видалення осаду, який утворюється при випарюванні (для розчинення залишків монокристалів використовують водопровідну воду).

Процес НМК проводили почерговим заморожуванням двох партій розчину по 14 бутелів у морозильній камері при температурі $-14 \text{ }^\circ\text{C}$. Заморожування проводили до досягнення ступеню кристалізації $g=0,96-0,97$, що відповідав об'єму залишку рідкої фази в межах $40\div 60$ мл (час кристалізації близько 24 год). Процес низькотемпературної кристалізації починався на

охолоджених стінках і дні бутеля. Домішки концентрувались у маточному розчині, який відтіснявся углиб бутеля і вгору.

Після заморожування бутлі виймали з морозильної камері, зливали маточний розчин, а заморожений злиток розморожували.

Маточні розчини усереднювали, відбирали пробу об'ємом 120 мл і віддавали на аналіз.

Розморожені розчини з усіх бутлів усереднювали, відбирали з них проби 100-120 мл для аналізу на вміст домішок, знову розливали у бутлі і спрямовували на повторну НМК. Загалом проводили до 35 циклів НМК.

Після 12, 16, 20, 30 та 35 циклів кристалізації відбирали по 3 л розчину йодиду цезію, для одержання приблизно 1,6 кг чистої солі і проведення вирощування монокристалів CsI(Tl). Відібрані розчини упарювали при 85-90 °С до стану кристалічної «каші» (кристалічна маса з невеликою кількістю маточного розчину) і охолоджували до кімнатної температури. Маточні розчини зливали, а сіль висушували на повітрі спочатку між листами фільтрувального паперу, а потім у сушильній шафі 8 год при температурі 80 °С і 24 год при температурі 160 °С.

2.2 Одержання йодиду натрію особливої чистоти з техногенного розчину

Роботи проводили на дослідно-промисловому обладнанні: технологічній дільниці одержання йодиду натрію особливої чистоти для монокристалів.

У якості вхідної сировини використовували розчини залишків йодиду натрію з концентрацією йодиду натрію 24,5 мас.% (густина 1,226 кг/м³).

Для глибокої очистки від домішок важких та лужноземельних металів і сульфатів вхідні розчини йодиду натрію обробляли послідовно гідроксидом барію для видалення домішок важких металів і сульфатів та карбонатом натрію для видалення залишків барію та домішок лужноземельних металів, додавали йодидну кислоту, одержану за методом, описаним в [28], для руйнування залишку карбонатів і піддавали тонкому механічному очищенню.

Для очищення відбирали порцію вхідного розчину йодиду натрію

об'ємом 200 л і завантажували його в реактор.

Вміст реактора нагрівали до температури 60 °С. На вагах зважували 0,56 кг гідроксиду барію і засипали його у розчин. Через 4 год зважували 0,1 кг карбонату натрію і також додавали його до розчину в реакторі. Розчин витримували ще 4 год.

Тонке механічне очищення від механічних домішок проводили відфільтровуванням розчину через фільтр, заправлений пряденим пропіленовим картриджем EF-P1. Очищений від механічних домішок розчин спрямовували в основну технологічну схему одержання йодиду натрію на кристалізаційне очищення: дві кристалізації до кімнатної температури з утворенням $\text{NaI} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ і одну гарячу кристалізацію при температурі 70 °С з утворенням безводного вологого NaI .

Сіль сушили і спрямовували на вирощування монокристалів, яке проводили на стандартному ростовому обладнанні (ростові установки «Рост»).

2.3 Вирощування монокристалів йодиду цезію

Для порівняння якості сировини, одержаної після очищення техногенних розчинів, були проведені вирощування дослідних зразків монокристалів CsI(Tl) з відповідних партій.

Вирощування монокристалів проводили методом вертикальної спрямованої кристалізації Бріджмена-Стокбаргера.

Для вирощування монокристалів використовували кварцові ампули з вуглецевим напиленням діаметром 25 мм з товщиною стінки 1,5 мм і висотою 500 мм.

Для вирощування монокристалів на аналітичних вагах зважений йодид цезію і засипали у кварцову ампулу з вуглецевим покриттям через скляну воронку. Далі на аналітичних вагах зважували 0,6 г йодиду талію і засипали його в пробірку з пірексу.

Ампулу через тригорлий перехідник приєднували до вакуумного насосу. До одного з виходів перехідника під'єднували пробірку з активатором,

закривали затискач і вакуумували систему до 1,6 Па. Потім нагрівали піч з поступовим підйомом температури до 400 °С. Через 3 год температуру печі підвищували до 670 °С, плавили сіть, закривали затискач, вимикали вакуумний насос і витримували розплав 15 год.

Далі вмикали вакуумний насос, знімали затискач з трубки, що веде до пробірки з активатором і вакуумували пробірку з активатором до 1,6 Па. Перетискали шланг, що веде до вакуумного насосу, затискачем і обережно пересипали активатор із пробірки через тригорлий перехідник у ростову ампулу і швидко перекидали шланг, що веде від ростової ампули до тригорлого перехідника, затискачем, вимикали вакуумний насос, ампулу від'єднували від вакуумної установки і поміщали в установку для вирощування монокристалів.

Установка для вирощування монокристалів (Рис. 2.1) є типовою і складається з двох окремих секцій.

Верхня секція (поз. 1) представляє собою трубчасту піч опору і призначена для плавлення шихти. Нижня секція (поз. 2) призначена для охолодження кристалу і являє собою алундову трубку без нагрівального елемента, вміщену у кожух. Для підвищення температурного градієнту між секціями розміщена тонка перегородка (діафрагма) (поз. 3) з отвором для проходу ампули. Регулювання печі здійснюють за допомогою прецизійного регулятора температури РИФ-101. На металевій стойці на висоті 100 см над верхньою секцією закріплений протяжний механізм.

Ампулу з шихтою закріплювали на кінці дроту від протяжного механізму (поз. 4) і розташовували у верхній секції печі так, щоб її нижній кінець знаходився на 3-5 мм вище від діафрагми. Температура на діафрагмі відповідала температурі плавлення йодиду– 632°С або 660°С. Ампулу з розплавленою шихтою витримували протягом 1 год.

Потім вмикали протяжний механізм і опускали ампулу з розплавом у холодну частину установки для вирощування кристалу зі швидкістю 3,2 мм/год протягом 48 год.

Після закінчення протяжки ростову установку охолоджували до кімнатної температури зі швидкістю 10 °С/год. Ампулу від'єднували від протяжного механізму, виймали з ростової установки, і, обережно розбивали для вилучення монокристалу.

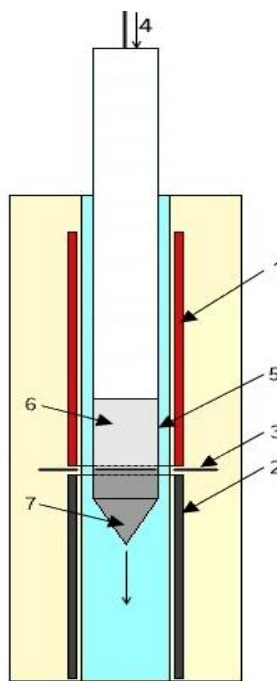


Рисунок 2.1 – схема установки для вирощування монокристалів: 1 – верхня секція, 2 – нижня секція, 3 – діафрагма, 4 – протяжний механізм, 5 – ростова ампула, 6 – розплав, 7 – монокристал

З вирощеної булі вирізали дослідні зразки діаметром 15 мм і довжиною 30 мм, які далі передавали на дослідження сцинтиляційних параметрів.

2.4 Методи аналітичного контролю вмісту домішок

Аналітичний контроль домішок проводили таким чином.

Pb і Cu у йодиді цезію визначали методом диференційно-імпульсної анодної вольтамперометрії після попередньої обробки зразків концентрованою нітратною кислотою. Вольтамметричні вимірювання проводились на приладі 797 VA Computrace (Metrohm, Швейцарія) з використанням підвішеного

ртутного капаючого електроду у якості робочого. У якості підтримуючого електроліту використовували розчин етилендіамінтетраацетату натрію (Na-EDTA) у ацетатному буфері з рН=5,5. Піки, що відповідали талію і міді, були зареєстровані при значеннях ЕРС -0,45 В і -0,23 В (відносно електроду порівняння Ag/AgCl, 3 М КСl), відповідно.

Для визначення натрію, калію та рубідію використовували метод атомно-абсорбційної спектрометрії (полум'яний варіант). Вимірювання проводили з використанням атомно-абсорбційного спектрометра іСЕ 3500 (Thermo Fisher) в емісійному режимі. У якості джерела збудження використовували полум'я газової суміші «ацетилен-повітря». Нижня межа визначення натрію і калію складала $2 \cdot 10^{-5}$ мас. %, а для рубідію – $5 \cdot 10^{-6}$ мас. %. Значення відносних стандартних відхилень S_r для інтервалу концентрацій домішок від $2 \cdot 10^{-5}$ до $2 \cdot 10^{-1}$ мас. % знаходились в межах 0,01 – 0,15.

Вміст сульфатів оцінювався методом турбідиметричного визначення з використанням реакції утворення сульфату барію. Склад розчину (вода, розчин аскорбінової кислоти з концентрацією 10 мас. %, осаджувач: розчин хлориду барію з концентрацією 5 мас. %, діетиленгліколь, етанол у співвідношенні 1:3:3 за об'ємом) і використані температурні режими забезпечують утворення стабільної суспензії з необхідним ступенем дисперсності. Нижня межа визначення дорівнювала $5 \cdot 10^{-4}$ мас. %. Похибка визначення не перевищувала 9 %.

2.5 Визначення основних сцинтиляційних параметрів одержаних кристалів

Відносний світловий вихід, \bar{L} , розраховували за формулою:

$$\bar{L} = \frac{L_0}{L_{et}} \times 100\%, \quad (2.1)$$

де L_0 – значення амплітуди максимуму спектра сцинтилятора, який досліджують, а L_{et} – значення амплітуди максимуму спектра еталонного сцинтилятора CsI(Tl), атестованого належним чином.

Енергетичне розділення, R , розраховували за формулою:

$$R = \Delta V / V_m \times 100\%, \quad (2.2)$$

де ΔV – повна ширина кривої на рівні половини висоти максимуму (FWHM),
 V_m – номер каналу, що відповідає максимуму піку повного поглинання.

Для дослідження світлового виходу у якості джерела іонізуючого випромінювання використовували ^{137}Cs (662 кеВ). Амплітуди імпульсів монокристалів записували при кімнатній температурі згідно із стандартною методикою, описаною авторами роботи [29], принципову схему установки зображено на рис. 2.2.

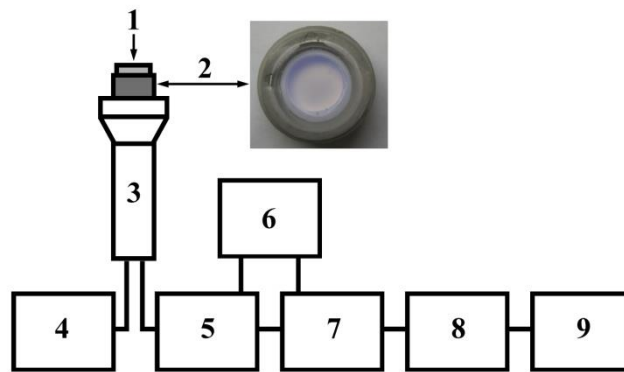


Рисунок 2.2 – Схема установки спектрометра: 1 – джерело γ -квантів (^{137}Cs або ^{241}Am), 2 – детектор, 3 – ФЕП «Hamamatsu» R1307, 4 – блок високої напруги БНВ3-30-01, 5 – зарядно-чутливий перепідсилювач РУ-1, 6 – блок живлення низької напруги БНН-08Ф, 7 – лінійний підсилювач БУИ-3К, 8 – амплітудний багатоканальний аналізатор АМА-03-Ф, 9 – комп’ютер

Перед дослідженням детектор та ФЕП витримували у темряві протягом години. Оптичний контакт між детектором і ФЕП забезпечували за допомогою вазелінового масла. Під дією світла з фотокатоду ФЕП вибиваються фотоелектрони. Збір і наступне підсилення сигналу у діодній системі ФЕП призводить до утворення на аноді ФЕП заряду, що в m раз перевищує сумарний заряд зібраних фотоелектронів. За величиною заряду обчислювали величину світлового виходу. Величину світлового виходу визначали на основі

амплітудних спектрів, які одержували шляхом накопичення сигналів від багатьох елементарних актів вимірювань ($\geq 3 \cdot 10^3$) у пам'яті реєструючого пристрою.

Значення світлового виходу і енергетичного розділення сцинтиляторів знаходили із амплітудних спектрів згідно з міжнародним стандартом [30]. Для визначення відносного світлового виходу порівнювали амплітудні спектри досліджуваного кристалу та стандартного зразка CsI(Tl) (еталон), збуджені іонізуючим випромінюванням одного виду і енергії. Розміри еталону і досліджуваного детектора були приблизно однаковими. Еталон був атестований у встановленому порядку по світловому виходу (світловий вихід 43000 фотонів \cdot МеВ $^{-1}$, енергетичне розділення $5,9$ %). Значення відносного світлового виходу та енергетичного розділення розраховували за формулами (2.1) та (2.2). Інструментальна похибка визначення світлового виходу та енергетичного розділення не перевищувала 5% .

2.6 Опис параметрів очищення, застосованих у роботі

Елементарний акт розділення основної речовини і домішок описується за допомогою роздільного елемента (РЕ), схема якого представлена на рис. 2.3.

Принцип роботи таких роздільних елементів полягає у тому, що на вхід його подається речовина (звичайно розчин), яка потребує очистки. На виході з елемента утворюються 2 фракції: одна з них (продукт очистки) містить меншу концентрацію домішки у порівнянні з вихідною речовиною, а інша – маточний розчин (осад) – збагачена домішкою відносно вихідного розчину.

Роботу роздільного елемента характеризують за допомогою коефіцієнтів очистки. Термодинамічний коефіцієнт очистки (α) являє собою відношення концентрації домішки у продукті (y_i) після стадії « i » до концентрації цієї ж домішки у маточному розчині (x_i), що виходить зі стадії « i », а саме:

$$\alpha = y_i/x_i. \quad (2.3)$$

Іншим параметром очистки є ефективний коефіцієнт очистки β , що показує, у скільки разів збільшився вміст домішки за рахунок проведення стадії очистки « i »:

$$\beta = y_i/y_{i-1}. \quad (2.4)$$

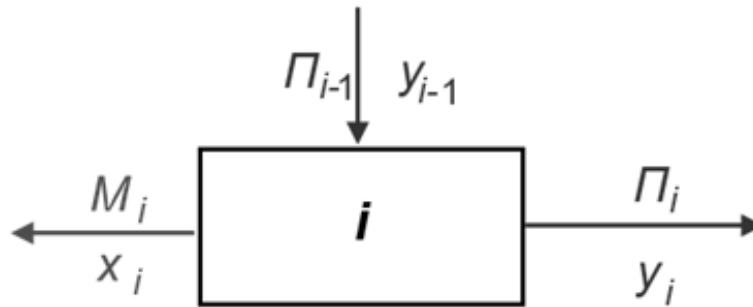


Рисунок 2.3 – Схема роздільного елементу (i): Π_{i-1} – продукт (кристали), що потрапляють у роздільний елемент зі стадії очистки « $i-1$ », Π_i – продукт (кристали), що виходить з роздільного елементу після стадії очистки « i », M_i – маточний розчин (або осад), що виходить з роздільного елементу після стадії очистки « i », y_{i-1} – концентрація домішки в Π_{i-1} , y_i – концентрація домішки в Π_i , x_i – концентрація домішки в M_i

У процесах очищення концентрація більшості домішок послідовно зменшується, для таких процесів $\alpha < 1$, $\beta < 1$. Якщо ж значення коефіцієнтів є більшими від одиниці, це вказує на забруднення домішкою на даній стадії обробки речовини.

РОЗДІЛ 3
ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ОЧИЩЕННЯ ТЕХНОГЕННОГО
РОЗЧИНУ CsI МЕТОДОМ БАГАТОРАЗОВОЇ
НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНОЇ МІШАНОЇ КРИСТАЛІЗАЦІЇ.
ВИДАЛЕННЯ ДОМІШОК ВАЖКИХ МЕТАЛІВ

Автори монографії [31] наводять координати ВСЕ CsI-H₂O: концентрація CsI 27,5 мас.%, температура -4 °С, і з точки зору температури евтектики вона є одним з найзручніших об'єктів для дослідження НСК [20]. Свої фундаментальні дослідження вони проводили при -15 °С у баку з антифризом при обертанні контейнера з розчином.

В даній роботі низькотемпературна кристалізація здійснювалась за схемою, адаптованою до промислового застосування, – без перемішування розчину з охолодженням їх у морозильній камері.

Оскільки мінімальна робоча температура морозильної камери «ВЕКО HSA 40520» складає -19 °С, це дозволило дослідити температури в робочій камері на ефективність очищення розчинів йодиду цезію від домішок.

3.1 Дослідження процесу очищення водно-сольової евтектики CsI-H₂O, одержаної з техногенних відходів, методом НСК при температурі морозильної камери -19 °С

Робочий розчин готували з маточного розчину після першої масової кристалізації, одержаного при стандартній переробці відходів йодиду цезію. Вміст ізоморфних домішок у такому розчині становив (мас. %): натрій – 3,10, калій – 0,033, рубідій – 0,0016. НСК проводили в бутлях об'ємом 2 л. Потрібний ступінь кристалізації ($g=0,97$) досягався через 24 год.

Аналіз зразків продукту на вміст домішок проводили не для кожної кристалізації виходячи з того, що через n кристалізацій концентрація домішки знижується у β^n разів. Одержані дані зведено в табл. 3.1.

Таблиця 3.1 – Вміст домішок у йодиді цезію (мас. %) при проведенні НМК ВСЕ CsI-H₂O, одержаної з маточного розчину першої масової кристалізації, температура морозильної камери -19 °С, об'єм бутля – 2 л

$N_{кр}$	c_{Na}	c_K	c_{Rb}
0	3,10	0,033	0,00077
1	2,70	0,030	0,00071
3	2,30	0,025	0,00057
5	2,10	0,021	0,00047
7	1,80	0,017	0,00029
10	1,00	0,009	0,00021
13	0,63	0,004	0,00010

З наведених даних можна бачити, що протягом 13 циклів НМК вміст домішки натрію знижується у 5 разів, а калію і рубідію – у 8 разів. Це пояснюється тим, що маточний розчин після першої масової кристалізації містить 3,1 мас.% натрію, або приблизно 20 мас. % NaI (молярна частка у суміші NaI:CsI – 0,3). Таким чином, маточний розчин після першої масової кристалізації практично є сумішшю двох солей у порівняних кількостях і для тонкої очистки навряд чи може бути використаний.

Проведемо оцінку значень β для описаного процесу, виходячи з відомого рівняння:

$$c_{i,n} = c_{i,0} \cdot \beta^{N_{кр}}, \quad (3.1)$$

або

$$-\lg c_{i,n} = -\lg c_{i,0} + N_{кр} \cdot (-\lg \beta). \quad (3.2)$$

Відповідні залежності для концентрації домішок, розподіл яких був досліджений в роботі, наведено на рис. 3.1. Вони можуть бути апроксимовані наступними рівняннями:

$$-\lg c_{Na,n} = -0,52(\pm 0,04) + 0,051(\pm 0,005) \cdot N_{кр}, \quad (3.3)$$

$$-\lg c_{K,n} = 1,41(\pm 0,05) + 0,067(\pm 0,008) \cdot N_{кр}, \quad (3.4)$$

$$-\lg c_{Rb,n} = 3,06(\pm 0,34) + 0,067(\pm 0,005) \cdot N_{кр}. \quad (3.5)$$

Значення кутових коефіцієнтів цих залежностей є від'ємними десятковими логарифмами ефективного коефіцієнту очистки. З них можна оцінити значення β можна оцінити як 0,89 для домішки натрію і 0,87 для домішок калію та рубідію. Отже, значення β при температурі морозильної камери $-19\text{ }^\circ\text{C}$ дуже близькі до 1, що свідчить про те, що значне зниження температури в робочій камері робить процес очистки малоефективним. При цьому, як і в роботі [19], ефективні коефіцієнти очистки для іонів з різними радіусами є практично однаковими.

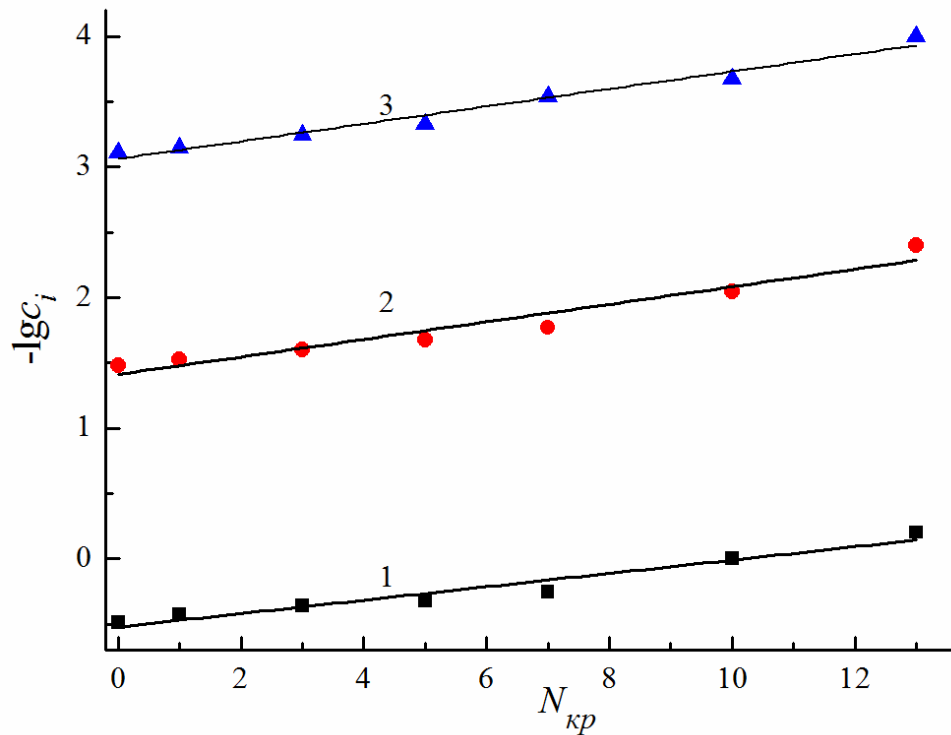


Рисунок 3.1 – Залежність від'ємного логарифму концентрації ($-\lg c_i$, мас.%) від числа циклів НСК при температурі морозильної камери $-19\text{ }^\circ\text{C}$ для домішок натрію (1, $i=Na$), калію (2, $i=K$) та рубідію (3, $i=Rb$)

Зважаючи на викладене вище, практичне використання процесу НСК ВСЕ «йодид цезію – вода» з проведенням процесу при температурі морозильної камери $-19\text{ }^\circ\text{C}$ без перемішування є недоцільним. Також зниження ефективності очистки у описаному експерименті може бути обумовлене і

високим вмістом домішки натрію, внаслідок чого рідкий залишок може представляти собою розчин йодиду натрію.

3.2 Дослідження процесу низькотемпературної кристалізації розчину техногенних відходів виробництва монокристалів з концентрацією CsI 38-40 мас.% при температурі морозильної камери $-12\div-14$ °C

З метою дослідження впливу температури в морозильній камері на ефективність очистки йодиду цезію від ізоморфних домішок в межах даної роботи був досліджений процес НСК ВСЕ «йодид цезію - вода». З огляду на викладене у попередньому розділі для проведення наступного експерименту ми використали йодид цезію, одержаний при переробці відходів монокристалів у виробництві ТОВ «Амкріс», з відносно низьким вмістом домішки натрію 0,32 мас.%. З 23 кг йодиду цезію було виготовлено 42 л розчину з концентрацією 38 мас.% (густина при 20 °C - $1,4$ г·см⁻³). Розчин розливали у 28 бутлів об'ємом 1,5 л і розділяли на 2 партії для того, щоб забезпечити безперервність процесу заморожування (коли першу партію вивантажували з морозильної камери на розморожування, другу ставили на заморожування). Для кожної з партій було проведено 12 циклів НМК.

Кожен цикл полягав у послідовній кристалізації йодиду цезію, а потім ВСЕ «йодид цезію – вода» до $g\approx 97$ %. Рідкий залишок зливали, а заморожений залишок розтоплювали і піддавали наступній НМК.

Аналіз вмісту домішок, як і у дослідженні, описаному у попередньому розділі, також проводився не для кожного циклу НМК. В результаті БНМК після 12 циклів було отримано 25,5 л розчину йодиду цезію, густина якого становила $1,47$ г·см⁻³ при 20 °C, що відповідає концентрації CsI – 42 мас. %. Окрім того, у процесі БНМК було одержано близько 15 л маточних розчинів, концентрація натрію в яких складала приблизно 0,5 мас. %.

Результати дослідження розподілу домішок при проведенні БНМК наведені в табл. 3.2, а відповідні значення ефективних коефіцієнтів очистки для кожного циклу – в табл. 3.3.

Розглянемо особливості розподілу домішки Na^+ , яка є основною у відходах виробництва монокристалів CsI . Ця домішка міститься у відходах у значній кількості (перерахунок, зроблений для вихідного розчину в табл. 3.2 дає концентрацію NaI близько 2,1 мас. %), тому що NaI вноситься, як активуюча добавка у розплави для вирощування обох типів активованих кристалів на основі йодиду цезію (як $\text{CsI}:\text{Na}$, так і $\text{CsI}:\text{Tl}$).

Таблиця 3.2 – Концентрація домішок (мас. %) у йодиді цезію після проведення багаторазової низькотемпературної мішаної кристалізації при $g=0,966$ (очищений розчин, у перерахунку на сухий CsI)

$N_{кр}$	c_{Na}	c_K	c_{Rb}	c_{Cu}	c_{Tl}
0	$3,2 \cdot 10^{-1}$	$4,5 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-5}$	$3,7 \cdot 10^{-4}$
1	$2,0 \cdot 10^{-1}$	$3,3 \cdot 10^{-3}$	$9,0 \cdot 10^{-5}$	$3,0 \cdot 10^{-5}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$
3	$9,0 \cdot 10^{-2}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$4,3 \cdot 10^{-4}$
5	$2,4 \cdot 10^{-2}$	$4,4 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$4,6 \cdot 10^{-4}$
12	$3,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$	$3,0 \cdot 10^{-5}$	$4,7 \cdot 10^{-4}$
ТУ У	-	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-5}$

Таблиця 3.3 – Ефективні коефіцієнти очистки йодиду цезію від домішок після проведення багаторазової низькотемпературної мішаної кристалізації при $g=0,966$

$N_{кр}$	β_{Na}	β_K	β_{Rb}	β_{Cu}	β_{Tl}
1	0,63	0,73	0,64	1	0,59
3	0,67	0,74	0,75	0,82	1
5	0,52	0,49	0,77	1	1,1
12	0,56	0,88	0,86	0,94	1

Для наочності залежності від'ємного логарифму концентрації домішок від числа циклів НМК наведені на рис. 3.2.

Залежність $-\lg c_{Na} = f(N_{кр})$ може бути умовно розбита на дві ділянки – до третьої кристалізації включно (умовно – розчин з високою концентрацією

натрію), рис. 3.2, 1а, і від третьої кристалізації до кінця, рис. 3.2, 1б. З цієї залежності видно, що при проведенні перших циклів НМК концентрація натрію у продукті змінюється в меншій мірі, ніж у наступних циклах, що є особливістю НМК техногенних розчинів йодиду цезію при великих концентраціях домішки натрію.

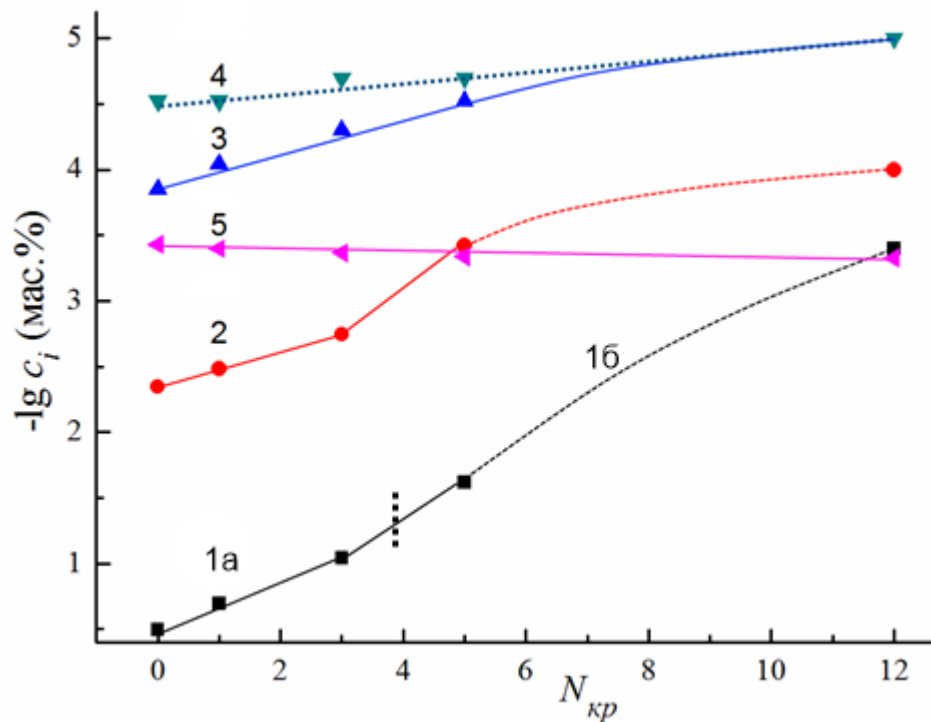


Рисунок 3.2 – Залежність концентрації домішки i ($-\lg c_i$, мас. %) в CsI від числа циклів НМК ($N_{кр}$) 38 % розчину йодиду цезію – продукту першої масової кристалізації: 1 - Na (1а – розчин з високою концентрацією натрію, 1б – розчин з низькою концентрацією натрію), 2 - K, 3 - Rb, 4 – Cs, 5 - Tl

Відрізок, що відповідає початковій ділянці залежності концентрації натрію від числа циклів НМК (розчин з високою концентрацією натрію, $N_{кр} \leq 3$) може бути апроксимований наступним рівнянням:

$$-\lg c_{Na} = 0,50(\pm 0,02) + 0,182(\pm 0,001) \cdot N_{кр}, \quad \beta = 0,66. \quad (3.6)$$

Після третьої кристалізації коли вміст натрію у солі знижується до рівня нижче 1 мас.%, процес очищення від домішки калію стає більш інтенсивним, що видно з точок, які відповідають 3 і 5 циклам НМК.

При проведенні перших трьох кристалізацій не спостерігалось упорядкованої кристалізації від стінок у середину бутля, що можна пояснити високим вмістом натрію. Це, можливо, обумовлене спонтанним виникненням центрів кристалізації у об'ємі заморожуваного розчину внаслідок відносно високої початкової концентрації домішок. Починаючи з четвертої кристалізації, спостерігали впорядковане переміщення фронту кристалізації рідкої системи – процес йшов ззовні у внутрішню частину бутля. В міру очищення від домішок скорочувався і час, необхідний для заморожування.

З даних нашої роботи [32] витікає, що від 3 до 10 кристалізацій очистка розчину йодиду цезію від домішки натрію стає більш інтенсивною, при цьому значення β стає дещо меншим: $\beta=0,47$.

Таким чином, високий вміст натрію у розчинах залишків виробництва монокристалів на основі йодиду цезію перешкоджає ефективному очищенню йодиду цезію від домішки калію.

Перейдемо до результатів, що стосуються розподілу домішки калію у процесі НМК водного розчину відходів виробництва CsI (табл. 3.2). Калій є небажаною домішкою у йодиді цезію, що використовується для вирощування сцинтиляційних монокристалів, оскільки природний калій містить ізотоп ^{40}K (0,0117 %, β -випромінювач, період напіврозпаду $1,18 \cdot 10^9$ років), що спричиняє значний власний фон сцинтилятора (у 1 г природного калію щосекунди розпадається 32 ядра ^{40}K [33]).

Залежність концентрації калію у продукті від числа циклів НМК наведена на рис. 3.2, крива 2. Подібно до розподілу домішки натрію, у цьому випадку також спостерігаються дві ділянки. Перша з них відповідає розчину з високим ступенем забруднення натрієм, друга – розчину зі зниженим вмістом натрію.

Обробка першої ділянки для залежності 2 (2а, $N_{\text{кр}} \leq 3$) дає таке рівняння:

$$-\lg c_K = 2,35(\pm 0,01) + 0,133(\pm 0,001) \cdot N_{\text{кр}}, \quad \beta = 0,74. \quad (3.7)$$

Можна зробити висновок, що при великих концентраціях домішки натрію процес витіснення калію з йодиду цезію при НМК відбувається досить повільно.

Згідно з даними, одержаними в нашій роботі [32], після третьої кристалізації очищення йодиду цезію від калію стає більш ефективним, при цьому значення β знижується до значення 0,53. Однак після п'ятого циклу НМК ефективність очистки дещо сповільнюється, і після 12 циклу НМК концентрація калію у продукті стає рівною $1 \cdot 10^{-4}$ мас. %, що вдвічі менше від вимог, викладених в ТУ У 24.13.31331736–002–2004 для йодиду цезію «ос.ч. (м)» марки 2. Оскільки в роботі [32] було показано, що від 3 до 10 циклу НМК залежність логарифму концентрації калію від числа циклів НМК є практично лінійною, після зниження концентрації К до рівня 10^{-4} мас. % спостерігається зростання ефективного коефіцієнту очищення. Автори робіт [34, 35] пояснили подібне зниження ефективності очищення тим, що у випадку, коли концентрація домішки стає порівняною з числом дефектів, що утворюються при кристалізації у кристалах основної речовини внаслідок нерівноважності процесу, то відбувається захоплення домішки дефектами і концентрація домішки у продукті збільшується. Це дає змогу припустити, що граничною межею очистки йодиду цезію від калію методом НМК є концентрація цієї домішки в межах $(1-5) \cdot 10^{-5}$ мас. %. Очевидно, видалення домішки калію істотно ускладнюється внаслідок наявності домішки талію (ТІ), яка накопичується у продукті. Калій (КІ) може входити у продукт, утворюючи тверді розчини заміщення з йодидом талію, чому сприяє близькість кристалохімічний радіусів K^+ (0,133 нм) і Tl^+ (0,136 нм).

Домішка рубідію також є небажаною у йодиді цезію, що використовується для вирощування сцинтиляційних монокристалів, оскільки він містить 28,75 % ізотопу ^{87}Rb (β -випромінювач, період напіврозпаду $4,8 \cdot 10^{10}$ років) [36], який підвищує власний фон у сцинтиляторі, хоча і значно меншою мірою, ніж калій. Очистка CsI від рубідію є більш складною, оскільки іонні радіуси рубідію і

цезію досить близькі – 0,152 і 0,167 нм, відповідно [37], тому він є більш ізоморфним до цезію, ніж калій (0,138 нм) або натрій (0,102 нм).

Дані, необхідні для встановлення закономірностей розподілу рубідію при НМК розчинів відходів виробництва монокристалів йодиду цезію, наведені в табл. 3.2, а залежність концентрації рубідію у продукті НМК від кількості кристалізацій – на рис. 3.2, залежність 3.

На відміну від розподілу домішок калію і натрію, відповідна залежність концентрації рубідію у продукті від числа циклів НМК є односекційною і практично лінійною, вона може бути апроксимована наступним рівнянням:

$$-\lg c_{Rb} = 3,89(\pm 0,03) + 0,131(\pm 0,01) \cdot N_{кр}, \beta = 0,74. \quad (3.8)$$

З ходу залежності видно, що високі концентрації домішки Na^+ практично не впливають на ефективність процесу очищення йодиду цезію від рубідію. Взагалі, ефективний коефіцієнт очищення йодиду цезію від домішки рубідію є ще ближчим до одиниці, ніж для натрію або калію, і видалення цієї домішки представляє собою ще більші труднощі. Після 12 циклів НМК концентрація рубідію досягає рівня $5 \cdot 10^{-6}$ мас. % (рис. 3.2, залежність 3), що вдвічі менше від вимог ТУ У 24.13.31331736–002–2004 для йодиду цезію «ос.ч. (м)» марки 2. Слід відзначити, що в останніх циклах НМК ефективність очищення дещо знижується, що за аналогією з розподілом домішки калію може бути пояснене наближенням кількості домішок у розчині до числа дефектів у кристалах основної речовини, що утворюються у процесі НМК [34, 35]. Можна зробити висновок, що проведення НМК дає можливість одержати низькофонову сировину з вмістом домішок, які обумовлюють фон, вдвічі меншим, ніж це вимагають технічні умови для сировини особливої чистоти.

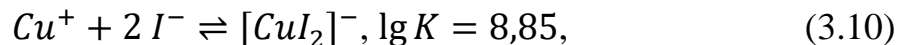
Шкідливість домішки міді (I) у йодиді цезію обумовлена тим, що її присутність суттєво впливає на люмінесцентні властивості монокристалів на основі CsI. Автори [38] встановили, що введення йодиду міді навіть у кількості $5 \cdot 10^{-6}$ мас. % веде до утворення складних центрів, неоднорідно розподілених у кристалі внаслідок значної неізоморфності цієї системи.

У спектрі люмінесценції CsI з вмістом $1 \cdot 10^{-6}$ мас. % Cu^I присутня смуга з максимумом при 390 нм. При збільшенні концентрації Cu^+ до $2 \cdot 10^{-4}$ мас. % положення максимуму зміщується до 620 нм. В спектрах збудження також спостерігається аналогічний зсув від 238 до 290 нм. При вмісті міді більше, ніж $2 \cdot 10^{-5}$ мас. %, світловий вихід монокристалів $CsI:Tl$ знижується на 30 %. На думку авторів [38] наявність домішки Cu у монокристалах неактивованого CsI спричиняє появу жовто-зеленого світіння.

Відносно поведінки сполук одновалентного міді у водних розчинах йодидів слід відзначити наступне. CuI відноситься до сполук, практично нерозчинних у воді, його добуток розчинності згідно з наступним рівнянням реакції:



дорівнює $1,27 \cdot 10^{-12}$ моль²·л⁻² ($pK_s=11,96$) [39]. CuI розчиняється у надлишку йодиду лужного металу, утворюючи комплексні сполуки міді (I)



здатні до утворення димерів навіть у розведених розчинах. Ця тенденція притаманна не тільки розчинам йодиду цезію, а і розчинам інших галогенідів ЛМ [40, 41].

Отже, в процесах очищення йодиду цезію методом НМК ефективний коефіцієнт очищення від міді повинен бути близьким до одиниці внаслідок слабкої розчинності CuI у воді. Експериментальні дані з розподілу домішки міді в процесі НСК наведені в табл. 3.2, а залежність концентрації Cu у продукті від числа циклів НМК – на рис. 3.2, залежність 4. У залежності концентрації Cu від числа циклів НМК важко прослідкувати які-небудь чіткі тенденції, але можна бачити, що при низьких концентраціях Cu витіснення цієї домішки у маточний розчин при проведенні НМК не відбувається.

Проаналізуємо особливості розподілу домішки талію при НМК техногенних розчинів йодиду цезію. Хоча Tl є практично нерозчинним у воді, $K_{s,TlI}=5,54 \cdot 10^{-8}$ моль²·кг⁻² [42], талій потрапляє у розчини йодидів через те, що

іон Tl^+ утворює комплекси з надлишком йодид-іонів у розчинах, внаслідок чого може помітно розчинятись у відходах переробки йодидних монокристалів. Знаючи ступінчасті константи утворення комплексів ($\lg \beta_1=1,41$, $\lg \beta_2=1,82$, $\lg \beta_3=2,0$, $\lg \beta_4=1,60$ [43]), можна побудувати залежність концентрації талію від концентрації йодид-іонів у розчині. Така залежність (з урахуванням коефіцієнтів активності) наведена на рис. 3.3.

Вона проходить через мінімум, який знаходиться при концентрації йодид-іонів $0,15 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ (39 г йодиду цезію в 1 л), що приблизно відповідає 4 %-ному за масою розчину. На практиці ж осадження йодиду талію проводять, додаючи воду в такій кількості, щоб концентрація CsI у розчині складала близько 12 мас. %. Теоретично вміст талію в такому розчині повинен бути $\sim 3 \cdot 10^{-5}$ мас. %, насправді ж він у декілька разів вищий.

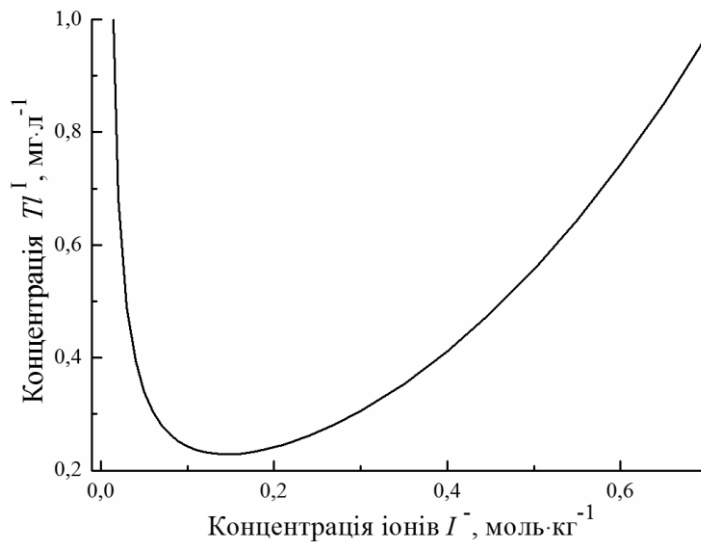


Рисунок 3.3 – Залежність концентрації талію у водних розчинах йодидів лужних металів від концентрації йодид-іонів

Потрапляння іонів Tl^+ у монокристали неактивованого CsI навіть у невеликих кількостях ($\sim 0,02$ мол. %) суттєво змінює спектр люмінесценції матеріалу [44]. При концентрації Tl^+ 0,06 мол. % кристал неактивованого CsI набуває спектральних характеристик, що притаманні сцинтилятору CsI:Tl. Вважається, що максимальна концентрація Tl^+ або Na^+ у шихті для вирощування монокристалів неактивованого йодиду цезію не повинна

перевищувати 10^{-6} мас. %. Для сировини, з якої проводиться вирощування активованих талієм монокристалів, ці вимоги значно м'якші. Оскільки іон талію є ізоморфним до іону цезію (відповідні іонні радіуси дорівнюють 0,150 нм і 0,167 нм), при кристалізації йодиду цезію з водних розчинів талій може переважно входити у закристалізовану частину, цьому ж сприяє як незначна розчинність йодиду талію у воді, так і зменшення його розчинності при зниженні температури.

Експериментальні дані, необхідні для встановлення закономірностей входження талію у кристали CsI при НМК розчинів техногенних відходів йодиду цезію, наведені в табл. 3.2. Можна бачити, що концентрація талію у техногенних розчинах йодиду цезію є досить високою, причому ізоморфність однозарядних катіонів талію і цезію разом з низькою розчинністю ТІІ у воді спричиняють поступове накопичення домішки талію у продукті.

На відміну від калію і натрію, для розподілу іонів талію на залежності логарифму концентрації від числа циклів НМК спостерігається одна ділянка (рис. 3.2, залежність 5, якщо не включати точку, що відноситься до вихідного розчину), яка може бути апроксимована наступним рівнянням:

$$-\lg c_{Tl} = 3,40(\pm 0,02) - 0,008(\pm 0,002) \cdot N_{кр}, \beta = 1,02. \quad (3.11)$$

Значення β свідчить, що при очистці розчинів техногенних відходів CsI за допомогою багатократної НМК талій не тільки не відтісняється у маточний розчин, а певною мірою накопичується у продукті очищення. Тому за допомогою кристалізаційних методів неможливо очистити розчини йодиду цезію від талію до рівня, потрібного для вирощування монокристалів неактивованого йодиду цезію. Такий продукт може бути придатний лише для вирощування монокристалів CsI:Tl.

Порівнюючи результати нашої роботи з процесами кристалізації розплавів йодиду цезію слід відзначити наступне. При спрямованій кристалізації розплаву натрій є найменш ізоморфною домішкою в ряду таких типових лужних металів, як натрій, калій та рубідій. Про це свідчать і

експериментально оцінені значення коефіцієнтів входження (k_L) відповідної домішки при кристалізації розплаву йодиду цезію. За даними роботи [45] коефіцієнт входження натрію у кристал йодиду цезію сильно залежить від концентрації домішки – в інтервалі концентрацій від 10^{-4} до 10^{-3} мас. % k_L зменшуються від значення 0,5 до значення 0,1, а починаючи з концентрації натрію 10^{-2} мас.%, значення коефіцієнту k_L наближується до 0,02. Це вказує на утворення комплексів-кластерів у твердій фазі. На утворення асоціатів домішок у кристалах галогенідів ЛМ вказувалось у роботах [46, 47]. При низькотемпературній кристалізації водних розчинів ситуація дещо інша – зі зменшенням концентрації натрію у вихідному розчині значення β для нього також зменшується завдяки істотній різниці складів розчину і твердої фази.

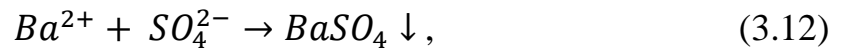
Що стосується розподілу калію у йодиді цезію при мішаній кристалізації розплаву, то у даному випадку також спостерігається концентраційна залежність – при концентрації $2 \cdot 10^{-3}$ мас.% значення k дорівнює 0,47, при концентраціях вищих від 10^{-2} мас.%, це значення зменшується до 0,27 [48]. Це також вказує на асоціацію домішки калію у твердій фазі.

Коефіцієнт входження у монокристали йодиду цезію найбільш ізоморфної домішки – рубідію – не залежить від концентрації і дорівнює 0,7 [48]. Одержане значення задовільно узгоджується з даними роботи [49], в якій було показано, що при спрямованій кристалізації йодиду цезію для рубідію $k \approx 0,59$, а при відцентровій спрямованій кристалізації значення цього параметру дорівнює 0,42. Це узгоджується з поведінкою Rb при НК водних розчинів.

Розподіл домішки сульфату.

Сульфат-іони не відносяться до ізоморфних домішок у йодиді цезію, тому їх відділення від основної речовини не представляє скільки-небудь значної проблеми. Згадана у літературному огляді технологія виробництва йодиду цезію особливої чистоти містить у собі суто хімічну стадію відділення сульфату від йодидного розчину. Для цього розчин обробляють гідроксидом

барію, який утворює нерозчинний у воді сульфат з добутком розчинності $1,1 \cdot 10^{-10}$ моль²·л⁻² ($pK_s=9,97$) [25]:



Надлишкова кількість іонів барію потім видаляється у вигляді карбонату барію (добуток розчинності – $4,0 \cdot 10^{-10}$ моль²·л⁻², $pK_s=9,40$ [25]) додаванням карбонату цезію, при цьому одночасно видаляються й інші лужноземельні та важкі метали, які теж не відносяться до ізоморфних домішок.

Основним джерелом сульфат-іонів у відходах виробництва монокристалів йодиду цезію є водопровідна вода, а також продукти піролізу олив, які можуть потрапляти у ростовий розплав (звичайно такі масла містять сульфонати у якості інгредієнтів).

Розглянемо особливості відтіснення сульфат-іонів з йодиду цезію у процесі БНМК. Відповідні експериментальні дані зведені у табл. 3.4. З таблиці видно, що інтервал точного аналітичного визначення концентрації сульфат-іону дуже обмежений, але й наведених даних цілком достатньо, щоб мати певне уявлення про перебіг згаданого процесу.

Залежність концентрації сульфат-іонів у продукті і маточних розчинах від кількості кристалізацій наведена на рис. 3.4. Дані з середньої частини залежності добре вкладаються на пряму лінію, яку можна апроксимувати наступним рівнянням:

$$-\lg c_{\text{SO}_4^{2-}} = 0,62(\pm 0,3) + 0,39(\pm 0,05) \cdot N_{\text{кр}}, \quad (3.13)$$

а значення β оцінити, як:

$$\beta = 10^{-0,39} = 0,41. \quad (3.14)$$

Значення ефективного коефіцієнту очищення йодиду цезію від сульфат-іонів відрізняється від одиниці значно більше, ніж для всіх інших домішок, тому сульфат-іон видаляється з техногенного розчину йодиду цезію значно легше.

Таблиця 3.4 – Концентрація домішки сульфат-іонів (мас. %) у йодиді цезію після проведення БНМК при $g=0,966$

$N_{кр}$	Продукт		Маточник	
	$c_{SO_4^{2-}}$	$-\lg c_{SO_4^{2-}}$	$c_{SO_4^{2-}}$	$-\lg c_{SO_4^{2-}}$
0	>0,0100	<2,00	>0,0100	<2,00
1	>0,0100	<2,00	>0,0100	<2,00
2	>0,0100	<2,00	>0,0100	<2,00
3	>0,0100	<2,00	>0,0100	<2,00
4	0,0080	2,10	>0,0100	<2,00
5	0,0020	2,70	>0,0100	<2,00
6	0,0010	3,00	>0,0100	<2,00
7	<0,0005	>3,30	>0,0100	<2,00
8	<0,0005	>3,30	>0,0100	<2,00
9	<0,0005	>3,30	0,0030	<2,52
10	<0,0005	>3,30	0,0006	3,22

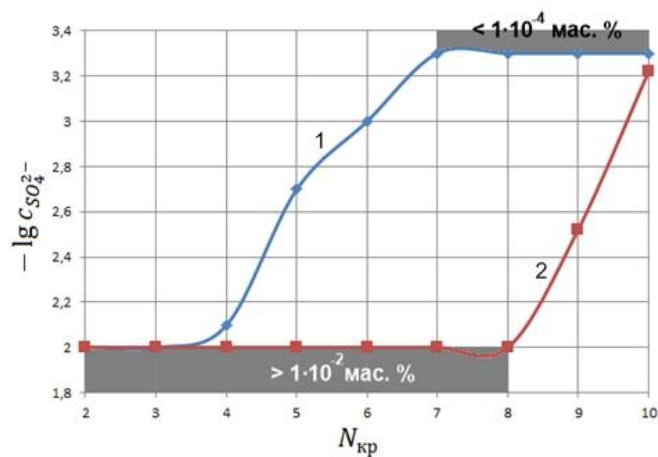


Рисунок 3.4 – Залежність концентрації сульфат-іону в очищеному продукті (1) і маточному розчині (2) від кількості кристалізацій при БНМК розчину відходів йодиду цезію. Темні ділянки відповідають інтервалам концентрацій більших і менших від меж визначення вмісту домішки

Таким чином, аналіз результатів показує, що при низькотемпературній кристалізації водних розчинів йодиду цезію домішки можна розділити на 2 групи. Одна з них, в яку входять лужні метали, характеризується значеннями β , меншими від 1, що веде до відтіснення цих домішок у маточний розчин і до очищення закристалізованої частини розчину від них. Друга група включає домішки, для яких значення $\beta \geq 1$. Тому очистка розчинів йодиду цезію від таких домішок кристалізаційними методами практично неможлива і актуальним є пошук шляхів попередньої обробки, що дають можливість селективно видалити домішки останньої групи з вихідного розчину. Це приведе до уніфікації домішок. Такий спосіб був запропонований у даній роботі і буде наведений нижче.

Для з'ясування поведінки домішок при БНМК техногенних розчинів йодиду цезію нами було проведено додатково 15 циклів БНМК – загалом 35 циклів.

Вихідні дані, що були використані для оцінки ефективних коефіцієнтів очищення на різних стадіях процесу НМК наведені в табл. 3.5. При цьому ступінь кристалізації розчину у всіх випадках складала $g=0,96-0,97$. Маркування зразків проводилось таким чином : «Продукт-метод/число циклів - рік».

Для наочності наведені в табл. 3.7 представлені у вигляді залежностей - $\lg c_x = f(n)$ на рис. 3.5.

Можна бачити, що в міру проходження НМК концентрація домішок лужних металів у йодиді цезію монотонно знижується, в той час, як для домішки талію спостерігається протилежна тенденція – він накопичується у продукті в міру зростання n . Подібні залежності для вказаних домішок описані і в більш ранній публікації авторського колективу [32]. У вказаній роботі був зроблений загальний висновок, що кристалізаційні методи є непридатними для глибокого очищення йодиду цезію від домішки талію.

Таблиця 3.5 – Концентрації ізоморфних домішок натрію (c_{Na}), калію (c_K), Рубідію (c_{Rb}) і талію (c_{Tl}), мас. % у продукті CsI, одержаному після різної кількості циклів БНМК

№ БНМК	Маркування	c_{Na}	c_K	c_{Rb}	c_{Tl}
0	Вихідний	$7,0 \cdot 10^{-1}$	$6,5 \cdot 10^{-3}$	$6,5 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$
8	CsI-НМК/08-18	$7,5 \cdot 10^{-2}$	$8,0 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$
10	CsI-НМК/10-18	$4,5 \cdot 10^{-2}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$
12	CsI-НМК/12-18	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$2,8 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$
16	CsI-НМК/16-18	$3,6 \cdot 10^{-3}$	$4,0 \cdot 10^{-5}$	$< 1 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$
18	CsI-НМК/18-18	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-5}$	$< 1 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$
20	CsI-НМК/20-18	$6,5 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-5}$	$< 1 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$
24	CsI-НМК/24-18	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-5}$	$< 1 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$
25	CsI-НМК/25-18	$9,0 \cdot 10^{-5}$	$3,0 \cdot 10^{-5}$	$< 1 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$
27	CsI-НМК/27-18	$5,1 \cdot 10^{-5}$	$3,0 \cdot 10^{-5}$	$< 1 \cdot 10^{-5}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$
30	CsI-НМК/30-18	$3,0 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$< 1 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$
35	CsI-НМК/35-18	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$< 1 \cdot 10^{-5}$	$2,1 \cdot 10^{-4}$

Що стосується поведінки інших ізоморфних домішок, то домішка найближчого аналога цезію – рубідію видалається з продукту найлегше – після 15 циклів НМК концентрація рубідію стає меншою від межі визначення аналітичними методами. Концентрації домішок натрію і калію в міру зростання кількості циклів НМК монотонно знижуються, але по досягненні значень концентрації порядку $(4 \div 5) \cdot 10^{-5}$ мас. % швидкість очищення значно знижується. Це спостереження може бути пояснене тим, що кристалізація є нерівноважним процесом, при протіканні якого у твердій фазі утворюються численні дефекти, на яких відбувається захоплення в рівній мірі як основної речовини (йодиду цезію), так і домішок (йодид натрію, йодид калію та ін.).

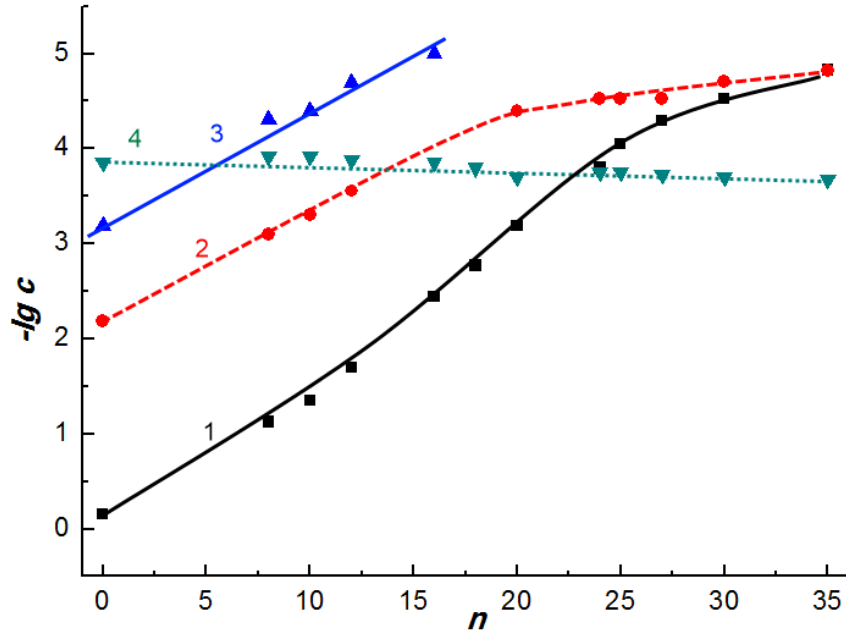


Рисунок 3.5 – Залежність від’ємного логарифму концентрації ізоморфних домішок (1 – Na, 2 – K, 3 – Rb, 4 – Tl) у кристалах продукту – йодиду цезію від від числа циклів БНМК (n)

Залежності $-\lg \beta = f(n)$ представлені на рис. 3.6.

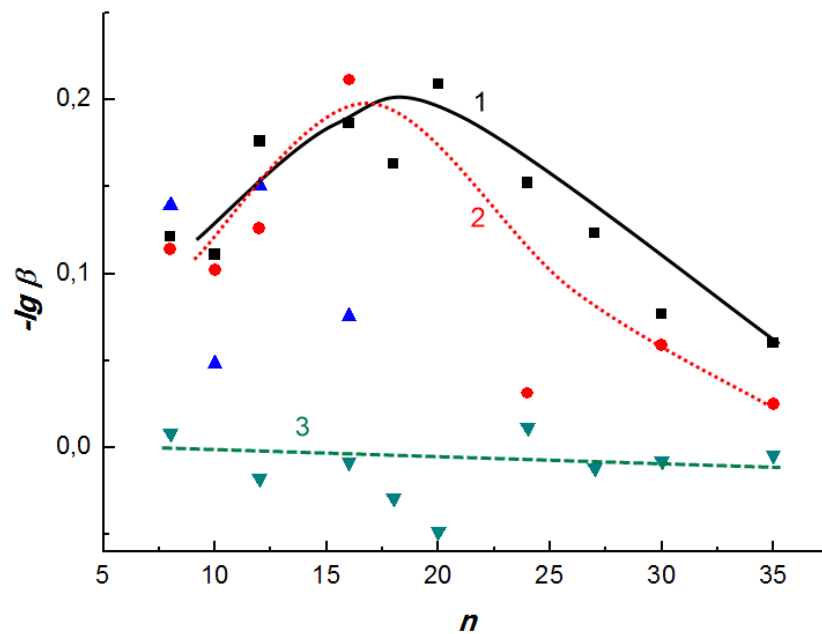


Рисунок 3.6 – Залежність від’ємного логарифму ефективного коефіцієнту очищення йодиду цезію ($-\lg \beta$) від ізоморфних домішок (1 – Na, 2 – K, 3 – Tl) у кристалах продукту – йодиду цезію від числа циклів БНМК (n)

Що стосується поведінки домішки талію, то слід відзначити, що у цьому випадку спрямованого зміщення величини β від вихідного розчину не відбувається (кутовий коефіцієнт залежності $-\lg \beta = f(n)$ є статистичним нулем) оскільки значення β близьке до одиниці.

Одержані очищені розчини внаслідок високої концентрації талію можуть бути застосовані для отримання солі йодиду цезію, придатного для вирощування лише монокристалів CsI(Tl).

Таким чином, метод НМК дозволяє одержувати йодид цезію кваліфікації, який за якістю не поступається відповідному продукту, який одержують способом масової кристалізації з вмістом домішок калію та рубідію, що значно нижчі від вимог ТУ У 24.13.31331736–002–2004: для калію вміст домішки нижчий у 13 разів, для рубідію цю оцінку провести неможливо внаслідок обмежень, властивих аналітичним методам.

З наведених результатів і залежностей можна оцінити і межу остаточного вмісту ізоморфних домішок при очищенні техногенних розчинів йодиду цезію методом БНМК. Вона приблизно дорівнює 10^{-5} мас. %.

Відомо, що з метою збільшення виходу продукту у процесах очищення маточний розчин, утворений на «n» стадії передають на більш ранні стадії очищення. За замовчуванням це стадія «n-2». Такий прийом обгрунтовано в монографії [26] і він є правомірний у випадку, коли термодинамічний коефіцієнт очищення дорівнює квадрату ефективного коефіцієнту очищення, тобто:

$$\alpha = \beta^2, \quad (3.15)$$

або

$$\lg \alpha = 2 \lg \beta. \quad (3.16)$$

Дані, необхідні для підтвердження або спростування такого переміщення маточних розчинів у технологічному процесі БНМК наведені в табл. 3.6. Відповідні дані представлені на рис. 3.7.

Таблиця 3.6 – Залежність вмісту домішки калію в кристалах йодиду цезію ($-\lg c_K (K)$) і маточному розчині $-\lg c_K (M)$, а також коефіцієнтів очищення ($\lg \alpha$, $\lg \beta$) від числа циклів НМК

№ кристалізації	$-\lg c_K (K)$	$-\lg c_K (M)$	$\lg \alpha$	$\lg \beta$
0	2,237	2,237		
1	2,347	1,569	-0,770	-0,108
2	2,456	1,432	-1,046	-0,108
3	2,721	1,699	-1,022	-0,268
4	3,009	1,699	-1,301	-0,284
5	3,301	2,000	-1,301	-0,284
6	3,553	2,252	-1,301	-0,252
7	3,745	2,523	-1,222	-0,194
8	3,824	2,854	-0,959	-0,081
9	4,097	3,347	-0,745	-0,276
10	4,301	3,481	-0,824	-0,201

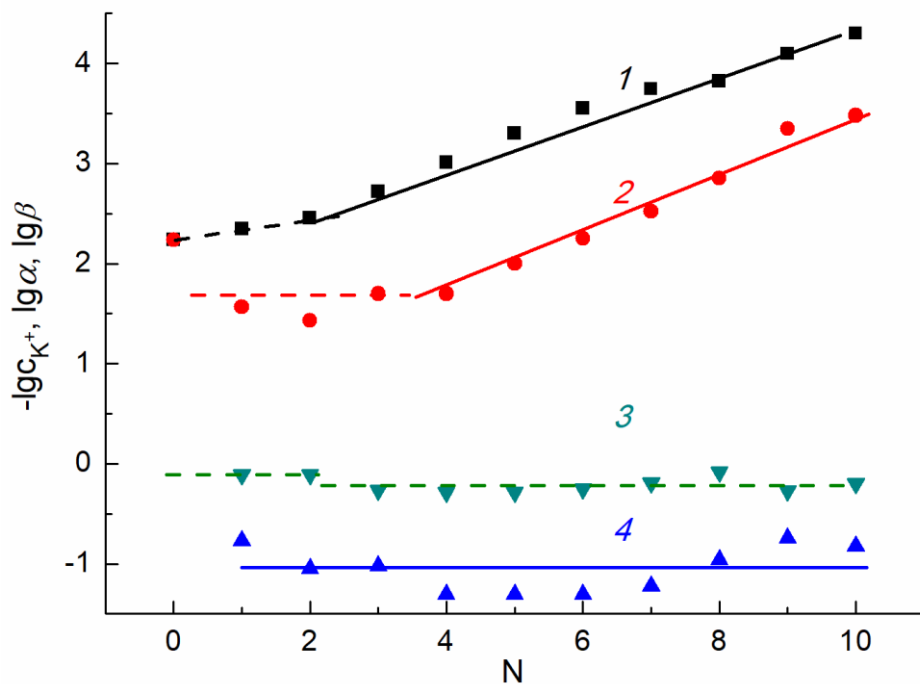


Рисунок 3.7 – Залежність вмісту домішки калію в кристалах йодиду цезію ($-\lg c_K (K)$, 1) і маточному розчині ($-\lg c_K (M)$, 2), а також логарифмів коефіцієнтів очищення $\lg \beta$ (3) і $\lg \alpha$ (4) від числа циклів НМК

Порівняння коефіцієнтів показує, що правило ідеального каскаду не виконується. Аналогічні розрахунки для домішок натрію, рубідію, а також

сульфатів ведуть до висновку, що маточний розчин з «n» кристалізації слід передавати на «n-4» кристалізацію.

3.3 Порівняння можливостей різних кристалізаційних методів очищення водних розчинів йодиду цезію

Для аналізу ефективності очищення техногенних водних розчинів CsI методами низькотемпературної спрямованої кристалізації, низькотемпературної мішаної кристалізації і масової кристалізації нами побудовано фазову діаграму системи CsI-H₂O (Рис. 3.8) у відповідності до даних [25].

Методи низькотемпературної спрямованої і мішаної кристалізації, описані в підрозділах 3.1. і 3.2., полягають у охолодженні водних розчинів йодиду цезію до температури нижче, ніж -4 °С. Для проведення низькотемпературної спрямованої кристалізації використовують розчин з масовою концентрацією CsI 27,5 %, що відповідає складу водно-сольової евтектики в системі CsI-H₂O. Для проведення НМК використовується розчин, що містить 38 мас. % CsI. Ця концентрація дещо менша від концентрації розчину йодиду цезію, насиченого при кімнатній температурі, що потрібно для запобігання випаданню кристалів йодиду цезію за рахунок коливання температури при транспортуванні техногенних розчинів. Обидва низькотемпературних варіанти застосовувались нами без перемішування розчину у обох варіантах процесів низькотемпературної кристалізації.

Переваги низькотемпературних методів кристалізаційного очищення полягають наступному:

- процес проводиться на відносно дешевому побутовому обладнанні (звичайна морозильна камера і ПЕТ посуд);
- прямий вихід продукту – 97 % після кожної стадії.

Оскільки найпростішим способом одержання твердого йодиду цезію з розчинів є упарювання з наступною масовою кристалізацією, то МК є

обов'язковою кінцевою складовою будь-якого технологічного процесу очищення йодиду цезію розчинними методами.

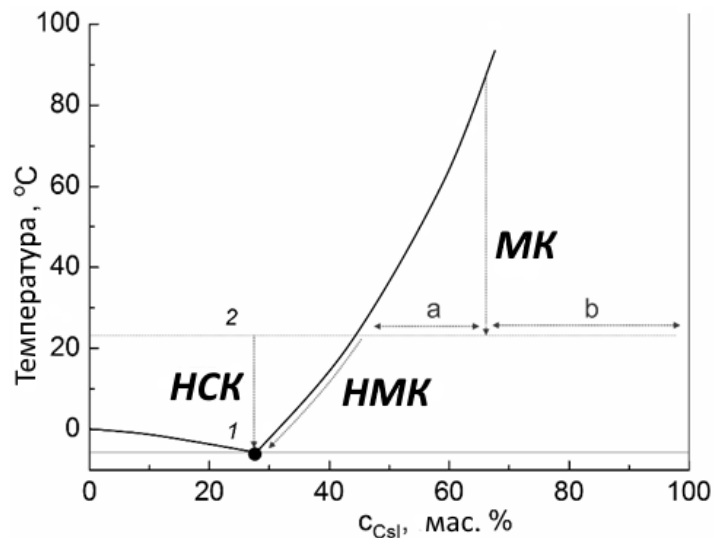
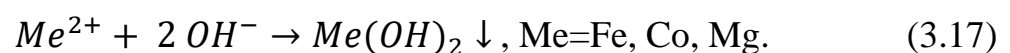


Рисунок 3.8 – Фазова діаграма системи CsI-H₂O: 1 – водно-сольова евтектика, ВСЕ ($t=-5.6\text{ }^{\circ}\text{C}$, $c_{\text{CsI}}=27,5\text{ мас. \%}$), 2 – лінія, що відповідає кімнатній температурі, МК, НСК і НМК – лінії, що відповідають перебігу масової кристалізації, низькотемпературній масовій кристалізації і низькотемпературній мішаній кристалізації, відповідно

Масова кристалізація застосовується:

- після проведення повного циклу НСК або НМК (застосовується 1 раз);
- після попередньої хімічної обробки вихідного розчину розчинів залишків вирощування монокристалів на основі йодиду цезію (застосовується тричі).

Розглянемо особливості масової кристалізації після хімічної обробки розчинів. Для видалення сульфатів і домішок важких металів і магнію до вихідного техногенного розчину йодиду цезію додають гідроксид барію:



Після цього розчин фільтрують і обробляють карбонатом цезію для осадження надлишку барію і лужноземельних металів:



Очищений розчин після фільтрування упарюють у випарному апараті з титану під зниженим тиском (0,1 атм) і температурі 75-80 °С до появи у розчині кристаликів йодиду цезію (перша масова кристалізація). Потім розчин зливають у кристалізатор і залишають охолоджуватись до кімнатної температури протягом 6-10 год. Кристали, що випали, відділяють від маточного розчину на нутч-фільтрі.

Для двох наступних циклів масової кристалізації використовують кристали, одержані на попередньому циклі, і деіонізовану воду, взяті у співвідношенні 1:1,2. Отриману суміш нагрівають до гомогенізації і залишають охолоджуватись до кімнатної температури.

Що стосується ефективності методу масової кристалізації з точки зору виходу продукту, то він може бути розрахований з використанням відрізків «*a*» і «*b*» (Рис. 3.8), які складають конноду. Знаючи, що відношення мас маточного розчину (42-43 мас. % розчин CsI) до маси кристалічної солі дорівнює «*b*:*a*», тобто, 1,73 (див. Рис. 3.8), можна розрахувати відношення кількостей йодиду цезію у розчині і твердій фазі CsI як 0,727 ($\equiv 1,73 \cdot 0,42$) до одиниці. Це означає, що 42 % йодиду цезію кожного разу залишається у розчині і, таким чином, прямий вихід очищеної солі після кожної стадії масової кристалізації не перевищує 60 %. Зрозуміло, що після *n* циклів масової кристалізації прямий вихід продукту N_{CsI} (без повернення маточних розчинів, одержаних на наступних стадіях) може бути розрахований таким чином:

$$N_{CsI} \leq 0.6^n, \quad (3.19)$$

тобто, він складає 36 % після другої кристалізації і близько 22 % після третьої (звичайно, застосовують трикратне кристалізаційне очищення). Тому для підвищення виходу продукту маточні розчини з другої та третьої кристалізації передають на попередні стадії масової кристалізації – першу та другу, відповідно, а маточний розчин першої кристалізації додають до вихідного техногенного розчину, який був попередньо очищений хімічною обробкою.

Отже, вихід кристалічного продукту CsI після багатократної масової кристалізації є дуже невеликим. Проте заслуговує на увагу аналіз ефективності даного способу очищення щодо видалення з продукту ізоморфних домішок лужних металів і талію. Необхідні для цього експериментальні дані наведені в табл. 3.7. Залежність $-\lg \beta$ від числа циклів масової кристалізації наведено на рис. 3.9.

З цього рисунка витікає, що досліджені ізоморфні домішки можуть бути поділені на дві групи залежно від знаку $-\lg \beta$: для домішки талію значення $-\lg \beta$ є від'ємним, в той час, як для домішок натрію, калію та рубідію значення $-\lg \beta$ є додатними. Це означає, що домішки лужних металів ефективно витісняються з CsI при проведенні масової кристалізації, проте талій, навпаки, накопичується у кінцевому продукті.

Ці результати якісно узгоджуються з даними, одержаними в нашій роботі [32] при проведенні НМК. Окрім того, можна бачити, що значення $-\lg \beta$ для натрію і калію в міру збільшення ступеню очищення наближаються до нуля, тобто, саме значення β наближається до одиниці, що означає зниження ефективності очищення.

Таблиця 3.7 – Концентрації ізоморфних домішок натрію (c_{Na}), калію (c_K), рубідію (c_{Rb}) і талію (c_{Tl}) у вихідному розчині CsI і продукті, одержаному після масової кристалізації

Походження зразка	c_{Na}	c_K	c_{Rb}	c_{Tl}
Розчин після хімічної обробки	1,9	$6,5 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-4}$
Продукт першої кристалізації	$7,6 \cdot 10^{-2}$	$4,8 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$3,0 \cdot 10^{-4}$
Продукт другої кристалізації	$6,0 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$< 5 \cdot 10^{-5}$	$7,5 \cdot 10^{-4}$
Продукт третьої кристалізації	$7,1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$< 5 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$

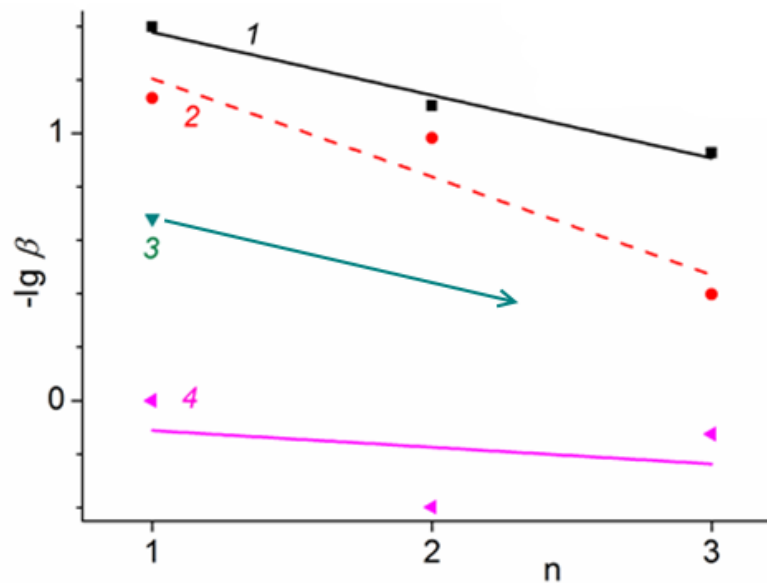


Рисунок 3.9 – Залежність від'ємного логарифму ефективного коефіцієнту очищення β ($-lg\beta$) кристалів йодиду цезію від ізоморфних домішок: 1 – Na, 2 – K, 3 – Rb, 4 – Tl від числа циклів масової кристалізації (n)

Наближення ефективних коефіцієнтів очищення до одиниці може бути пояснене тим, що в міру очищення вміст домішок наближається до концентрації дефектів у фазі, що кристалізується (практична кристалізація – процес нерівноважний). Коли ці концентрації зближується, відбувається захоплення як домішок, так і основи кристалу дефектами, яке відбувається недиференційовано [34, 35]. У тому ж випадку, коли концентрація домішки значно перевищує концентрацію дефектів у фазі, що кристалізується, коефіцієнт розподілу домішки, а отже, і ефективний коефіцієнт очищення залишаються практично постійними. Це властиво обом низькотемпературним кристалізаційним методам: НСК/бп (без перемішування) і НМК/бп внаслідок того, що швидкість охолодження в цих випадках є значно нижчою, ніж у випадку МК. Підвищення температури в морозильній камері робить кристалізаційний процес більш близьким до рівноважних умов, а, отже, веде до зменшення кількості дефектів в кристалах, що утворюються при охолодженні, а, отже і знижують імовірність захоплення кристалічними фазами сторонніх домішок.

Що стосується поведінки домішки талію, то слід відзначити, що у цьому випадку спрямованого зміщення величини β від вихідного розчину до третьої масової кристалізації не відбувається (кутовий коефіцієнт залежності $-\lg \beta = f(n)$ є статистичним нулем) оскільки значення β близьке до одиниці. Внаслідок цього існуючі технології переробки техногенних розчинів йодиду цезію [50] не забезпечують видалення талію на стадіях кристалізації солі.

Неможливість очищення водних розчинів йодиду цезію від домішки талію властива і іншим кристалізаційним методам – НСК та НМК.

Закінчуючи обговорення масової кристалізації йодиду цезію з водних розчинів, наведемо середні значення $-\lg \beta$ для досліджених ізоморфних домішок і відповідні стандартні відхилення: $1,14 \pm 0,23$ (Na), $0,83 \pm 0,40$ (K), $0,68$ (Rb, одиничний результат), $-0,17 \pm 0,2$ (Tl). Вони відповідають таким значенням β : $0,07$ (Na), $0,15$ (K), $0,21$ (Rb) і $1,48$ (Tl).

Параметри для порівняння найбільш суттєвих параметрів, властивих розглянутим кристалізаційним методам, наведені в табл. 3.8.

Таблиця 3.8 – Основні технологічні параметри кристалізаційних методів очищення водних розчинів йодиду цезію

Параметр	КР	НСК/бп	НМК/бп
Середня швидкість охолодження, °C/h	6-10	1	1
Інтервал робочих температур, °C	65-70	25-30	25-30
Втрата продукту за стадію, %	40	3-4	3-4
β_{Na}	0,07	0,90	0,47
β_K	0,15	0,88	0,60
β_{Rb}	0,21	0,87	0,61
β_{Tl}	1,48	-	1,06
Число стадій, що за ефективністю очищення відповідає 1 стадії МК / втрата продукту, %	1 / 40	10-11 / 30-44	3-4 / 9-16

Вихід продукту при застосуванні способів МК і НСК/бп є порівняними за ефективністю, однак останній метод є набагато повільнішим. Застосування

методу НМК дозволяє одержувати йодид цезію кваліфікації «ос. ч.», який за якістю не поступається відповідному продукту, одержаному способом МК, при цьому метод НМК характеризується значно більшим прямим виходом: для трикратної МК він складає 22 % в той час, як для 12-кратної НМК це значення знаходиться в межах 55-60 %. Слід додати також, що умови проведення НМК (менша швидкість процесу кристалізації внаслідок меншої різниці між температуриною кристалізації ВСЕ і температури в робочій камері) потенційно дозволяють одержувати продукт з меншим вмістом ізоморфних домішок.

Розглянемо функціональні властивості монокристалів CsI(Tl), одержаних із сировини, очищеної методами низькотемпературної кристалізації.

3.4 Вирощування монокристалів CsI(Tl) і дослідження їх функціональних властивостей

3.4.1 Дослідження люмінесцентних властивостей кристалів CsI(Tl), вирощених з очищеної сировини

Сцинтиляційні властивості монокристалів йодиду цезію, вирощених з сировини, очищеної методом НСК зіставляли з відповідними характеристиками для еталону, який представляв собою монокристал CsI(Tl), вирощений із стандартної сировини CsI «ос. ч. 17-2», за заводською технологією методом Кіропулоса.

Спектри рентгенолюмінесценції для одержаних у даній роботі сцинтиляційних монокристалів CsI(Tl) є типовими для цього матеріалу і без суттєвих відмінностей від літературних даних (див. рис. 3.10).

Спектр містить інтенсивну смугу з максимумом при 580-590 нм, інтенсивність цієї смуги є порівняною з еталоном. Спектр еталону представляє собою неелементарну смугу, викликану наявністю домішки натрію (максимум люмінесценції монокристалів CsI:Na спостерігається при 420 нм [51]), який звичайно додається у ростовий розплав при вирощуванні монокристалів CsI(Tl) за методом Кіропулоса. У випадку зразків, вирощених з сировини, одержаної методом НМК, смуга, що відповідає домішці натрію, відсутня. Це є

ще одним доказом того, що НМК є ефективним методом видалення ізоморфних домішок лужних металів з йодиду цезію. Інтегральна інтенсивність смуги зразка, одержаного після 16 циклів НМК, є трохи вищою, ніж у еталону.

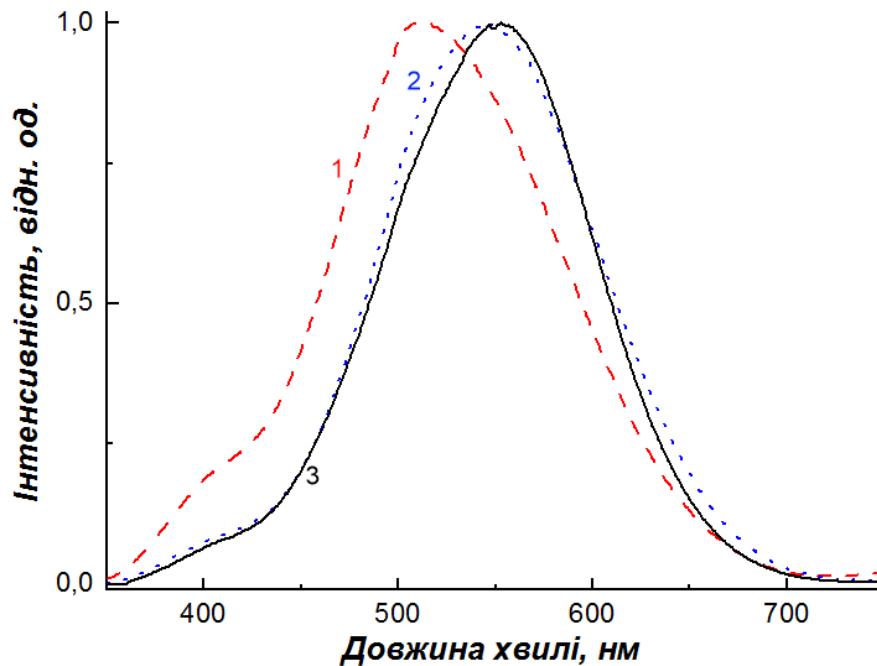


Рисунок 3.10 – Нормовані спектри рентгенолюмінесценції монокристалів CsI(Tl): еталону, вирощеного з типової стандартної сировини – CsI «ос. ч. 17-2» (1), вирощеного з сировини, одержаної після 12 (2) і 16 (3) циклів НМК

3.4.2 Дослідження світлового виходу і енергетичного розділення

На рис. 3.11 представлені амплітудні спектри монокристалів, вирощених з йодиду цезію після 12 і 16 циклів масової кристалізації.

Амплітудний спектр монокристалу, вирощеного з сировини, одержаної після 16 циклів НМК, практично співпадає із відповідною характеристикою еталону. З даного рисунку можна бачити, що 12 циклів НМК достатньо для одержання сировини, цілком придатної для вирощування монокристалів сцинтиляційних матеріалів.

Що стосується технічного світлового виходу, то для еталону і кристалів, вирощених з сировини, одержаної після 16 циклів НМК, він складає 22500 фотонів на МеВ при енергетичному розділенні 9%. Світловий вихід кристалів, одержаних з сировини після 12 циклів НМК, дещо нижчий – 19600 фотонів/МеВ, енергетичне розділення також дорівнює 9 %.

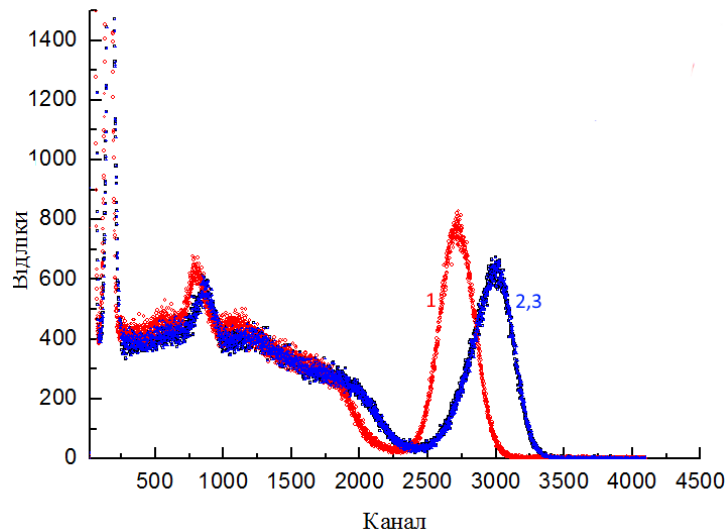


Рисунок 3.11 – Амплітудні спектри монокристалу CsI(Tl), вирощеного з сировини після 12 (1), 16 циклів НМК (2) і еталону (3)

3.4.3 Спектрально-кінетичні дослідження

Типову криву загасання сцинтиляційного імпульсу для монокристалу CsI(Tl), вирощеного з сировини, одержаної після 16 циклів НМК, наведено на рис. 3.12.

Статистична обробка початкової ділянки залежності (0÷1,5 мкс) дає можливість оцінити значення константи загасання сцинтиляційного імпульсу для кристалу, вирощеного з сировини після 16 циклів НМК, як 0,92 мкс.

Слід відзначити, що параметри швидкодії, одержані для кристалів CsI(Tl) в даній роботі, задовільно узгоджуються з загальноприйнятими даними з монографій [51, 52].

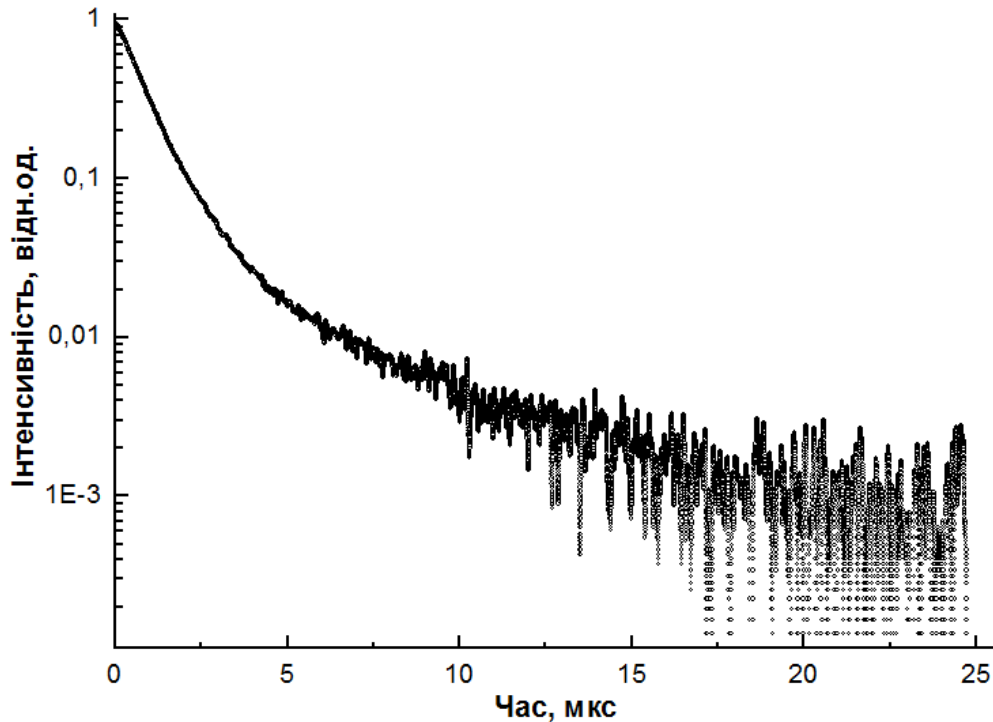
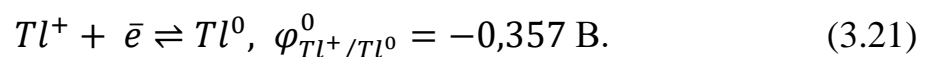
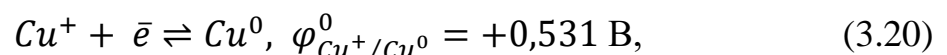


Рисунок 3.12 – Крива загасання сцинтиляційного імпульсу для монокристалу CsI(Tl) (n=16), вміст Талію 0,09 мас. %

3.5 Обробка розчину йодиду цезію магнієм для видалення домішок важких металів

Як було вказано вище, методи кристалізаційного очищення у водних розчинах не дають можливості позбавитись домішок талію та міді. Тому техногенні розчини йодиду цезію перед кристалізаційним очищенням повинні бути очищені хімічними методами – відновленням або осадженням сполук талію (I) і міді (I). Це дасть можливість використовувати одержаний з техногенних розчинів йодид цезію для вирощування монокристалів неактивованого йодиду цезію або CsI(Na).

Аналізуючи фізико-хімічні властивості міді і талію, ми звернули увагу та те, що окислювально-відновні потенціали для цих металів мають досить високі значення [43]:



Вони вказують на те, що домішки талію і міді можуть бути достатньо легко видалені з розчинів активним металом. Очевидно, що з практичної точки зору найзручнішим для обробки металом є магній, оскільки він є найактивнішим металом, який не розчиняється у воді при кімнатній температурі. Значення стандартного окиснювально-відновного потенціалу для магнію за реакцією:



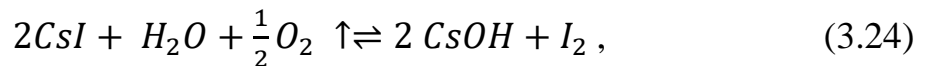
φ_{Mg^{2+}/Mg^0}^0 дорівнює 2,37 В.

Оцінимо ефективність очищення техногенних розчинів йодиду цезію магнієм, виходячи зі значень окиснювально-відновних потенціалів.

Як відомо, залежність потенціалу від концентрації описується рівнянням Нернста:

$$\varphi_{Me^{z+}/Me^0} = \varphi_{Me^{z+}/Me^0}^0 + \frac{2,3RT}{zF} \lg a_{Me^{z+}} = \varphi_{Me^{z+}/Me^0}^0 + \frac{0,059}{z} \lg a_{Me^{z+}}. \quad (3.23)$$

Приймаючи до уваги, що внаслідок витіснення важких металів з розчину і реакції з йодом, що утворюється при окисненні йодиду цезію у розчині на повітрі:



концентрація катіонів Mg^{2+} у розчині може бути оцінена, як 10^{-1} моль·кг⁻¹ за рахунок розчинення магнію внаслідок взаємодії з йодидною кислотою. Отже,

$$\varphi_{Mg^{2+}/Mg^0} = -2,37 - \frac{0,059}{2} \approx -2,40, \text{ В.} \quad (3.26)$$

У стані рівноваги потенціали усіх металів повинні бути рівними, тобто, для талію:

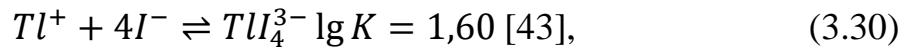
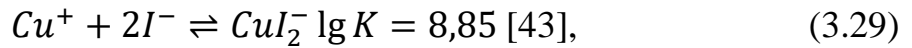
$$-2,40 = -0,357 + 0,059 \lg a_{Tl^+}, \quad a_{Tl^+} = 2,5 \cdot 10^{-35} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}, \quad (3.27)$$

для міді:

$$-2,40 = +0,531 + 0,059 \lg a_{Cu^+}, \quad a_{Cu^+} = 2,3 \cdot 10^{-50} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}. \quad (3.28)$$

Одержані значення рівноважних концентрацій є настільки малими, що не мають фізичного сенсу (такі розчини не можуть бути віднесені до

статистичних систем). Це означає, що талій і мідь повністю витісняються з водних розчинів металічним магнієм (розрахунок дає менше одного відповідного іону на 1 л розчину). Якщо навіть прийняти до уваги те, що катіони міді і талію існують у йодидних розплавах у вигляді комплексів:



а активність йодид-іону можна оцінити, як 1 у 25 % розчині, то розрахунковий сумарний вміст домішок збільшиться в K разів і стане $2 \cdot 10^{-41}$ і $1 \cdot 10^{-33}$ моль·л⁻¹, для міді і талію, відповідно. Такі концентрації також не мають фізичного сенсу. З цього витікає, що утворення комплексів талію і міді не заважає їх витісненню з водного розчину йодиду цезію.

Отже, наведені оцінки показують, що обробка магнієм веде до повного видалення домішок міді і талію.

Що стосується інших катіонів-домішок важких металів – нікелю ($\varphi^0 = -0,23$ В) і заліза ($\varphi^0 = -0,44$ В), які не утворюють йодидних комплексів, то для них оцінка дає значення рівноважного вмісту на 30 порядків нижче ніж для талію, тобто, у цьому випадку також слід очікувати повного витіснення вказаних металів з розчину. Але залишається проблема видалення домішки магнію з обробленого таким чином розчину.

Для перевірки в лабораторних умовах ми обробили техногенний розчин йодиду цезію металічним магнієм. Для цього розчин CsI підкислювали йодидною кислотою до значення рН=5, що сприяє переходу домішок металів у катіонну форму. Справа в тому, що в нейтральних і лужних розчинах домішки важких металів (крім талію і міді) існують у вигляді незаряджених гідроксидів (колоїдний розчин або тонка суспензія) і з магнієм взаємодіють вкрай повільно. Додавання кислоти веде до утворення гідроксо-солей або навіть нейтральних солей важких металів, катіони яких мають позитивний заряд. Далі до розчину додавали металічний магній, нагрівали його до кипіння і витримували протягом 2 год.

Після охолодження розчин обробляли гідроксидом цезію для осадження $Mg(OH)_2$, осад кип'ятили для укрупнення частинок гідроксиду магнію і відфільтровували. Аналіз показує, що вміст магнію у розчині після осадження складає $1,6 \cdot 10^{-3}$ мас. %, а після 5 циклів НМК його вміст знижується нижче $4 \cdot 10^{-5}$ мас.%, тобто концентрація магнію у продукті є нижчою від вимог ТУ У 24.13.31331736–002–2004 для особливо чистого йодиду цезію. Що стосується домішок міді і талію, то вони ні в обробленому розчині, ні в розчинах після НМК (до 15 циклів) аналітичними методами не виявляються.

Таким чином, обробка металічним магнієм є надзвичайно ефективним методом видалення домішок важких металів і талію з водних розчинів галогенідів ЛМ. При цьому у розчині залишаються тільки ті катіонні домішки для яких ефективний коефіцієнт очищення є меншим від одиниці, тобто, у кристалізаційних методах очищення вони будуть відтіснятись з продукту у маточний розчин.

Таке технологічне рішення суттєво спрощує очистку не тільки техногенних розчинів йодиду цезію, а й може бути застосоване для очищення інших водних розчинів солей лужних та лужноземельних металів.

3.5.1 Опис технології глибокого очищення розчинів йодиду цезію від домішок важких металів

Для переробки розчин залишків монокристалів йодиду цезію поставляється на створений вузол глибокої очистки (див. Додаток А) в ємностях (баки 1000 л) і перепомпують у ємність (позначена РЗ на рис. 3.14). Технологічна схема обробки (4.2) дещо відрізняється від обробки в лабораторних умовах: осаджувач – металічний магній – засипається у патронний фільтр і гарячий розчин фільтрують через шар магнію, частина домішок сорбується на активному вугіллі. Розчин нагрівають до $60\text{ }^\circ\text{C}$, а не до $100\text{ }^\circ\text{C}$, оскільки в теплообміннику для підігріву реактора циркулює вода. Підвищення температури вище $60\text{ }^\circ\text{C}$ є небажаним і з тої точки зору, що при вищих температурах магній реагує з водою, утворюючи гідратований осад

$Mg(OH)_2$ наявність якого приводить до забивання фільтруючого матеріалу осадом і виходу з ладу блоку фільтрів.

Процес обробки проводять таким чином. Вмикають теплообмінник (позначений ТО на рис.3.14) і циркуляційний насос, нагрівають розчин до температури 60 °С і витримують протягом 1 год. Потім відкривають кран донного зливу і за допомогою насосу-дозатора (рис. 3.15) перепомпують розчин через блок патронних фільтрів, заповнених магнієм і активним вугіллям, у ємність ЕЗ (рис. 3.14).

Після фільтрування усього розчину його перепомпують у ємність РЗ. Процедуру нагрівання і фільтрування повторюють декілька разів.

Така процедура веде до послідовного зниження вмісту талію, в той час, як концентрація магнію має невеликі коливання навколо певного середнього значення (близько $2 \cdot 10^{-2}$ мас.%), очевидно, обумовленого розчинністю гідроксиду магнію у йодиді цезію. У порівнянні з вихідним розчином міра забруднення магнієм у процесі видалення талію є досить невеликою (табл.3.9).

З наведених даних видно, що після однієї операції досягається 4-5-кратне очищення розчинів йодиду цезію від талію. Концентрація домішки талію при чотирикратній обробці магнієм зменшується з $1,3 \cdot 10^{-2}$ мас.% до $3,5 \cdot 10^{-5}$ мас.%. Таким чином, попередня обробка металічним магнієм дозволяє знизити вміст талію у техногенному розчині йодиду цезію до рівня, нижчого від вимог ТУ У 24.13.31331736–002–2004.

Надалі розчин спрямовується у існуючу технологічну схему переробки розчину залишків монокристалів на основі йодиду цезію, де обробляється послідовно гідроксидом барію і карбонатом цезію, після чого піддається трикратній масовій кристалізації. В результаті такої обробки з розчину видаляється магній, який осаджується за реакцією (3.17).

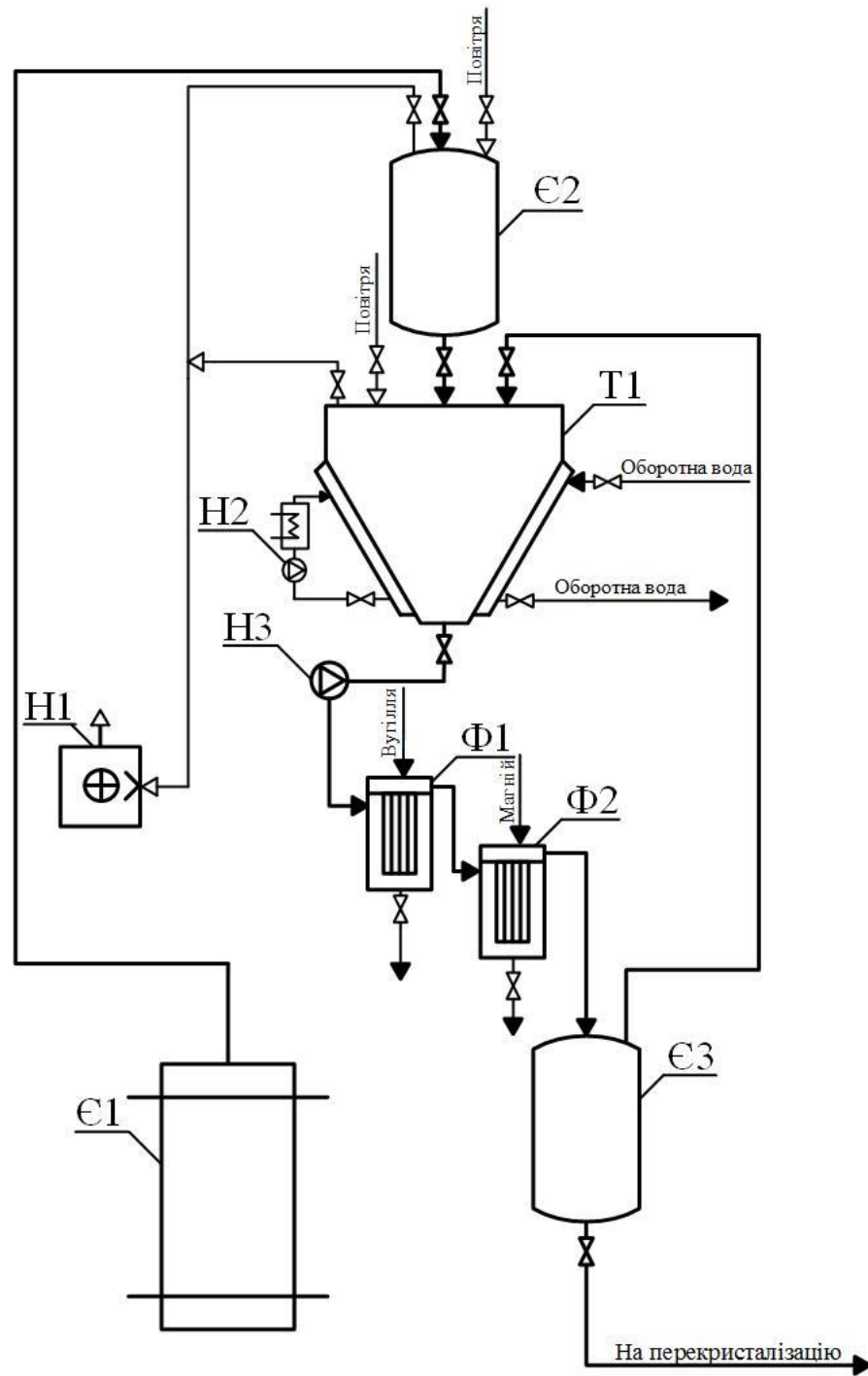


Рисунок 3.13 – технологічна схема вузла глибокої очистки техногенних розчинів йодиду цезію від домішок важких металів: Є1 – транспортна ємність (поліетилен), Є2 – мірна ємність (скло), Є3 – накопичувальна ємність (поліетилен), Н1 – водокільцевий вакуумний насос, Н2 – циркуляційний насос, Н3 – насос-дозатор, Т1 – теплообмінний апарат, Ф1 – натрубний фільтр з активним вугіллям, Ф2 – натрубний фільтр з магнієм.

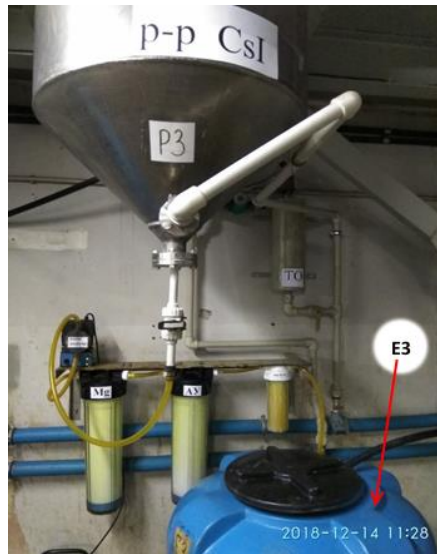


Рисунок 3.14 – Фото вузла глибокої очистки техногенних розчинів йодиду цезію від домішок важких металів



Рисунок 3.15 – Вузол глибокої очистки техногенних розчинів йодиду цезію від домішок важких металів: насос-дозатор і блок патронних фільтрів з магнієм і активним вугіллям

Низький вміст талію у обробленому розчині йодиду цезію дозволяє використовувати сіль CsI після третьої кристалізації не тільки для вирощування сцинтиляційних монокристалів CsI(Tl), а і для отримання монокристалів CsI(Na) або неактивованого CsI.

Таблиця 3.9 –Результати аналізу зразків розчину йодиду цезію на вміст магнію і талію

Походження зразка	Вміст, % мас.	
	Mg	Tl
Вихідний розчин CsI	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$
Розчин CsI після першої прокачки через фільтри	$2,1 \cdot 10^{-2}$	$4,5 \cdot 10^{-4}$
Розчин CsI після другої прокачки через фільтри	$2,3 \cdot 10^{-2}$	$8 \cdot 10^{-5}$
Розчин CsI після третьої прокачки через фільтри	$2,4 \cdot 10^{-2}$	$6,0 \cdot 10^{-5}$
Розчин CsI після четвертої прокачки через фільтри	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$3,5 \cdot 10^{-5}$
ТУ У 24.13.31331736–002–2004	$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$

Висновки з розділу 3

1. Відпрацьовано технологічні режими обробки розчинів залишків монокристалів на основі йодиду цезію з метою видалення ізоморфних домішок лужних металів та талію, домішок важких металів та сульфатів.
2. Метод НМК дозволяє одержувати йодид цезію, який за якістю не поступається відповідному продукту, одержаному способом масової кристалізації, з вмістом домішок калію та рубідію, що значно нижчі від вимог, які пред'являються для йодиду цезію особливої чистоти. Межа остаточного вмісту ізоморфних домішок при очищенні техногенних розчинів йодиду цезію методом БНМК приблизно дорівнює 10^{-5} мас. %.
3. Показано, що правило ідеального каскаду для БНМК не виконується і маточний розчин з «n»кристалізації слід передавати не на «n-2», а на «n-4» кристалізацію.

4. В лабораторних умовах обробка техногенного розчину йодиду цезію металічним магнієм з наступним проведенням багаторазової низькотемпературної мішаної кристалізації дозволяє знизити вміст домішок Tl і Cs до значень, нижчих за межі визначення аналітичними методами. У розчині залишаються лише домішки, що в процесі БНМК відтісняються з продукту у маточний розчин.
5. Створено технологічний вузол для обробки розчинів на основі йодиду цезію. Відпрацьовано режими обробки розчинів йодиду цезію магнієм, показано, що концентрація домішки талію при чотирикратній обробці магнієм зменшується до рівня, що є нижчим від діючих вимог до йодиду цезію особливої чистоти.
6. Розроблено і зареєстровано технологію глибокої очистки йодиду цезію, одержаного з відходів монокристалів, від домішок важких металів (Додаток Б).

Результати досліджень впроваджено в Інституті сцинтиляційних матеріалів НАН України.

Основні положення цього розділу викладено у публікаціях автора [27, 28, 32, 53-60].

РОЗДІЛ 4

4.1 Очищення техногенного розчину NaI методом неруйнівної переробки

Процеси обробки техногенного розчину йодиду натрію хімічними реагентами відносяться до хімічних методів очищення. Оскільки колектором домішок на хімічних стадіях очищення є осад, то термодинамічний коефіцієнт очищення α для гетерогенних процесів не розраховували, для опису ефективності очищення ми користувались ефективним коефіцієнтом β .

Кристалізаційні методи очищення відносяться до фізико-хімічних, тож у цьому випадку розподіл домішки може бути охарактеризований відношенням концентрацій у розчині і кристалах. Для опису фізико-хімічних процесів використовують обидва коефіцієнти: α і β .

Якщо проводиться кілька стадій, то ефективність всього циклу може бути охарактеризована коефіцієнтом β_n :

$$\beta_n = y_n / y_0. \quad (4.1)$$

Для проведення досліджень в лабораторних умовах у якості вихідного використовували техногенний розчин йодиду натрію, одержаний з дослідного виробництва ІСМА НАНУ, з наступними характеристиками: концентрація NaI 28,7 мас. %, $\text{pH} \approx 10$, густина – $1,285 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$, вміст домішок (мас. %) у перерахунку на суху сіль: K – $6,7 \cdot 10^{-2}$, Rb – $7,6 \cdot 10^{-5}$, Cs – $3,25 \cdot 10^{-3}$, Mg – $2,55 \cdot 10^{-3}$, Ca – $1,36 \cdot 10^{-2}$, Fe – $5,18 \cdot 10^{-4}$, Ni – $2,16 \cdot 10^{-3}$, Cu – $7,4 \cdot 10^{-4}$, Zn – $1,0 \cdot 10^{-4}$, Cr – $9,2 \cdot 10^{-5}$, Tl – $1,23 \cdot 10^{-3}$, SO_4^{2-} – $5,26 \cdot 10^{-1}$.

Для хімічної обробки вихідного розчину використовували гідроксид барію $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ кваліфікації «ч. д. а.» і карбонат натрію безводний Na_2CO_3 кваліфікації «х. ч.».

Для приготування розчинів $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ і Na_2CO_3 використовували дистильовану воду, перегнану з водопровідної води з додаванням лужного розчину перманганату калію.

Випарювання і кристалізацію розчинів, одержаних після хімічної обробки, проводили в скловуглецевих чашах. Концентрацію розчину, що упарювався, оцінювали за втратою маси води.

Зразки для аналітичного контролю надавали у вигляді розчинів, концентрації яких визначали за густиною [25]. Результати, одержані в $\text{мг} \cdot \text{дм}^{-3}$ перераховували у масові проценти у розрахунку на суху сіль з урахуванням концентрації і густини розчину.

4.1 Оцінка меж очищення техногенних розчинів йодиду натрію від домішок важких та лужноземельних металів при обробці добавками $\text{Ba}(\text{OH})_2$ і Na_2CO_3

При виконанні даної роботи було розроблено технологію неруйнівної переробки техногенних розчинів йодиду натрію. Для глибокого очищення від домішок важких та лужноземельних металів і сульфатів вихідні розчини йодиду натрію відфільтровували від механічних домішок, обробляли послідовно гідроксидом барію для видалення домішок важких металів і сульфатів та карбонатом натрію для видалення залишків барію та домішок лужноземельних металів.

Було запропоновано три схеми хімічної обробки вихідних розчинів, які описані в табл. 4.1.

За схемою 1 розчин відфільтровували після кожної стадії хімічної обробки, далі проводили чотири стадії масової кристалізації для більшої надійності оцінки ефективних коефіцієнтів очищення при масовій кристалізації техногенного розчину йодиду натрію і з'ясування числа стадій кристалізації, необхідного для досягнення потрібного ступеню очищення.

Схема описується наступною послідовністю стадій: «фільтрування через активне вугілля» → «обробка гідроксидом барію» → «фільтрування» → «обробка карбонатом натрію» → «фільтрування» → «чотирикратне кристалізаційне очищення».

Таблиця 4.1 – Схеми і режими проведення операцій в технологічних послідовностях обробки техногенних розчинів йодиду натрію для очищення від домішок важких, лужноземельних металів та сульфатів

Стадія/	Операції		
	Схема 1	Схема 2	Схема 3
Фільтрування через активоване вугілля	+, S1	+, S1	+, S1
Обробка цинком			+, S _{Zn}
Обробка гідроксидом барію	+, S _{Ba}	+, S _{Ba,CO3}	+, S _{Ba,CO3}
Фільтрування			
Обробка карбонатом натрію	+, S _{CO3}		
Фільтрування			
I кристалізація	+, CrI	+, CrI	+, CrI
II Кристалізація	+, CrII	+, CrII	+, CrII
III кристалізація	+, CrIII		
Кристалізація безводної солі	+, CrH	+, CrH	+, CrH

Позначення: S1 – вихідний розчин після фільтрування через активне вугілля; S_{Ba} – розчин після обробки гідроксидом барію; S_{Ba,CO3} – розчин після обробки гідроксидом барію і карбонатом натрію; S_{CO3} – розчин після обробки карбонатом натрію; S_{Zn} – розчин після обробки металічним цинком; CrI_{cr} – кристали після першої кристалізації; CrI_{mt} – маточний розчин після першої кристалізації; CrII_{cr} – кристали після другої кристалізації; CrII_{mt} – маточний розчин після другої кристалізації; CrIII_{cr} – кристали після третьої кристалізації; CrIII_{mt} – маточний розчин після третьої кристалізації; CrH_{cr} – кристали після кристалізації безводного йодиду натрію; CrH_{mt} – маточний розчин після кристалізації безводного йодиду натрію.

На відміну від схеми 1 у схемі 2 стадії обробки хімічними реагентами були об'єднані в одну, що виключало стадію проміжного фільтрування розчину, обробленого гідроксидом барію.

Технологічна привабливість такого рішення полягає в тому, що фільтрування треба проводити лише один раз, тому немає необхідності в додаткових ємностях для збирання розчину або в хімічних реакторах. Розчин, що йде на фільтрування, є лужним, $pH=11\div 12$, отже, він може руйнувати фільтруючий матеріал, тому застосувавши лише одну операцію фільтрування можна запобігти додатковому забрудненню розчину домішками, що вилужуються з фільтруючого матеріалу. Крім того, застосування такого способу обробки веде до економії часу, матеріалів і затрат праці (фільтрування, збирання осадів і промивка обладнання проводяться лише один раз).

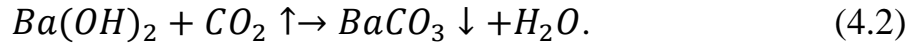
Така процедура повинна бути надзвичайно зручною з технологічної точки зору, але вона повинна мати фізико-хімічне обґрунтування. Схема 2 описується такою послідовністю стадій: «фільтрування через активне вугілля» → «обробка гідроксидом барію і обробка карбонатом натрію в одному розчині» → «фільтрування» → «трикратна кристалізаційна очистка».

За схемою 3 проведено дослідження можливості очистки техногенних розчинів йодиду натрію від домішок важких металів за допомогою активного металу.

Схема 3 представляла собою схему 2 з попередньою стадією обробки техногенного розчину гранульованим цинком у якості активного металу: «обробка цинком» → «фільтрування» → «обробка гідроксидом барію і карбонатом натрію в одному розчині» → «фільтрування» → «трикратна кристалізаційна очистка».

Фізико-хімічні підстави для застосування схем 2 і 3 полягають у наступному. Додавання $Ba(OH)_2$ до техногенного розчину йодиду натрію приводить до залужування розчину внаслідок накопичення іонів OH^- за реакцією (1.10), значення pH кінцевого розчину складає $11\div 12$. Такий розчин

при контакті з повітрям інтенсивно поглинає з нього вуглекислий газ, що веде до осадження карбонатів лужних металів або співосадження їх з карбонатом барію, що утворюється за реакцією:

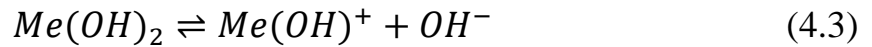


Значення рН повного осадження гідроксидів, утворених такими домішками, як Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} Cr^{3+} , згідно з даними [61] не перевищують 8, для Mg^{2+} повне осадження $\text{Mg}(\text{OH})_2$ досягається при $\text{pH} > 10,4$. Що стосується запропонованих нами технологічних схем, то значення рН розчинів, що утворюються при послідовній обробці техногенних розчинів йодиду натрію хімічними реагентами, приблизно дорівнюють 11, тому домішки важких металів і магнію повинні повністю осаджуватись. Але гідроксиди заліза, хрому та цинку виявляють амфотерні властивості і починають розчинятись при значеннях рН 14, 12 і 10,5, відповідно. Тобто, слід очікувати, що при використанні запропонованого неруйнівного методу цинк видалятиметься з розчинів гірше, ніж хром і залізо, особливо, якщо мова йде про незначні кількості речовин.

Додавання карбонату натрію до техногенного розчину, обробленого $\text{Ba}(\text{OH})_2$, практично не веде до зміни рН тому що для розчинів Na_2CO_3 $\text{pH} = 11 \div 12$ [62] і на осадження гідроксидів важких металів не впливає. Отже, не слід очікувати ні зменшення, ні збільшення розчинності осадів, отриманих на першій стадії хімічної обробки.

Обробка карбонатом натрію звичайно застосовується для осадження карбонатів лужноземельних металів. Для попереднього аналізу ефективності додавання Na_2CO_3 у техногенний розчин йодиду натрію слід зіставити значення добутоків розчинності карбонатів і гідроксидів лужних металів, а також їх розчинності у розчинах з певною концентрацією гідроксид- та карбонат-іонів. Необхідні для зіставлення дані наведені в табл. 4.2. Розрахунок проводили на основі рівноваг, що встановлюються у насичених розчинах.

Концентрацію катіону лужноземельного металу у насиченому розчині гідроксиду, який у лужних розчинах дисоціює за рівнянням:

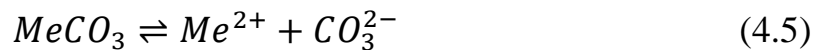


розраховували таким чином:

$$c_{Me(OH)^+} = K_s / c_{OH^-}, \quad (4.4)$$

де $c_{Me(OH)^+}$ і c_{OH^-} - концентрації металу (у формі гідроксо-комплексу) і гідроксид-іону у насиченому розчині, відповідно.

Концентрацію катіону лужноземельного металу у насиченому розчині карбонату



розраховували за рівнянням:

$$c_{Me^{2+}} = K_s / c_{CO_3^{2-}}, \quad (4.6)$$

де $c_{Me^{2+}}$ і c_{OH^-} - концентрації металу у катіонній формі і карбонат-іону у насиченому розчині карбонату, відповідно.

Таблиця 4.2 – Добутки розчинності [61] і розрахована на їх основі концентрація катіонів лужних металів при різних надлишках осаджувачів (c , моль·дм⁻³) у розчині

Катіон	Осаджувач – гідроксид			Осаджувач – карбонат		
	K_s , моль ³ ·дм ⁻⁹	$c(OH^-)=$ 0,001	$c(OH^-)=$ 0,01	K_s , моль ² ·дм ⁻⁶	$c(CO_3^{2-})=$ 0,001	$c(CO_3^{2-})=$ 0,01
Mg ²⁺	$6,0 \cdot 10^{-10}$	$6,0 \cdot 10^{-7}$	$6,0 \cdot 10^{-8}$	$2,1 \cdot 10^{-5}$	$2,1 \cdot 10^{-2}$	$2,1 \cdot 10^{-3}$
Ca ²⁺	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-1}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$3,8 \cdot 10^{-9}$	$3,8 \cdot 10^{-6}$	$3,8 \cdot 10^{-7}$
Sr ²⁺	$3,2 \cdot 10^{-4}$	$3,2 \cdot 10^{-1}$	$3,2 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-10}$	$1,1 \cdot 10^{-7}$	$1,1 \cdot 10^{-8}$
Ba ²⁺	—	—	—	$4,0 \cdot 10^{-10}$	$4,0 \cdot 10^{-7}$	$4,0 \cdot 10^{-8}$

З таблиці витікає, що на першій стадії обробка техногенних розчинів йодидів лужних металів додаванням Ba(OH)₂ може бути ефективною лише для видалення домішки магнію, домішки інших лужноземельних металів в цих умовах не будуть осаджуватись. Щодо обробки карбонатом натрію, то вона

переслідує мету видалення надлишку барію, який утворює найменш розчинний карбонат, а також домішок стронцію та кальцію. Вхідження у осад інших лужних металів може бути також за рахунок утворення твердого розчину, але, ґрунтуючись на даних табл. 2.2, можна завбачити, що істотно співвідношення «основна речовина: домішка» у розчині це не змінить.

Що стосується домішки магнію, то додавання карбонату залишає значення рН на рівні 11-12, що відповідає концентрації гідроксид-іону у розчині (10^{-3} - 10^{-2} моль·дм⁻³). І хоча рівноважна концентрація магнію у насиченому розчині MgCO₃ є вищою, ніж у насиченому розчині Mg(OH)₂, то при надлишку OH⁻ не слід очікувати розчинення гідроксиду магнію при додаванні карбонату натрію.

Аналіз вищеописаних взаємодій у техногенних розчинах йодиду натрію дає підстави вважати, що послідовна обробка добавками Ba(OH)₂ і Na₂CO₃ в одному розчині, без проміжного фільтрування, не призведе до накопичення небажаних домішок і є економічно доцільною.

Результати аналітичного контролю досліджень вищеописаних схем неруйнівної обробки і параметри, пов'язані з ефективністю очищення, наведено в табл. 4.3-4.5 для схем 1, 2 і 3, відповідно.

Аналіз даних, наведених в табл. 4.3 показує, що фізико-хімічні завбачення повною мірою виправдовуються і розглянутий процес очищення є ефективним для видалення домішок магнію та важких металів, які осаджуються на стадії обробки Ba(OH)₂ (домішка талію відносно легко відділяється при фільтруванні розчину).

Процес кристалізаційного очищення техногенного розчину йодиду натрію має невисоку ефективність, що обумовлено великою розчинністю NaI у воді (див. рис. 1.3) оцінка ефективності процесу для видалення домішок лужних металів і кальцію дає значення β_n , близьке до 5.

Таблиця 4.3 – Вміст домішок у йодиді натрію при проведенні процесу очищення за схемою: «фільтрування через активне вугілля» → «обробка гідроксидом барію» → «фільтрування» → «обробка карбонатом натрію» → «обробка карбонатом натрію» → «фільтрування» → «чотирикратна кристалізаціяна очистка»

Сталія	№ партії	Домішка, мас. %												
		K	Rb	Cs	Mg	Ca	Fe	Ni	Zn	Cu	Cr	Tl	SO ₄ ²⁻	
S0	1\0	6,67·10 ⁻²	7,59·10 ⁻⁵	3,25·10 ⁻³	2,55·10 ⁻³	1,36·10 ⁻²	5,18·10 ⁻⁴	2,16·10 ⁻³	1,00·10 ⁻⁴	7,38·10 ⁻⁴	9,22·10 ⁻⁵	1,23·10 ⁻³		
S1	1\1	7,28·10 ⁻²	8,28·10 ⁻⁵	3,53·10 ⁻³	2,68·10 ⁻³	1,43·10 ⁻²	5,57·10 ⁻⁴	2,18·10 ⁻³	1,02·10 ⁻⁴	6,18·10 ⁻⁴	9,38·10 ⁻⁵			5,26
β		1,09	1,09	1,09	1,05	1,05	1,08	1,01	1,02	0,84	1,02			
S _{Ba}	2\1	7,80·10 ⁻²	7,43·10 ⁻⁵	3,98·10 ⁻³	8,49·10 ⁻⁵	1,04·10 ⁻²	5,94·10 ⁻⁴	2,02·10 ⁻⁴	1,86·10 ⁻⁵	5,25·10 ⁻⁴		1,33·10 ⁻⁵		
β		1,07	0,90	1,13	0,03	0,72	1,07	0,09	0,18	0,85				
S _{CO3}	2\2	7,65·10 ⁻²	7,47·10 ⁻⁵	3,86·10 ⁻³	1,99·10 ⁻⁵	9,51·10 ⁻³	4,46·10 ⁻⁴	1,84·10 ⁻⁴	1,99·10 ⁻⁵	5,28·10 ⁻⁴		1,25·10 ⁻⁵		
β		0,98	1,01	0,97	0,23	0,92	0,75	0,91	1,07	1,01		0,94		
CrI _{Cr}	2\4	4,82·10 ⁻²	3,50·10 ⁻⁵	3,12·10 ⁻³	1,40·10 ⁻⁵	5,69·10 ⁻³			1,75·10 ⁻⁵	3,21·10 ⁻⁴				8,00·10 ⁻³
CrI _{mt}	2\3	3,74·10 ⁻¹	2,90·10 ⁻⁴	5,56·10 ⁻³	8,46·10 ⁻⁵	5,00·10 ⁻²			4,82·10 ⁻⁵	2,63·10 ⁻³		4,82·10 ⁻⁵		
α		0,13	0,12	0,56	0,17	0,11			0,36	0,12				
β		0,63	0,47	0,81	0,70	0,60			0,88	0,61				
CrII _{Cr}	2\6	3,24·10 ⁻²	2,10·10 ⁻⁵	2,24·10 ⁻³	1,75·10 ⁻⁵	4,38·10 ⁻³			1,05·10 ⁻⁵	2,08·10 ⁻⁴				
CrII _{mt}	2\5	1,73·10 ⁻¹	1,55·10 ⁻⁴	5,67·10 ⁻³	4,46·10 ⁻⁵	1,90·10 ⁻²			2,47·10 ⁻⁵	1,12·10 ⁻³		2,94·10 ⁻⁵		
α		0,19	0,14	0,40	0,39	0,23			0,43	0,19				
β		0,67	0,60	0,72	1,25	0,77			0,60	0,65				
CrIII _{Cr}	2\8	1,43·10 ⁻²	1,35·10 ⁻⁵	1,33·10 ⁻³	1,58·10 ⁻⁵	2,31·10 ⁻³			7,01·10 ⁻¹	8,76·10 ⁻⁵				
CrIII _{mt}	2\7	7,57·10 ⁻²	7,75·10 ⁻⁵	2,17·10 ⁻³	4,23·10 ⁻⁵	9,07·10 ⁻³			1,88·10 ⁻⁵	5,05·10 ⁻⁴		1,64·10 ⁻⁵		
α		0,19	0,17	0,61	0,37	0,25			0,37	0,17				
β		0,44	0,64	0,59	0,90	0,53			0,67	0,42				
CrH _{Cr}	2\9	1,18·10 ⁻²	9,64·10 ⁻⁶	8,58·10 ⁻⁴	1,58·10 ⁻⁵	2,75·10 ⁻³			5,26·10 ⁻¹	7,01·10 ⁻⁵				
CrH _{mt}	2\10	1,07·10 ⁻²	9,05·10 ⁻¹	9,40·10 ⁻⁴	1,06·10 ⁻⁵	1,91·10 ⁻³			7,05·10 ⁻¹	7,28·10 ⁻⁵				
α		1,10	1,07	0,91	1,49	1,44			0,75	0,96				
β		0,82	0,71	0,64	1,00	1,19			0,75	0,80				
β_s		0,18	0,13	0,26	0,01	0,20			0,05	0,10		0,01		
1/β_s		5,67	7,88	3,79	161,65	4,96			19,09	10,52		74,52		

Таблиця 4.4 – Вміст домішок у йодиді натрію при проведенні процесу очищення за схемою: «фільтрування через активне вугілля» → «обробка гідроксидом барію і карбонатом натрію в одному розчині» → «фільтрування» → «трикратна кристалізація очистка»

Сталія	№ партії	Домішка, мас. %												
		K	Rb	Cs	Mg	Ca	Fe	Ni	Zn	Cu	Cr	Tl	SO ₄ ²⁻	
S0	1\0	6,67·10 ⁻²	7,59·10 ⁻⁵	3,25·10 ⁻³	2,55·10 ⁻³	1,36·10 ⁻²	5,18·10 ⁻⁴	2,16·10 ⁻³	1,00·10 ⁻⁴	7,38·10 ⁻⁴	9,22·10 ⁻⁵	1,23·10 ⁻³		
S1	1\1	7,28·10 ⁻²	8,28·10 ⁻⁵	3,53·10 ⁻³	2,68·10 ⁻³	1,43·10 ⁻²	5,57·10 ⁻⁴	2,18·10 ⁻³	1,02·10 ⁻⁴	6,18·10 ⁻⁴	9,38·10 ⁻⁵		5,26·10 ⁻¹	
β		1,09	1,09	1,09	1,05	1,05	1,08	1,01	1,02	0,84	1,02			
S _{Вa,CO3}	1\2	7,27·10 ⁻²	5,61·10 ⁻⁵	3,09·10 ⁻³	1,96·10 ⁻⁴	1,32·10 ⁻²	5,39·10 ⁻⁴	2,08·10 ⁻⁴	5,05·10 ⁻⁵	5,19·10 ⁻⁴	1,96·10 ⁻⁵	1,68·10 ⁻⁵	6,41·10 ⁻²	
β		1,00	0,68	0,87	0,07	0,92	0,97	0,10	0,49	0,84	0,21		0,12	
CrI _{Cr}	1\3	1,84·10 ⁻²	3,33·10 ⁻⁵	2,63·10 ⁻³	6,31·10 ⁻⁵	7,94·10 ⁻³			3,50·10 ⁻⁵	1,14·10 ⁻⁴			4,75·10 ⁻²	
CrI _{Int}	1\4	1,26·10 ⁻¹	5,29·10 ⁻⁵	5,99·10 ⁻³	1,29·10 ⁻⁴	8,32·10 ⁻³			1,32·10 ⁻⁴	9,55·10 ⁻⁴		1,88·10 ⁻⁵		
α		0,15	0,63	0,44	0,49	0,95			0,27	0,12				
β		0,25	0,59	0,85	0,32	0,60			0,69	0,22			0,74	
CrII _{Cr}	1\5	1,07·10 ⁻²	1,93·10 ⁻⁵	1,26·10 ⁻³	1,58·10 ⁻⁵	4,43·10 ⁻³			2,28·10 ⁻⁵	5,78·10 ⁻⁵				
CrII _{Int}	1\6	4,99·10 ⁻²	6,02·10 ⁻⁵	2,94·10 ⁻³	4,68·10 ⁻⁵	8,50·10 ⁻³			5,22·10 ⁻⁵	3,57·10 ⁻⁴		1,07·10 ⁻⁵		
α		0,21	0,32	0,43	0,34	0,52			0,44	0,16				
β		0,58	0,58	0,48	0,25	0,56			0,65	0,51				
CrH _{Cr}	1\8	9,66·10 ⁻³	1,29·10 ⁻⁵	9,16·10 ⁻⁴	1,53·10 ⁻⁵	2,49·10 ⁻³			1,41·10 ⁻⁵	3,76·10 ⁻⁵				
CrH _{Int}	1\7	1,41·10 ⁻²	2,10·10 ⁻⁵	2,86·10 ⁻³	2,45·10 ⁻⁵	6,13·10 ⁻³			1,58·10 ⁻⁵	8,41·10 ⁻⁵				
α		0,69	0,61	0,32	0,62	0,41			0,89	0,45				
β		0,91	0,67	0,73	0,97	0,56			0,62	0,65				
β_s		0,14	0,17	0,28	0,01	0,18			0,14	0,05		0,01		
1/β_s		6,91	5,88	3,55	166,90	5,48			7,12	19,62		114,57		

Таблиця 4.5 – Вміст домішок у йодиді натрію при проведенні процесу очищення за схемою: «обробка цинком» → «фільтрування» → «обробка гідроксидом барію і карбонатом натрію в одному розчині» → «фільтрування» → «трикратна кристалізаційна очистка»

Стадія	№ партії	Домішка, мас. %												
		K	Rb	Cs	Mg	Ca	Fe	Ni	Zn	Cu	Cr	Tl	SO ₄ ²⁻	
S0	1\0	6,67·10 ⁻²	7,59·10 ⁻⁵	3,25·10 ⁻³	2,55·10 ⁻³	1,36·10 ⁻²	5,18·10 ⁻⁴	2,16·10 ⁻³	1,00·10 ⁻⁴	7,38·10 ⁻⁴	9,22·10 ⁻⁵	1,23·10 ⁻³		
S1	1\1	7,28·10 ⁻²	8,28·10 ⁻⁵	3,53·10 ⁻³	2,68·10 ⁻³	1,43·10 ⁻²	5,57·10 ⁻⁴	2,18·10 ⁻³	1,02·10 ⁻⁴	6,18·10 ⁻⁴	9,38·10 ⁻⁵		5,26·10 ⁻¹	
β		1,09	1,09	1,09	1,05	1,05	1,05	1,08	1,02	0,84	1,02			
SZn	3\1	7,32·10 ⁻²	5,29·10 ⁻⁵	3,42·10 ⁻³	2,38·10 ⁻³	1,33·10 ⁻²	7,57·10 ⁻⁴	2,18·10 ⁻³	3,95·10 ⁻³	3,34·10 ⁻⁴	4,45·10 ⁻⁵			
β		1,00	0,64	0,97	0,89	0,93	1,36	1,00	38,71	0,54	0,47			
SBaCO ₃	3\2	7,21·10 ⁻²	5,30·10 ⁻⁵	2,52·10 ⁻³	2,38·10 ⁻⁴	1,07·10 ⁻²	5,96·10 ⁻⁴	1,93·10 ⁻⁴	2,65·10 ⁻³	3,05·10 ⁻⁴				
β		0,98	1,00	0,74	0,10	0,81	0,79	0,09	0,67	0,91				
CrI _{cr}	3\4	3,03·10 ⁻²	3,50·10 ⁻⁵	2,10·10 ⁻³	1,75·10 ⁻⁴	4,96·10 ⁻³			1,08·10 ⁻³	1,19·10 ⁻⁴			3,75·10 ⁻²	
CrI _{int}	3\3	2,20·10 ⁻¹	1,62·10 ⁻⁴	3,64·10 ⁻³	2,24·10 ⁻⁴	2,42·10 ⁻²			6,71·10 ⁻³	9,05·10 ⁻⁴		2,47·10 ⁻⁵		
α		0,14	0,22	0,58	0,78	0,20			0,16	0,13				
β		0,42	0,66	0,84	0,73	0,46			0,41	0,39				
CrII _{cr}	3\6	1,40·10 ⁻²	2,63·10 ⁻⁵	1,40·10 ⁻³	5,96·10 ⁻⁵	4,24·10 ⁻³			6,22·10 ⁻⁴	5,26·10 ⁻⁵				
CrII _{int}	3\5	8,41·10 ⁻²	8,46·10 ⁻⁵	2,82·10 ⁻³	3,64·10 ⁻⁵	1,09·10 ⁻²			2,42·10 ⁻³	3,10·10 ⁻⁴		1,17·10 ⁻⁵		
α		0,17	0,31	0,50	1,64	0,39			0,26	0,17				
β		0,46	0,75	0,67	0,34	0,86			0,58	0,44				
CrH _{cr}	3\8	9,83·10 ⁻³	1,35·10 ⁻⁵	9,64·10 ⁻⁴	1,75·10 ⁻⁵	2,68·10 ⁻³			4,12·10 ⁻⁴	4,20·10 ⁻⁵				
CrH _{int}	3\7	1,84·10 ⁻²	2,69·10 ⁻⁵	1,83·10 ⁻³	1,16·10 ⁻⁴	7,57·10 ⁻³			8,95·10 ⁻⁴	7,33·10 ⁻⁵				
α		0,53	0,50	0,53	0,15	0,35			0,46	0,57				
β		0,70	0,51	0,69	0,29	0,63			0,66	0,80				
β₆		0,15	0,18	0,30	0,01	0,20			4,10	0,06		0,01		
1/β₆		6,79	5,63	3,38	145,49	5,09			0,24	17,54		104,33		

Оскільки джерелом домішок кальцію та калію є водопровідна вода, що зазвичай використовується при промиванні ростового обладнання, то техногенні розчини, одержані розчиненням твердих залишків вирощування монокристалів у водопровідній воді, не можуть бути використані для одержання сировини високої якості у технологічних процесах, які розроблялись в даній роботі.

Досить важко техногенний розчин йодиду натрію очищується і від домішки цезію. Рубідій і калій видаляються при кристалізаційному очищенні трохи краще.

До таких же висновків веде і аналіз даних табл. 4.4 і 4.5 за виключенням того, що за схемою 2 очищений розчин кристалізували двічі з охолодженням до кімнатної температури (за схемою 1 проводили три таких кристалізацій).

Узагальнені дані щодо ефективності очищення техногенного розчину йодиду натрію від домішок на окремих стадіях обробки зведені в табл. 4.6.

Вивчення табличних даних табл. 4.3-4.5 веде до висновку, що на третій кристалізації вологого NaI ефективність очищення від домішок є найменшою, оскільки концентрація насиченого розчину при температурі відфільтрування продукту дорівнює 75 %, в той час, як розчинність йодиду натрію у воді при 20-25 °C близька до 60 %. До того ж, виділення саме безводного йодиду натрію, а не його дигідрату сприяє забрудненню ізоморфними домішками лужних металів.

На перших двох стадіях кристалізації ефективність очищення від домішок є більшою, оскільки охолодження ведеться до кімнатної температури, при якій розчинність солі є меншою, і кристалізується дигідрат йодиду натрію $\text{NaI} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, який є ізодиморфним до домішок інших лужних металів.

Одержані дані щодо ефективності очищення техногенного розчину йодиду натрію від домішок дають можливість розрахувати граничний вміст домішок у техногенному розчині NaI, при якому вони будуть придатними для неруйнівної переробки. Ці дані зведені в табл. 4.7.

Таблиця 4.6 – Ефективні коефіцієнти очистки техногенного розчину йодиду натрію від домішок на окремих стадіях обробки і усереднені значення

β	№ партії	K	Rb	Cs	Mg	Ca	Fe	Ni	Zn	Cu	Cr	Tl	SO ₄ ²⁻
$\beta_{\text{Ba+CO}_3}$	1	1,15	0,98	1,19	0,01	0,70	0,86	0,09	0,20	0,72	1,0	0,01	0,02
	2	1,09	0,74	0,95	0,08	0,97	1,04	0,10	0,50	0,70	1,0	0,01	0,09
	3	1,08	0,70	0,77	0,09	0,79	1,15	0,09	26,40	0,41	0,5	0,02	0,07
$\overline{\beta_{\text{Ba+CO}_3}}$		1,11	0,81	0,97	0,06	0,82	1,02	0,09	0,35	0,61	0,8	0,01	0,06
$\beta_{\text{хол}}$	1, 3 стадії	0,54	0,51	0,61	0,92	0,66			0,64	0,51			
	1, 2 стадії	0,65	0,53	0,76	0,94	0,68			0,73	0,63			
	2, 2 стадії	0,38	0,59	0,64	0,28	0,58			0,67	0,33			
	3, 2 стадії	0,37	0,50	0,62	0,27	0,50			0,39	0,37			
$\overline{\beta_{\text{хол}}}$		0,48	0,53	0,66	0,60	0,60			0,61	0,46			
$\beta_{\text{гар}}$	1	0,82	0,71	0,64	1,00	1,19			0,75	0,80			
	2	0,91	0,67	0,73	0,97	0,56			0,62	0,65			
	3	0,70	0,51	0,69	0,29	0,63			0,66	0,80			
$\overline{\beta_{\text{гар}}}$		0,81	0,63	0,69	0,98	0,60			0,68	0,75			
$\overline{\beta_{\text{заг}}}$	1	5,67	7,88	3,79	161,65	4,96	1,16	11,72	19,09	10,52		74,52	65,79
	2	6,91	5,88	3,55	166,90	5,48	0,96	10,41	7,12	19,62		114,57	11,08
	3	6,79	5,63	3,38	145,49	5,09	0,87	11,18	0,24	17,54		104,33	14,04
середнє		6,46	6,46	3,57	158,01	5,17	1,00	11,10	3,68	15,90		97,81	30,30

Застосування обробки техногенного розчину NaI активним металом цинком веде до суттєвого зниження вмісту важких металів, таких як мідь і талій, оскільки стандартний окислювально-відновний потенціал для цинку становить -0,763 В, в той час як значення $\varphi_{\text{Cu}^+/\text{Cu}^0}$ і $\varphi_{\text{Tl}^+/\text{Tl}^0}$ дорівнюють +0,531 В і -0,357 В, відповідно [25]. Щодо інших важких металів, то обробка

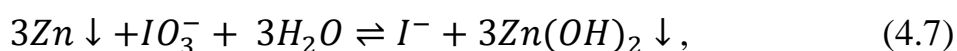
техногенного розчину NaI цинком також повинна бути ефективною для видалення домішок заліза (-0,440 В), кадмію (-0,403 В), нікелю (-0,250) і свинцю (-0,126 В) [25].

Таблиця 4.7 – Результати оцінки граничного вмісту (c_{\max}) домішок у техногенних розчинах NaI для неруйнівної переробки

Домішка	K	Rb	Cs	Mg	Ca	Ni	Cu	Pb	SO ₄ ²⁻
1/β	6,5	6,5	3,6	158	5,2	11	15,9	98	30
ТУ У для NaI «ос.ч.»	5·10 ⁻⁴	1·10 ⁻⁵	5·10 ⁻⁶	5·10 ⁻⁵	1·10 ⁻⁴	8·10 ⁻⁶	5·10 ⁻⁶	6·10 ⁻⁵	5·10 ⁻⁴
c_{\max}	3·10 ⁻³	7·10 ⁻⁵	2·10 ⁻⁵	8·10 ⁻³	5·10 ⁻⁴	9·10 ⁻⁵	8·10 ⁻⁵	6·10 ⁻³	2·10 ⁻²

Зазначимо, що в лужних середовищах в межах рН повного осадження гідроксидів важких металів ефективність обробки знижується внаслідок вкрай низької рівноважної концентрації відповідних катіонів. Зниження концентрацій міді і талію в цих умовах пояснюється тим, що вони здатні утворювати комплекси з йодид-іонами за реакціями (3.29) і (3.30), що підвищує розчинність відповідних сполук і, таким чином прискорює процес очищення.

Цинк також може реагувати з йодат-іонами у лужному розчині йодиду натрію, переводячи їх у йодид-іони:



що дозволяє додатково очищувати техногенні розчини від небажаної домішки IO₃⁻.

На вміст більш електронегативних лужних та лужноземельних металів обробка цинком не впливає (наприклад, для самого електропозитивного з лужних та лужноземельних металів магнію окислювально-відновний потенціал дорівнює -2,363 В [25]).

Недоліком застосування цинку є те, що техногенний розчин забруднюється домішкою цинку, яка погано видаляється хімічною обробкою і кристалізаційними методами очистки.

Тому нами запропоновано наступний спосіб обробки техногенного розчину йодиду натрію, придатний для видалення домішок важких металів з лужних середовищ.

4.2 Сульфідна обробка техногенного розчину йодиду натрію

Добре відомо, що сульфідні важких металів надзвичайно важко розчиняються у воді (табл. 4.8).

Таблиця 4.8 – Добутки розчинності сульфідів деяких металів [25]

Формула	Ag ₂ S	CuS	PbS	CoS	FeS	ZnS	MnS
K _s	1·10 ⁻⁵⁰	3·10 ⁻³⁸	3·10 ⁻²⁹	3·10 ⁻²⁸	1·10 ⁻²⁰	1·10 ⁻²⁷	1·10 ⁻¹⁵

Розрахунки, проведені з використанням добутків розчинності сульфідів



дають надзвичайно низькі значення рівноважних концентрацій катіонів відповідних металів у насичених розчинах:

$$c_{Me^{2+}} = \sqrt{K_{s,MeS}}, \quad (4.9)$$

Проте на процес (4.8) накладаються процеси гідролізу сульфід-іону з утворенням HS⁻ і H₂S (сірководень є дуже слабкою кислотою) і видаленням іону S²⁻ з рівноваги (4.8), внаслідок чого концентрація складових слабо розчинного сульфідів у розчині значно зростає.

Приблизне уявлення про міру зростання розчинності у воді сульфідів металу за рахунок гідролізу дають дані табл. 4.9, в якій наведено значення розчинності сульфідів металів у воді, розраховані за добутками розчинності, і практично визначені [26].

На основі цих даних можна очікувати, що застосування сульфідної очистки дозволить знизити концентрацію домішок важких металів принаймні на 1-2 порядки.

Таблиця 4.9 – Розчинність сульфідів металів у воді (моль·дм⁻³, г·дм⁻³)

Розчинність	CuS	PbS	FeS	ZnS
Розрахована з добутку розчинності	$1,8 \cdot 10^{-19}$	$5,5 \cdot 10^{-15}$	$1 \cdot 10^{-10}$	$3 \cdot 10^{-14}$
Практична, моль·дм ⁻³ [26]	$4,0 \cdot 10^{-6}$	$5,5 \cdot 10^{-6}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$6,7 \cdot 10^{-6}$
Концентрація металу, г·дм ⁻³	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$2,8 \cdot 10^{-3}$	$4,4 \cdot 10^{-4}$

Приклад практичних результатів сульфідної очистки алюмо-амонійного галуна наведені в табл. 4.10.

Запропонована нами і перевірена в лабораторних умовах процедура сульфідного очищення техногенного розчину йодиду натрію полягала у наступному. До 300 мл розчину йодиду натрію з концентрацією основної речовини 15 мас. % додавали 20 мл насиченого при 60 °С водного розчину гідроксиду барію і 10 мл насиченого при 20 °С водного розчину сульфиду барію. Розчин витримували протягом 24 год, після чого відфільтровували. Одержаний розчин упарювали і аналізували на вміст важких елементів. Результати аналізу зведені в табл. 4.11.

Таблиця 4.10 – Ефективність сульфідної очистки алюмо-амонійного галуна ($(\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$) від домішок важких металів за даними [26]

Домішка	Концентрація домішки, мас.%	
	Початкова	Після очистки
Cr	10^{-2}	$(1 \div 3) \cdot 10^{-5}$
Ag	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-5}$
Zn	10^{-2}	$1 \cdot 10^{-3}$
Fe, Mn	Не видаляються	

З наведених результатів витікає, що сульфідна обробка в цілому веде до зниження вмісту важких металів у продукті, однак, у різній мірі. Подібно до

обробки металічним цинком, найбільше зниження вмісту (на 1-2 порядки) спостерігається для металів, що утворюють комплекси з йодид-іонами, Cu і Tl. Вміст домішок важких металів, що утворюють гідроксида, які повністю осаджуються при $pH \sim 10$, знижується приблизно у 2 рази внаслідок вкрай низької концентрації катіонів відповідного металу у розчині.

Таблиця 4.11 – Вміст деяких важких металів у вихідному техногенному розчині йодиду натрію і розчині, обробленому сульфідом барію (у перерахунку на суху сіль)

Розчин	Вміст елементу, % мас.				
	Cu	Fe	Ni	Pb	Tl
Вихідний (№1-0)	$7.4 \cdot 10^{-4}$	$5.2 \cdot 10^{-4}$	$2.16 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$1.23 \cdot 10^{-3}$
Оброблений(№ 4-2)	$<2 \cdot 10^{-5}$	$2.5 \cdot 10^{-4}$	$1.1 \cdot 10^{-3}$	$<2 \cdot 10^{-5}$	$3.0 \cdot 10^{-5}$

4.3 Опис технології неруйнівної переробки залишків сцинтиляційних монокристалів на основі йодиду натрію у йодид натрію високої чистоти

Для практичної реалізації розробленої технології неруйнівної переробки залишків сцинтиляційних монокристалів на основі йодиду натрію у йодид натрію високої чистоти на дільниці виробництва сировини для вирощування монокристалів йодидів натрію та цезію було створено, випробувано і введено в експлуатацію технологічний вузол глибокої очистки розчинів йодиду натрію (Додаток В). Фото технологічного вузла наведено на рис. 4.1.

Технологічний процес (Рис. 4.2) проводиться у відповідності з технологічним регламентом № 04:2021 глибокої очистки розчинів йодиду натрію [63].

Технологічний процес складається з наступних стадій

- завантаження вхідного розчину йодиду натрію у теплообмінний апарат;
- обробка розчину йодиду натрію гідроксидом барію;
- обробка розчину йодиду натрію карбонатом натрію;
- фільтрування обробленого розчину йодиду натрію;

- трикратне кристалізаційне очищення йодиду натрію;
- сушіння і фасування готового продукту.

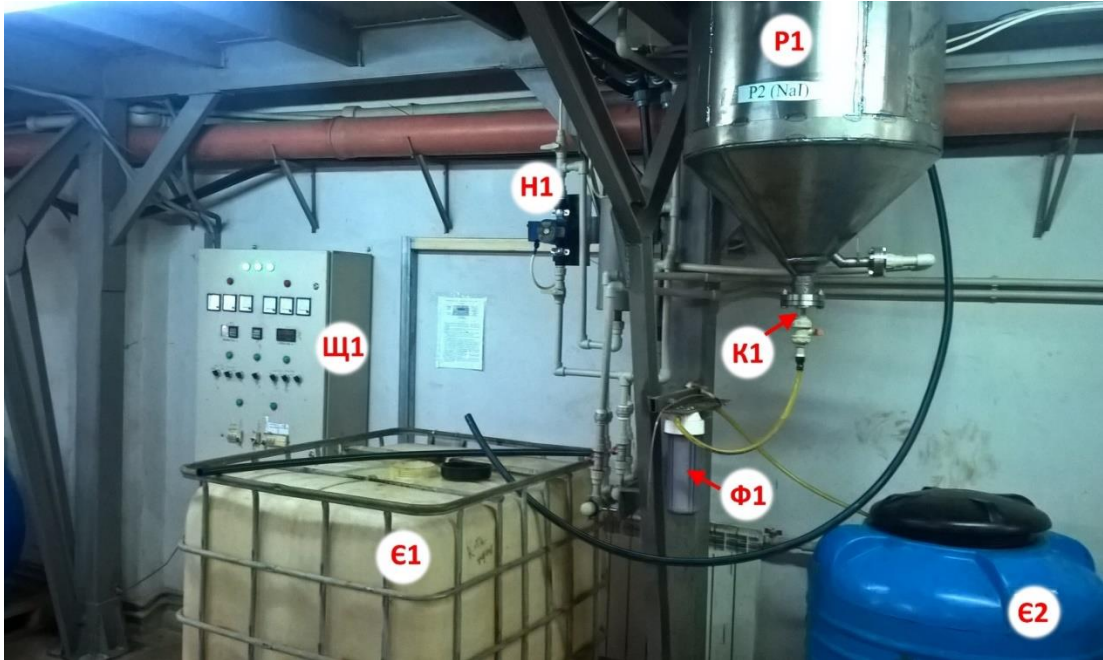


Рисунок 4.1 – Фото технологічного вузла глибокої очистки розчинів йодиду натрію: Щ1 – щит керування температури теплоносія, Є1 – ємність з вихідним розчином йодиду натрію, Н1 – циркуляційний насос для подачі теплоносія в сорочку реактора, P1 – реактор обробки розчину йодиду натрію,

К1 – кран нижнього зливу реактора P1, Ф1- патронний фільтр з поліпропіленовим картриджем, Є2 – ємність для збору очищеного розчину

З поліетиленової ємності Є1 в реактор P1 перепомповують необхідну кількість розчину йодиду натрію.

Реактор P1 представляє собою теплообмінний апарат з титану об'ємом 0,35 м³, обладнаний верхнім люком для додавання реагентів, патрубком, що веде до вакуумної магістралі і донним зливом з корозійностійким покриттям і барботажем пристроєм.

Розчин в реакторі нагрівають 60 °С. Через завантажувальний люк реактора P1 засипають у розчин розраховану кількість гідроксиду барію. Закривають завантажувальний люк, а суміш у реакторі перемішують протягом

2 год повітрям, що подається у реактор через барботажний пристрій.

Таким же чином у розчин додають розраховану кількість карбонату натрію, розчин перемішують барботажем повітря протягом 2 год. Після припинення барботажу розчин в реакторі витримують ще протягом 4 год.

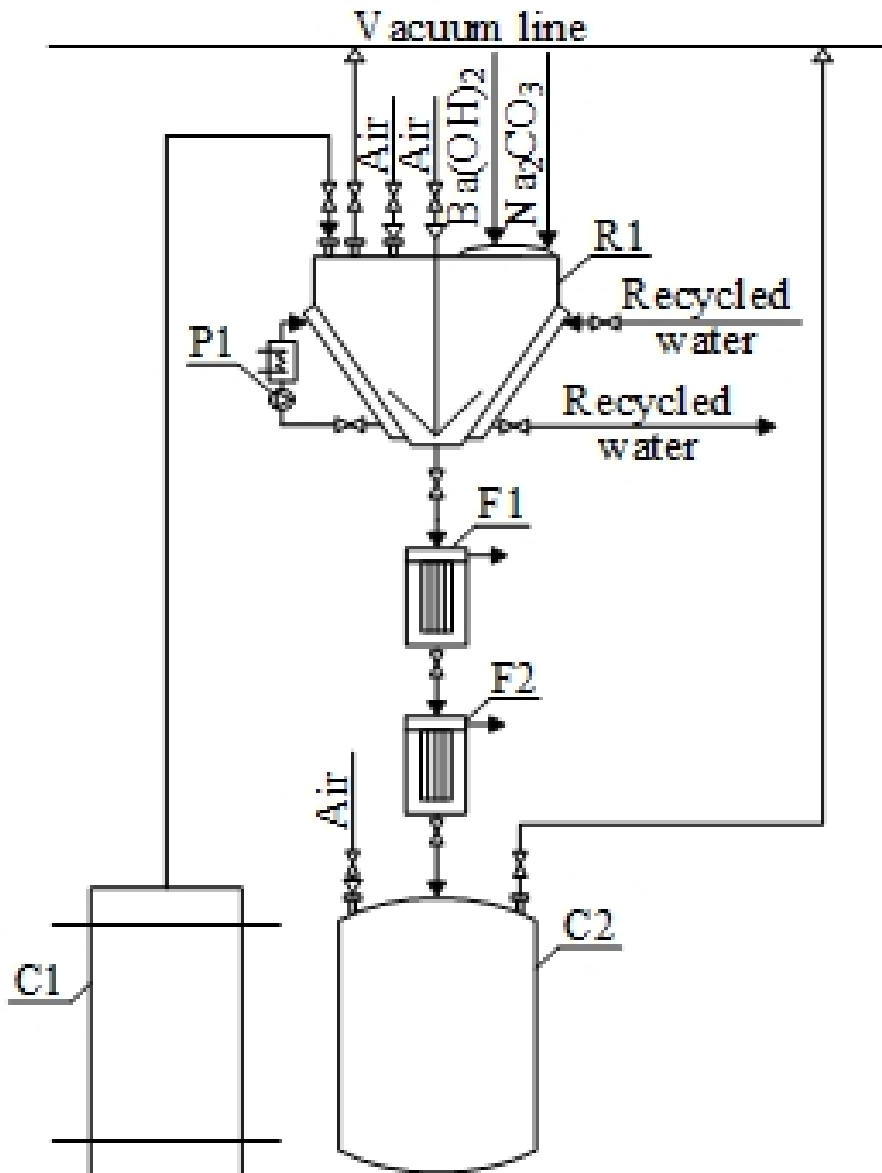


Рисунок 4.2 – Технологічна схема вузла глибокої очистки розчинів йодиду натрію: C1 — транспортна ємність, C2 — збірник, R1 — реактор, P1 — водяна помпа, P2 — циркуляційний насос, F1, F2 — фільтри з поліпропіленовим картриджем

Розчин у реакторі охолоджують до кімнатної температури і пропускають через фільтр Ф1, заправлений прядений пропіленовим картриджем EF-P1 у збірник Є2.

Оброблений розчин піддають кристалізаційному очищенню, принципний опис якого наведений у підрозділі 1.5, детальний опис можна знайти в джерелах [64, 65]. Оскільки іони практично всіх розчинних домішок є слабо ізоморфними по відношенню до іонів Na^+ і I^- [66, 67], то з достатнім ступенем упевненості можна стверджувати, що універсальним методом очищення синтезованого йодиду натрію за прийнятою технологією є перекристалізація; при цьому в систему не вводиться ніяких додаткових реагентів. Необхідний ступінь очищення продукту від лімітованих домішок забезпечується на перших двох стадіях кристалізації дигідрату йодиду натрію зі слабо лужного розчину.

Процес кристалізаційного очищення проводиться наступним чином.

Перша і друга кристалізація йодиду натрію.

Упарювання розчину ведуть в вакуумному випарному апараті при температурі розчину 60-80 °С. Випарювання закінчують при масовій частці йодиду натрію в розчині в межах 73-75 %.

Упарений розчин самопливом зливають в кристалізатор, де спочатку ведуть повільне охолодження розчину до 40-45 °С при безперервному перемішуванні його повітрям за допомогою вакууму. Потім в оболонку кристалізатора подають охолоджену оборотну воду і закінчують кристалізацію $\text{NaI} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при температурі пульпи 20-25 °С.

Охолоджену пульпу кристалів самопливом спрямовують на нутч-фільтр, заправлений поліпропіленовою тканиною, де кристали $\text{NaI} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ відділяють від маточного розчину вакуумом.

Кристали розчиняють у деіонізованій воді і аналогічним чином проводять другу кристалізацію.

Третє випарювання і кристалізація безводного NaI.

Кристали після другої кристалізації розчиняють у деіонізованій воді і упарюють у випарному апараті при температурах 80-90 °С до утворення пульпи кристалів (масова частка NaI у суміші складає приблизно 90 %).

Пульпу безводного NaI, що має температуру приблизно 95 °С, зливають на нутч-фільтр з кошиком, що підігрівається до температури 85-90 °С. Віджимання гарячих кристалів від маточного розчину проводять, не допускаючи охолодження їх до температури нижче 75 °С.

Сушіння і фасування готового продукту.

Йодид натрію з масовою часткою води 5-7 %, одержаний після третьої кристалізації, завантажують рівномірним шаром в титанові лотки і вміщують в холодну вакуум-сушильну шафу. Закривають двері вакуумної сушильної шафи і підключають її до вакуумної магістралі.

Процес сушки продукту складається з наступних стадій.

1. Витримання у холодній вакуумній сушильній шафі, робочий тиск 0,025 атм, температура 60 °С.
2. Нагрівання до 180-200 °С, масова частка води в продукті зменшується до 0,5 %.
3. Розсівання продукту на ситі з діаметром отворів 3 мм.
4. Досушування, температура 200-220 °С, час 2 год.

Загальна тривалість процесу сушіння складає 6-7 год без урахування часу на розсівання продукту. Вимоги до чистоти солі йодиду натрію, одержаної кристалізаційною очисткою розчинів йодиду натрію, синтезованого гідропероксидним способом наведені в [68].

4.4 Результати аналізу дослідних зразків йодиду натрію, одержаних з використанням розробленої технології

Оскільки техногенні розчини йодиду натрію, виготовлені з використанням водопровідної води, є непридатними для неруйнівного очищення (див. підрозділ 4.1), для обробки техногенних розчинів йодиду натрію на створеному

технологічному вузлі нами використовувались розчини, які готували з використанням води, очищеної електроосмосом.

Розчини піддавали хімічному очищенню згідно з описом, наведеним у підрозділі 4.3. Потім йодид натрію очищували кристалізацією. Результати аналізу продукту на вміст домішок наведені в табл. 4.12.

З наведених даних можна бачити, що якість солі, одержаної з техногенних розчинів, виготовлених з використанням очищеної води, є цілком задовільною: вміст нормованих домішок відповідає вимогам технологічної документації [68].

Таблиця 4.12 – Результати аналізу зразків солі йодиду натрію, одержаної гідропероксидним способом (партія №8), методом неруйнівної очистки техногенних розчинів, виготовлених з використанням очищеної води (партії №9-11)

	Cu	Pb	Fe	Al	Cr	Mn	Ni	Ti
Вихідний розчин	$3 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$<3 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-5}$
№8	$<5 \cdot 10^{-6}$	$<5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$<5 \cdot 10^{-5}$	$<3 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<3 \cdot 10^{-5}$	$<3 \cdot 10^{-5}$
№9	$6 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$<5 \cdot 10^{-5}$	$<3 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<3 \cdot 10^{-5}$	$<3 \cdot 10^{-5}$
№10	$5 \cdot 10^{-6}$	$<5 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$<5 \cdot 10^{-5}$	$<3 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<3 \cdot 10^{-5}$	$<3 \cdot 10^{-5}$
№11	$6 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$<3 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<3 \cdot 10^{-5}$	$<2 \cdot 10^{-5}$

	K	Mg	Ca	SO ₄ ²⁻
Вихідний розчин	$1 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-3}$
№8	$2,2 \cdot 10^{-4}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$<5 \cdot 10^{-4}$
№9	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-4}$
№10	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$<5 \cdot 10^{-4}$
№11	$2,2 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$<5 \cdot 10^{-4}$

4.5 Вирощування зразків монокристалів NaI:Tl і дослідження їх функціональних властивостей

Придатність виготовленої солі для вирощування монокристалів була перевірена на практиці, з йодиду натрію партії № 11 методом Кіропулоса були вирощені монокристали NaI:Tl і визначено їх функціональні параметри. Для порівняння були виготовлені монокристали, вирощені з йодиду натрію, одержаного на стандартній технологічній лінії з вихідних чистих реагентів гідропероксидним способом (партія №8).

Вимірювання світловиходу і енергетичного розділення проводилось на устаткуванні дослідного виробництва Інституту сцинтиляційних матеріалів НАН України. Результати зведені в табл. 4.13.

Таблиця 4.13 – Результати дослідження функціональних параметрів монокристалів NaI:Tl, вирощених з сировини, одержаної стандартним гідропероксидним способом (партія №8) і шляхом неруйнівної очистки техногенних розчинів йодиду натрію за технологією, розробленою в даній роботі (партія №11)

№ партії	Номер детектора	Розташування зразка в булі	Концентрація талію, мас.%	L*	R**
№8	391-Р3-С	середина	0,077	4,2	6
№8	391-Р3-Н	низ	0,093	4,3	6,1
№11	394-Р3-В	верх	0,084	4,3	6,1
№11	394-Р3-С	середина	0,077	4,3	6,2

*L – світловихід, умовні одиниці;

**R – енергетичне розділення, %.

З наведених даних можна бачити, що функціональні параметри кристалів, вирощених з сировини, одержаної за технологією, розробленою в даній роботі, практично такі ж, як і кристалів, одержаних з солі високої чистоти.

Керуючись технологічною документацією і результатами, наведеними в табл. 4.12 і 4.13, комісія Інституту сцинтиляційних матеріалів НАН України

ввела вузол глибокої очистки розчину йодиду натрію дільниці виробництва сировини для вирощування монокристалів йодидів натрію та цезію в експлуатацію (Додаток В). Розроблену технологію неруйнівної переробки залишків сцинтиляційних монокристалів на основі йодиду натрію у йодид натрію високої чистоти було зареєстровано (Додаток Г).

Висновки з розділу 4

1. З'ясовано закономірності очищення техногенних розчинів йодиду натрію від домішок на різних стадіях процесу неруйнівної переробки з метою повернення солі у виробництво монокристалів.
2. Процес неруйнівного очищення техногенних розчинів йодиду натрію з використанням попередньої хімічної обробки гідроксидом барію і карбонатом натрію є ефективним для видалення домішок магнію та важких металів.
3. При кристалізаційному очищенні техногенного розчину йодиду натрію найменша ефективність досягається на заключній гарячій кристалізації безводної солі, оскільки при цьому утворюється безводний йодид натрію, ізоморфний відповідним сполукам калію, рубідію та цезію. На перших двох стадіях кристалізації вказані домішки відтісняються ефективніше, оскільки основна речовина кристалізується у вигляді $\text{NaI} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, який є ізодиморфним до сполук інших лужних металів.
4. Застосування обробки техногенного розчину йодиду натрію активним металом цинком веде до суттєвого зниження вмісту важких металів, таких як мідь і талій.
5. Сульфідна обробка техногенного розчину йодиду натрію веде до зниження вмісту важких металів у продукті, причому найбільше зниження вмісту – на 1-2 порядки – спостерігається для металів, що утворюють комплекси з йодид-іонами. Вміст домішок важких металів, що утворюють гідроксиди, знижується приблизно у 2 рази внаслідок вкрай низької концентрації катіонів відповідного металу у розчині, що обробляється сульфід-іонами.

6. Вміст домішок у йодиді натрію, одержаному з техногенних розчинів, виготовлених з використанням очищеної води, відповідає вимогам технологічної документації.
7. Функціональні параметри сцинтиляційних кристалів на основі йодиду натрію, вирощених з сировини, одержаної за неруйнівною технологією переробки техногенного розчину йодиду натрію, розробленою в даній роботі, є практично такими ж, як і для кристалів, одержаних з солі високої чистоти.
8. З використанням одержаних результатів було розроблено технологію неруйнівної переробки техногенних розчинів йодиду натрію, впроваджено на дослідному виробництві Інституту сцинтиляційних матеріалів НАН України.

Основні положення цього розділу викладено у публікаціях автора [69, 70].

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

1. Низькотемпературна мішана кристалізація (НМК) розчинів йодиду цезію, що включає масову кристалізацію і кристалізацію водно-сольової евтектики, є простим і зручним методом для зниження концентрації ізоморфних домішок і сульфатів. У процесі кристалізації продукт не очищується від домішки міді і збагачується домішкою талію. Після 20 циклів НМК прямий вихід CsI складає 53 % проти 20-25 % після трикратної масової кристалізації.
2. Концентрація іонів натрію у техногенному розчині вище, ніж $(5 \div 9) \cdot 10^{-2}$ мас. % заважає ефективному видаленню домішки калію з йодиду цезію при НМК.
3. Для Na^+ ефективний коефіцієнт очищення β знаходиться в межах 0,6-0,7 на перших трьох циклах НМК, а потім знижується до 0,5, відповідні значення β для K^+ змінюються від 0,74 до 0,5-0,53. Для Rb^+ значення β знаходиться в межах 0,65-0,75. Для Cu^+ значення β близьке до одиниці, для Tl^+ $\beta > 1$. Домішка талію не може бути видалена з водних розчинів йодиду цезію кристалізаційними методами.
4. При зниженні температури морозильної камери від $-14\text{ }^\circ\text{C}$ до $-19\text{ }^\circ\text{C}$ значення β для ізоморфних домішок (Na, K, Rb) наближається до 1 (0,87-0,89) і практично не залежить від радіусу катіону-домішки.
5. Обробка техногенного розчину йодиду цезію металічним магнієм в лабораторних умовах веде до зниження вмісту сполук важких металів, а домішок Tl^+ і Cu^+ до значень, нижчих від вимог ТУ, а на технологічному обладнанні протягом однієї операції обробки досягається 4-5-кратне очищення розчинів від домішок важких металів.
6. Створено технологію неруйнівного очищення розчинів залишків вирощування монокристалів на основі йодиду натрію від домішок важких та лужноземельних металів і сульфатів. Встановлено, що при неруйнівному очищенні найгірше видаляються домішки Ca^{2+}

(концентрація знижується у 5 разів) і домішки лужних металів (концентрація знижується у 3-6 разів). Визначено граничні концентрації домішок у техногенних розчинах йодиду натрію, які можуть бути очищені до вимог ТУ У 24.1-04836770-018:2006 шляхом неруйнівної переробки.

7. Сіль йодиду натрію, одержана за розробленою технологією неруйнівного очищення, відповідає вимогам ТУ У, а сцинтиляційні монокристали NaI(Tl), вирощені з такої сировини мають функціональні характеристики, що відповідають вимогам замовників.

Результати роботи впроваджені в Інституті сцинтиляційних матеріалів Національної академії наук України при виконанні робіт з синтезу сировини для вирощування йодидних сцинтиляційних монокристалів.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Баник В.В., Чергинец В.Л., Кривко И.П., Щерблюк Е.Н. Технология получения хлорида цезия и иода из отходов монокристаллов CsI(Tl). VII Всесоюзн. конф. по химии и технологии редких щелочных элементов: тез.докл. Апатиты, 1988. С.117.
2. Способ очистки йода. Авторское свидетельство №1309486, СССР. № 3773059, заявл. 18.07.1984, опубл. 08.01.1987.
3. Способ выделения йода из содержащих его растворов. Авторское свидетельство №1354597, СССР. № 4024604, заявл. 06.01.1986, опубл. 22.07.1987.
4. Спосіб одержання кристалічного йоду та пристрій для його здійснення. Патент №73684, Україна. № 2004032106, заявл. 23.03.2004, опубл. 15.08.2005, Бюл. №8.
5. Спосіб одержання йодиду цезію . Патент на корисну модель №79480, Україна: МПК (2013.01) С30В 9/00, С01D 3/12 (2006.01). № u201211843, заявл. 15.10.2012, опубл. 24.04.2013, Бюл. № 8.
6. Спосіб сушіння натрію йодистого. Патент №34298, Україна: F26В 5/04 (2006.01), F26В 7/00, С01D 3/00. № u200801966, заявл. 18.02.2008, опубл. 11.08.2008, Бюл. № 15.
7. Спосіб одержання йодиду натрію. Патент на корисну модель №41568, Україна: С01В 9/00, С01D 3/00. № u200900073, заявл. 05.01.2009, опубл. 25.05.2009, Бюл. № 10.
8. Харчовий продукт «Йодіум». Деклараційний Патент №55041, Україна: А23L 1/03 (2006.01). № u2002065017, заявл. 18.06.2002, опубл. 17.03.2003, Бюл. № 3.
9. Спосіб одержання йодату калію. Деклараційний Патент №15301. Україна: С01В 11/00, С25В 1/24 (2006.01). № u200600300. , заявл. 12.01.2006, опубл. 15.06.2006, Бюл. № 6.

10. Бальних В.Д., Білов Ю.П., Бояринцев А.Ю., Вавуліцький О.С., Мазуренко Є.А., Овчінніков А.І., Смирнов М.М., Чергинець В.Л. Розробка технологій і організація виробництва йод- і бромвмісних продуктів в Україні. Цикл робіт на здобуття Державної премії України у галузі науки і техніки 2010 р.-Т. 2.1.-117 с.
11. Meier D., Treadwell W.D. Über die Anreicherung und Bestimmung von Rubidium- und Cäsiumchlorid neben grossen Mengen von Natrium- und Kaliumchlorid. *Helv. Chim. Acta.* 1951. V.34, No 3. P.805-813.
12. Плющев В.Е., Степин Б.Д. Химия и технология соединений лития, рубидия и цезия. Москва : Химия, 1970. 406 с.
13. Плющев В.Е., Степина С.Б., Лепешкова Л.И. Изотриполигалогениды близких по свойствам щелочных элементов и их применение для очистки соединений рубидия от цезия. Доклады АН СССР. 1963. Т.148, №3. С. 601-604.
14. Способ очистки соединений рубидия от цезия. Авторское свидетельство №148388. СССР: кл. 12l, 16. № 744901/23-4; заявл. 16.09.61, опубл. 1962, Бюл. № 13.
15. Степина С.Б., Плющев В.Е., Лепешкова Л.И. Об удалении микропримеси цезия из солей рубидия. Журн. неорган. хим. 1963. Т.8, №2. С. 487-489.
16. Бланк А.Б. Анализ чистых веществ с применением кристаллизационного концентрирования. Москва : Химия, 1986.-184 с.
17. Бланк А. Б., Чепурная В. Г. Очистка йодида цезия методом направленной кристаллизации криотектического раствора. Массовая кристаллизация. 1977. Вып.3. С. 84-91.
18. Баник В.В., Бланк А.Б., Смирнова О.М. Получение йодида цезия высокой степени чистоты. VII Всесоюзн. конф. по химии и технологии редких щелочных элементов. Апатиты, 1988: Тез.докл., Апатиты.-1988.-С. 120.

19. Eksperiandova L.P. Purification of raw material for cesium iodide single crystals and impurity concentration by low-temperature directional crystallization. *Funct. Mater.* 2010. V.17, No.3. P.401-403.
20. Экспериандова Л.П. Нетрадиционные приемы в анализе функциональных материалов и объектов окружающей среды. Харьков : «ИСМА», 2011.- 252 с.
21. Ксензенко В.И., Стасиневич Д.С. Химия и технология брома, йода и их соединений. Учебное пособие для вузов. 2-е изд. перераб. и доп. Москва : Химия. 1995. 432 с.
22. Способ выделения йода из буровых вод. Патент №RU 2100271 РФ: С01В 7/14. №95120958/25 , заявл. 09.12.1995, опубл. 27.12.1997.
23. Спосіб одержання йоду кристалічного. Патент України на корисну модель №142981: С01В 7/13 (2006.01), С01В 7/14 (2006.01) / Чергинець В.Л., Ребров О.Л., Пономаренко Т.В., Реброва Т.П., Варич А.Г. ; № u201911731, заявл. 09.12.2019, опубл. 10.07.2020, Бюл. №13/2020.
24. Wakaki M., Shibuya T., Kudo K. Physical properties and data of optical materials.-Oxford : CRC Press, 2007. 562 p.-p.447.
25. Ефимов А. И., Белорукова Л. П., Василькова И.В., Чечев В.П. Свойства неорганических соединений. Справочник. Ленинград : Химия, 1983. 392 с.
26. Степин Б.Д., Горштейн И.Г., Блюм Г.З. и др. Методы получения особо чистых неорганических веществ. Ленинград : Химия, 1969. 480 с.
27. Cherginets V.L. Ponomarenko T.V., Rebrova T.P., Varich A.G., Rebrov A.L., Datsko Yu.N. On the features of crystallization methods used for the purification of aqueous solutions of cesium iodide. *Funct. Mater.* 2018. V.25, No 3. P.594-600.
28. Спосіб одержання йодидної кислоти. Патент на корисну модель №101028, Україна: С01В 7/13 (2006.01) / Чергинець В.Л., Реброва Т.П., Науменко В.О., Пономаренко Т.В., Варич А.Г., Реброва Н.В.; № u 201501214, заявл. 13.02.2015, опубл. 25.08.2015, Бюл.№16.

29. Sysoeva E., Tarasov V., Zelenskaya O. Comparison of the methods for determination of scintillation light yield. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2002. V.486. 67–73.
30. Сцинтилятори упаковані. Методи контролювання технічного світлового виходу та роздільної здатності : ДСТУ ІЕС 62372:2009. Національний стандарт України, ядерне приладобудування (ІЕС 62372: 2006, IDT), Київ: Держспоживстандарт України, 2009.
31. Киргинцев А.Н., Трушникова Л.Н., Лаврентьева В.Т. Растворимость неорганических веществ в воде. Ленинград : Химия, 1972.- 248 с.
32. Boyarintsev A.Yu., Cherginets V.L., Ponomarenko T.V., Rebrova T.P., Varich A.G., Bryleva E.Yu., Sheina T.V., Varchenko V.V., Yurchenko O.I. On some features of low-temperature mixed crystallization of CsI solutions obtained from industrial wastes. *Funct. Mater.* 2017. V.24, No4. P.640-648.
33. Химическая энциклопедия: в 5 т. Т. 2: Даффа-Меди . Редкол. Кнунянц И. Л. и др. Москва : Советская энциклопедия, 1990. 671 с.
34. Kravchuk I.F., Urusov V.S. Jump of impurity distribution coefficients in region of micro-concentrations during crystallization of melts. *Doklady Akademii nauk SSSR.* 1978. V. 239, №. 2. P. 364-367.
35. Grigorash I.P., Karelin V.V., Urusov V.S. On the equilibrium distribution coefficient jump in the $\text{CaF}_2\text{-BaF}_2$ system. *Doklady Akademii nauk SSSR.* 1981. V. 258, №. 3. P. 652-655.
36. Химическая энциклопедия: в 5т. Т. 4.: Полимерные-Трипсин. Редкол. Зефиров Н.С. и др. Москва : Большая Российская энциклопедия. 1995. 639 с.
37. Radii for All Species. <http://abulafia.mt.ic.ac.uk/shannon/radius.php> (Last visited 05.07.2024).
38. Панова А. Н., Мустафина Р. Х. Влияние примеси меди на оптические и сцинтилляционные свойства кристаллов на основе йодистого цезия.

- Монокристаллы и техника. Харьков: ВНИИ монокристаллов, 1976. Вып. 14. С. 110–114.
39. Copper(I) iodide. [https://en.wikipedia.org/wiki/Copper\(I\)_iodide](https://en.wikipedia.org/wiki/Copper(I)_iodide) (Last visited 05.07.2024).
40. Чергинец В. Л., Баник В. В. Кислотные свойства катионов и растворимость оксидов в расплаве эвтектики KCl-NaCl при 973 К. Расплавы. 1991. № 1. С. 66–69.
41. Boyarchuk T. P., Khailova E.G., Cherginets V. L. Potentiometric measurements in molten chlorides. The oxide solubility in molten CsCl-KCl-NaCl at 600 °C, *Electrochim.Acta*. 1993. V. 38, No 10. P. 1481–1485.
42. Solubility product constants.
http://www2.chm.ulaval.ca/gecha/chm1903/6_solubilite_solides/solubility_products.pdf (Last visited 05.07.2024).
43. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. Справ, изд.-6-е изд., перераб. и доп. Москва : Химия, 1989. 448 с.
44. Balamurugan N., Arulchakkaravarthi A., Selvakumar S., Lenin M., Kumar R., Muralithar S., Sivaji K., Ramasamy P. Growth and characterization of undoped and thallium doped cesium iodide single crystals. *J. Cryst. Growth*. 2006. V. 286, No 2. P. 294–299.
45. Панова А.Н., Шахова К.В., Ширан Н.В. и др. Распределение натрия, фото- и радиолюминесценция в кристаллах CsI-NaI. Монокристаллы, сцинтилляторы и органические люминофоры. Харьков : ВНИИ монокристаллов, 1969. Вып. 5, Ч.1. С. 293–298.
46. Capelletti R., de Benedetti E. Aggregation of divalent impurities in sodium chloride doped with cadmium. *Phys. Rev*. 1968. V.165, No 3. P.981-985.
47. Гладышев Г.Е., Шахетова Е.С. Кинетика агрегации и растворения примеси в кристаллах галогенидов щелочных металлов. Неорг. материалы. 1989. Т.25, №3. С. 488-491.

48. Панова А. Н., Шахова К. В. Распределение примесей щелочных металлов в монокристаллах CsI. Монокристаллы и техника. – Харьков : ВНИИ монокристаллов, 1970. Вып. 3. С. 102107.
49. Бланк А. Б., Шевцов Н. И. Сегрегация ионов щелочных металлов при центробежной направленной кристаллизации йодида цезия. Монокристаллы и техника. Харьков : ВНИИ монокристаллов, 1976. Вып. 14. С. 187–192.
50. Лабораторный регламент получения соли йодида цезия для выращивания монокристаллов CsI(Tl) из водных растворов цезия. Институт сцинтилляционных материалов НАН Украины, 2017.
51. Глобус М.Е., Гринев Б.В. Неорганические сцинтилляторы. Харьков: Акта, 2000. 161 с.
52. Globus M., Grinyov B., Kim J.K. Inorganic scintillators for modern and traditional applications. Kharkiv : Institute for single crystals, 2005. 584 p.
53. Спосіб очистки йодиду цезію для виробництва монокристалів. Патент на корисну модель №124026, Україна: С01В 9/06 (2006.01), С01D 3/12, С03В 13.00 / Пономаренко Т.В., Реброва Т.П., Варич А.Г., Чергинець В.Л., Бояринцев А.Ю.; № у 201711363, заявл. 20.11.2017, опубл. 12.03.2018, Бюл. №5.
54. Спосіб очистки йодиду цезію: Патент України на корисну модель №124028, Україна: С01В 9/00, С01D 3/12 (2006.01), С03В 13.00 / Пономаренко Т.В., Реброва Т.П., Варич А.Г., Чергинець В.Л., Бояринцев А.Ю.; № у 20171178, заявл. 20.11.2017, опубл. 12.03.2018, Бюл. №5.
55. Cherginets V.L., Ponomarenko T.V., Rebrova T.P., Varich A.G., Rebrov A.L., Datsko Yu.N. On efficiency of low-temperature crystallization for the purification of aqueous solutions of cesium iodide from isomorphic admixtures. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*. 2018. No. 6. P. 159-164.

56. Grinyov B.V., Cherginets V.L., Rebrova T.P., Ponomarenko T.V., Varich A.G., Rebrov A.L. Technology of deep purification of cesium iodide single crystal production wastes from heavy metals. *Nauka Innov.* 2020. V.16, No 1. P.48-55.
57. Ребров О.Л., Чергинець В.Л., Реброва Т.П., Пономаренко Т.В., Варич А.Г. Розподіл домішок при низькотемпературній спрямованій кристалізації водно-сольової евтектики CsI-H₂O, одержаної з відходів виробництва. Межд. шк.-семинар «Сцинтилляционные процессы и материалы для регистрации ионизирующего излучения» : тез. докл., 10-13 сентября 2017 г.-Харьков / ИСМА, 2017.-С.12.
58. Чергинець В.Л., Пономаренко Т.В., Реброва Т.П., Варич А.Г., Ребров О.Л. Особливості кристалізаційних методів очистки водних розчинів йодиду цезію. XX Укр. конф. з неорг.хім. за участю закордонних учених до 100-річчя заснування Національної академії наук України: тез. доп., 17-20 вересня 2018 р., Дніпро, 2018. С.207.
59. Чергинець В.Л., Пономаренко Т.В., Реброва Т.П., Варич А.Г., Дацько Ю.М., Ребров О.Л., Горбачова Т.Є. Очищення йодиду цезію методом низькотемпературної мішаної кристалізації техногенних розчинів і сцинтиляційні властивості монокристалів CsI (Tl), одержаних з такої сировини. Науково-звітна сесія цільової програми наукових досліджень НАН України «Нові функціональні речовини і матеріали хімічного виробництва»: тез. доп., 13 грудня 2018 р., Київ, 2018. С.52-53.
60. Чергинець В.Л., Пономаренко Т.В., Реброва Т.П., Варич А.Г., Ребров О.Л. Особливості очищення техногенних розчинів йодиду цезію від катіонних домішок. В кн. Цільова програма наукових досліджень НАН України «Нові функціональні речовини і матеріали хімічного виробництва». Наукова звітна сесія. Тези доповідей учасників та програма, 14 грудня 2017 р., Київ. Київ / ТОВ «Видавничий дім «АртеК»», 2017. С.54-55.
61. Гороновский И. Т., Назаренко Ю. П., Некряч Е. Ф. Краткий справочник по химии. 5 видання. К. : Наукова думка, 1987. 348 с.

62. <https://esi.in.ua/product/karbonat-natriya-soda-kalczinirovannaya-marki-b/>.
(дата звернення 05.07.2024).
63. Технологічний регламент № 4:2021 глибокої очистки розчинів йодиду натрію. Інститут сцинтиляційних матеріалів НАН України, Харків, 2021.- 30 с.
64. Особо чистые вещества для монокристаллов. Натрий йодистый. Технические условия ТУ 6-09-5455-89.
65. Технологический регламент №526-85 производства натрия йодистого натрия «осч». Усольское ПО «Химпром», Усол е-Сибирское, 1985.
66. Ферсман Е.А. Избранные труды. Т. III. Москва: АН СССР, 1955. 798 с.
67. Горштейн Г.И. Материалы Всесоюзного совещания по методам получения особо чистых веществ. Москва : НИИТЭХИМ, 1967. С. 75-95.
68. Технологічний регламент № 22:2020 отримання солі йодиду натрію особливої чистоти для вирощування монокристалів NaI(Tl). Інститут сцинтиляційних матеріалів НАН України, Харків, 2020.- 45 с.
69. Grinyov B.V., Cherginets V.L., Rebrova T.P., Ponomarenko T.V., Varich A.G., Taranyuk V.I., Rebrova N.V., Grippa O.Yu., Rebrov O.L. Technology of non-destructive processing sodium iodide technogenic solutions into charge for single crystal growth. Nauka Innov. 2023. V. 19, N 1. P. 63-70. DOI: <https://doi.org/10.15407/scine19.01.063>.
70. Varich A.G., Cherginets V.L., Rebrov O.L., Ponomarenko T.V., Rebrova T.P. The development of technological routine for sodium iodide based wastes reprocessingю Int. workshop for young scientists "Functional materials for technical and biomedical applications": Abstracts, September 18-20, 2023, Kharkiv, Ukraine. Kharkiv, 2023. P.26.

ДОДАТОК А

Акт введення в експлуатацію вузла глибокої очистки техногенних розчинів йодиду цезію від домішок важких металів сектору впровадження технологій вирощування монокристалів відділу впровадження науково-технічних розробок Інституту скінтіляційних матеріалів НАН України

ЗАТВЕРДЖУЮ
 Заст. директора з наукової роботи
 Інституту скінтіляційних матеріалів
 НАН України
 к.т.н. Бояринцев А.Ю.



« 26 листопада » 2018 р.

АКТ

введення в експлуатацію вузла глибокої очистки техногенних розчинів йодиду цезію від домішок важких металів сектору впровадження технологій вирощування монокристалів відділу впровадження науково-технічних розробок Інституту скінтіляційних матеріалів НАН України

26 листопада 2018 р.

Комісія, створена наказом в.о. директора Інституту скінтіляційних матеріалів НАН України № 182/01 від 19 листопада 2018 р. у складі головного інженера Інституту скінтіляційних матеріалів НАН України (ІСМА НАН України) Бреславського І.А., заступника завідувача відділу впровадження науково-технічних розробок ІСМА НАН України Ковальчука С.М. завідувача лабораторії синтезу скінтіляційних матеріалів Чергинця В.Л. і завідувача відділу охорони праці і екології ІСМА НАН України Петрової Т.П. після перевірки роботи вузла глибокої очистки техногенних розчинів йодиду цезію від домішок важких металів сектору впровадження технологій вирощування монокристалів відділу впровадження науково-технічних розробок Інституту скінтіляційних матеріалів НАН України і показників якості (вмісту талію і важких металів) експериментальних зразків, встановила що наступне обладнання:

1. Транспортна ємність (Ємність 100 л П/Е), Інв.№11750015;
2. Мірна ємність для води Simax (Бункер 150 л), Інв.№101490036;
3. Ємність УХП V-500 1075x830, Інв.№11700130;
4. Теплообмінний апарат конічний (Випарний апарат з титану), Інв.№10490607;
5. Насос ВВН 1-1.5 з торцевим ущільненням валу, Інв.№10410110;
6. Насос-дозатор DLX MA/AD, Інв.№0200219;
7. Натрубний фільтр 20" з прозорим корпусом, Інв.№ б/н;

яке входить до складу технологічної схеми вузла глибокої очистки техногенних розчинів йодиду цезію від домішок важких металів підключене згідно з технологічною схемою (додається) дослідно-промислового технологічного регламенту № 02:2018 глибокої очистки розчинів йодиду цезію від домішок важких металів.

Стан безпеки обладнання і санітарного стану засвідчений Актом-дозволом на проведення робіт на технологічному вузлі глибокої очистки техногенних розчинів йодиду цезію від домішок важких металів.

Вихідний розчин йодиду цезію і одержані дослідні зразки мають такі показники (копія протоколу випробувань додається):

Походження зразка	Вміст, % мас.		
	Mg	Tl	Сумарний вміст інших важких металів
Вихідний розчин CsI	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-5}$
Розчин CsI після першої прокачки через фільтри з магнієм і активним вугіллям	$2,1 \cdot 10^{-2}$	$4,5 \cdot 10^{-4}$	$<1 \cdot 10^{-5}$
Розчин CsI після другої прокачки через фільтри з магнієм і активним вугіллям	$2,3 \cdot 10^{-2}$	$8 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$
Розчин CsI після третьої прокачки через фільтри з магнієм і активним вугіллям	$2,4 \cdot 10^{-2}$	$6,0 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$
Розчин CsI після четвертої прокачки через фільтри з магнієм і активним вугіллям	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$3,5 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$
ТУ У 24.13.31331736-002-2004	$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$

Одержаний розчин є придатним для подальшої очистки згідно з лабораторним регламентом одержання йодиду цезію для вирощування монокристалів CsI(Tl) 2017 р.

Виходячи з результатів перевірки, вузол глибокої очистки техногенних розчинів йодиду цезію від домішок важких металів вести в експлуатацію.

Головний інженер

Заступник завідувача відділу впровадження науково-технічних розробок

Завідувач лабораторії синтезу скінтіляційних матеріалів

Завідувач відділу охорони праці і екології

І.А. Бреславський

С.М. Ковальчук

В.Л. Чергинець

Т.П. Петрова

Додаток Б
Реєстраційна картка технології глибокої очистки йодиду цезію,
одержаного з відходів монокристалів, від домішок важких металів
Реєстраційна картка технології (РКТ)

5436. Державний реєстраційний номер: 0624U000018

5517. № Держреєстрації НДДКР: 0118U005158

5256. Особливі позначки: 5

9000. Походження технології: С

9159. Договір: Договір № 18 від 03.09.2018 р.



Відомості про заявника технології

2459. Код ЄДРПОУ (або реєстраційний номер облікової картки платника податків для фізичних осіб): 23756522

2151. Повне найменування юридичної особи (або П.І.Б.)

1 - українською мовою

Інститут сцинтиляційних матеріалів Національної академії наук України

2 - англійською мовою

Institute for Scintillation Materials of National Academy of Science of Ukraine

2358. Скорочене найменування юридичної особи: ІСМА НАН України

2655. Місцезнаходження: проспект Науки, буд. 60, м. Харків, Харківський р-н., Харківська обл., 61072, Україна

2934. Телефон / Факс: 380573410161; 380573404474

2394. Адреса електронної пошти/веб-сайт: info@isma.kharkov.ua; http://www.isma.kharkov.ua

1333. Форма власності, сфера управління: Національна академія наук України

Відомості про власника технології

2458. Код ЄДРПОУ (або реєстраційний номер облікової картки платника податків для фізичних осіб): 23756522

2152. Повне найменування юридичної особи (або П.І.Б.)

1 - українською мовою

Інститут сцинтиляційних матеріалів Національної академії наук України

3 - англійською мовою

Institute for Scintillation Materials of National Academy of Science of Ukraine

2360. Скорочене найменування юридичної особи: ІСМА НАН України

2656. Місцезнаходження: проспект Науки, буд. 60, м. Харків, Харківський р-н., Харківська обл., 61072, Україна

2935. Телефон / Факс: 380573410161; 380573404474

2395. Адреса електронної пошти/веб-сайт: info@isma.kharkov.ua; http://www.isma.kharkov.ua

1332. Форма власності, сфера управління: Національна академія наук України

Джерела, напрями та обсяги фінансування

7700. КПКВК: 6541230

7201. Напрямок фінансування: 2.2 - прикладні дослідження і розробки

Код джерела фінансування	Обсяг фінансування, тис. грн.
7711	750,00
7713	750,00

Терміни виконання роботи

7553. Початок виконання НДДКР: 09.2018

7362. Закінчення виконання НДДКР: 12.2018

Відомості про технологію

9027. Назва технології

1 - українською мовою

Технологія глибокої очистки йодиду цезію, одержаного із залишків монокристалів.

3 - англійською мовою

Technology of deep purifications of cesium iodide obtained from the single crystal fragments.

9125. Опис технології

1. Мета, для досягнення якої розроблено чи придбано технологію

Технологію розроблено з метою переробки залишків великогабаритних монокристалів на основі йодиду цезію у особливо чистий йодид цезію зі зниженим вмістом домішок важких металів.

2. Основна суть технології

Технологія полягає у видаленні домішок важких металів з водних розчинів залишків вирощування монокристалів на основі йодиду цезію для одержання йодиду цезію особливої чистоти для вирощування монокристалів.

3. Анотований зміст

Активне вугілля промивають від вугільного пилу питною водою і засипають у натрубний фільтр з картриджем. Магній металічний промивають від пилу холодною питною водою і засипають у натрубний фільтр з картриджем. Завантажують вхідний розчин йодиду цезію у теплообмінний апарат, нагрівають його до 60 °С і витримують протягом 1 год. Після цього фільтрують розчин через блок фільтрів з активним вугіллем і магнієм. Потім ще двічі фільтрують одержаний розчин через патронний фільтр, заповнений магнієм. Продукт відправляють на кристалізаційне очищення.

4. Проблеми, які технологія дає змогу вирішувати

Технологія дає змогу переробляти залишки монокристалів на основі йодиду цезію у сіль високої чистоти для застосування у якості вихідної сировини для вирощування монокристалів на основі йодиду цезію. Це замикає технологічний цикл вирощування монокристалів на основі йодиду цезію.

5. Ознаки новизни технології

Послідовне застосування активного вугілля та магнію для сорбції важких металів у молекулярній та іонній формі відповідно.

6. Складові технології

– завантаження техногенного розчину йодиду цезію у теплообмінний апарат і нагрівання; – фільтрування розчину йодиду цезію через систему натрубних фільтрів з активним вугіллем і потрійна очистка металічним магнієм.

Опис технології англійською мовою

The technology of deep purifying solutions of cesium iodide single crystal wastes from admixtures of heavy metals consists in sequential filtering the treated solution through cartridge filters filled with active carbon and metallic magnesium.

9127. Технічні характеристики

Потужність виробництва – 15 м3 очищеного розчину йодиду цезію на рік.

9128. Техніко-економічний чи соціальний ефект

Технологія дозволяє переробляти до 15 м3 на рік забруднених розчинів йодиду цезію у розчин йодиду цезію високої чистоти. При цьому токсичні важкі метали осаджуються на магнію в компактній формі, що загалом забезпечує екологічну чистоту технології вирощування монокристалів на основі йодиду цезію. Економічний ефект буде оцінений після 1 року застосування технології.

5490. Об'єкти інтелектуальної власності

Немає.

9156. Основні переваги порівняно з існуючими технологіями

Технологія дозволяє отримувати сіль із залишків йодиду цезію за рахунок обробки їх активним вугіллям та магнієм, що дозволяє одержати йодид цезію особливої чистоти. Таким чином замикається технологічний цикл вирощування монокристалів на основі йодиду цезію.

9155. Галузь застосування

Технологія неорганічних речовин, вирощування монокристалів.

9158. Інформація щодо потенційних ринків збуту технології

США, ЄС, Україна.

9160. Інформація щодо потенційних ринків збуту продукції, виробленої з використанням технології

США, Канада, Німеччина, Франція, Фінляндія, Нідерланди, Данія, Італія, Україна.

9157. Ступінь відпрацювання технології

– якщо технологічну документацію розроблено за результатами лабораторних випробувань дослідного зразка - 9157/Л

– 9157/TRL4 - перевірено прототип в лабораторії, технологію перевірено в лабораторії

5535. Умови поширення в Україні

53 - за договірною ціною

5211. Умови передачі зарубіжним країнам

63 - за договірною ціною

6012. Орієнтовна вартість технології та витрат на впровадження: 1199.86 тис. грн.

6013. Особливі умови впровадження технології

Приміщення, в яких провадиться процес переробки, повинні бути обладнані витяжною вентиляцією.

Додаток В
Акт введення в експлуатацію вузла глибокої очистки розчинів йодиду натрію

ЗАТВЕРДЖУЮ

Заст. директора з наукової роботи
 Інституту скінтіляційних матеріалів
 НАН України

д.т.н. Бояринцев А.Ю.

« 26 » листопада 2021 р.



АКТ

введення в експлуатацію вузла глибокої очистки розчину йодиду натрію дільниці виробництва сировини для вирощування монокристалів йодидів натрію та цезію сектору впровадження технологій вирощування монокристалів відділу впровадження науково-технічних розробок Інституту скінтіляційних матеріалів НАН України

25 листопада 2021 р.

Комісія, створена наказом заст. директора Інституту скінтіляційних матеріалів НАН України № 189 від 04 листопада 2021 р. у складі головного інженера Інституту скінтіляційних матеріалів НАН України (ІСМА НАН України) Бреславського І.А., завідувача інженерно-технічного відділу ІСМА НАН України Непокупної Т.А., завідувача лабораторії синтезу скінтіляційних матеріалів ІСМА НАН України Чергинця В.Л. і завідувача відділу охорони праці і екології ІСМА НАН України Петрової Т.П., після перевірки роботи вузла глибокої очистки розчину йодиду натрію дільниці виробництва сировини для вирощування монокристалів йодидів натрію та цезію сектору впровадження технологій вирощування монокристалів відділу впровадження науково-технічних розробок Інституту скінтіляційних матеріалів НАН України і показників якості (вмісту важких, лужноземельних металів і сульфатів) експериментальних зразків, встановила що наступне обладнання:

№	Найменування в технологічній схемі	Найменування в обліку	Інв.№
1	Реактор Р1	Кристалізатор (об'єм 0,27 м ³)	101490014
2	Ємність	Ємність 1000 л	11131009
3	Насос циркуляційний	Насос Speroni KPM-80	111300224
4	Щит управління	Шафа електрична IP54 1000x600x300	1110014
4	Ваги Radwag WLC 10/C/1	Ваги Radwag WLC 10/C/1	10430242

яке входить до складу технологічної схеми вузла глибокої очистки розчину йодиду натрію підключене згідно з технологічною схемою (додається) технологічного регламенту № 04:2021 глибокої очистки розчинів йодиду натрію.

Стан безпеки обладнання і санітарного стану засвідчений Актом-дозволом на проведення робіт на технологічному вузлі глибокої очистки розчинів йодиду натрію.

Вихідний розчин йодиду натрію і одержані дослідні зразки після переробки очищеного розчину згідно з технологічним регламентом № 22:2020 отримання солі йодиду натрію особливої чистоти для вирощування монокристалів NaI(Tl) у перерахунку на суху сіль мають такі показники (копія протоколу випробувань додається):

Походження зразка	Вміст, % мас.			
	Кальцій	Магній	Сума важких металів*	Сульфати
Вихідний розчин NaI	$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-3}$
Кристали NaI, партія №8	$4 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<2 \cdot 10^{-4}$	$<5 \cdot 10^{-4}$
Кристали NaI, партія №9	$2 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<2 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$
Кристали NaI, партія №10	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-5}$	$<2 \cdot 10^{-4}$	$<5 \cdot 10^{-4}$
Кристали NaI, партія №11	$3 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$<2 \cdot 10^{-4}$	$<5 \cdot 10^{-4}$
Технічні вимоги**	$1 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$

** Fe + V + Co + Mn + Cu + Ni + Pb + Cr + Ti;

* Технологічний регламент № 22:2020 отримання солі йодиду натрію особливої чистоти для вирощування монокристалів NaI(Tl)

Якість одержаної солі задовольняє вимогам технологічного регламенту № 22:2020 отримання солі йодиду натрію особливої чистоти для вирощування монокристалів NaI(Tl).

Виходячи з результатів перевірки, вузол глибокої очистки розчину йодиду натрію вести в експлуатацію.

Головний інженер

Ігор БРЕСЛАВСЬКИЙ

Завідувач інженерно-технічного відділу

Тетяна НЕПОКУПНА

Завідувач лабораторії синтезу
сцинтиляційних матеріалів

Віктор ЧЕРГИНЕЦЬ

Завідувач відділу охорони праці і екології

Тетяна ПЕТРОВА

Додаток Г
Реєстраційна картка технології неруйнівної переробки залишків
сцинтиляційних монокристалів на основі йодиду натрію у йодид
натрію високої чистоти

Реєстраційна картка технології (РКТ)

5436. Державний реєстраційний номер: 0624U000017

5517. № Держреєстрації НДДКР: 0121U108472

5256. Особливі позначки: 5

9000. Походження технології: С

9159. Договір: Договір від 01.02.2021 р. № НТП-12



Відомості про заявника технології

2459. Код ЄДРПОУ (або реєстраційний номер облікової картки платника податків для фізичних осіб): 23756522

2151. Повне найменування юридичної особи (або П.І.Б.)

1 - українською мовою

Інститут сцинтиляційних матеріалів Національної академії наук України

2 - англійською мовою

Institute for Scintillation Materials of National Academy of Science of Ukraine

2358. Скорочене найменування юридичної особи: ІСМА НАН України

2655. Місцезнаходження: проспект Науки, буд. 60, м. Харків, Харківський р-н., Харківська обл., 61072, Україна

2934. Телефон / Факс: 380573410161; 380573404474

2394. Адреса електронної пошти / веб-сайт: info@isma.kharkov.ua; http://www.isma.kharkov.ua

1333. Форма власності, сфера управління: Національна академія наук України

Відомості про власника технології

2458. Код ЄДРПОУ (або реєстраційний номер облікової картки платника податків для фізичних осіб): 23756522

2152. Повне найменування юридичної особи (або П.І.Б.)

1 - українською мовою

Інститут сцинтиляційних матеріалів Національної академії наук України

3 - англійською мовою

Institute for Scintillation Materials of National Academy of Science of Ukraine

2360. Скорочене найменування юридичної особи: ІСМА НАН України

2656. Місцезнаходження: проспект Науки, буд. 60, м. Харків, Харківський р-н., Харківська обл., 61072, Україна

2935. Телефон / Факс: 380573410161; 380573404474

2395. Адреса електронної пошти / веб-сайт: info@isma.kharkov.ua; http://www.isma.kharkov.ua

1332. Форма власності, сфера управління: Національна академія наук України

Джерела, напрями та обсяги фінансування

7700. КПКВК: 6541030

7201. Напрямок фінансування: 2.2 - прикладні дослідження і розробки

Код джерела фінансування	Обсяг фінансування, тис. грн.
7711	798,50
7713	798,50

Терміни виконання роботи

7553. Початок виконання НДДКР: 02.2021

7362. Закінчення виконання НДДКР: 12.2021

Відомості про технологію

9027. Назва технології

1 - українською мовою

Технологія неруйнівної переробки залишків сцинтиляційних монокристалів на основі йодиду натрію у йодид натрію високої чистоти.

3 - англійською мовою

Technology of non-destructive processing wastes of sodium iodide scintillation single crystals into sodium iodide of high purity.

9125. Опис технології

1. Мета, для досягнення якої розроблено чи придбано технологію

Технологію розроблено з метою переробки залишків вирощування великогабаритних монокристалів на основі йодиду натрію у йодид натрію високої чистоти для повторного використання у технологічному процесі вирощування монокристалів.

2. Основна суть технології

Технологія полягає у осадженні забруднюючих домішок з водних розчинів залишків вирощування великогабаритних сцинтиляційних монокристалів на основі йодиду натрію з метою одержання солі високої чистоти.

3. Анотований зміст

Перед початком процесу очистки перевіряють готовність установки глибокої очистки розчинів йодиду натрію до роботи. Розчин залишків йодиду натрію заливають у реактор, нагрівають до 60 °С, додають гідроксид барію і витримують протягом 4 год. Після цього додають карбонат натрію і витримують розчин протягом 4 год. Розчин охолоджують до кімнатної температури і фільтрують у збірник.

4. Проблеми, які технологія дає змогу вирішувати

Технологія дає змогу переробляти залишки монокристалів у сіль високої чистоти, що використовується у якості вихідної сировини для вирощування великогабаритних монокристалів. Це замикає технологічний цикл технології вирощування йодидних монокристалів.

5. Ознаки новизни технології

Послідовне застосування гідроксиду барію та карбонату натрію у якості осаджувачів.

6. Складові технології

- загрузка вхідного розчину йодиду натрію у реактор (теплообмінний апарат); - обробка розчину йодиду натрію гідроксидом барію; - обробка розчину йодиду натрію карбонатом натрію; - фільтрування обробленого розчину йодиду натрію.

Опис технології англійською мовою

The technology of deep purifying solutions of sodium iodide single crystal wastes from admixtures of heavy metals and sulfates is based on sequential treatment of the said solutions by barium hydroxide and sodium carbonate with filtering the treated solution.

9127. Технічні характеристики

Потужність виробництва - 15 м3 очищеного розчину йодиду натрію на рік.

9128. Техніко-економічний чи соціальний ефект

Орієнтовний обсяг випуску продукції становить 15 м3 розчину йодиду натрію на рік. Економічний ефект буде визначено протягом першого року застосування даної технології. Впровадження технології сприятиме зниженню негативного впливу дільниці з вирощування монокристалів на довкілля.

5490. Об'єкти інтелектуальної власності

Немає.

9156. Основні переваги порівняно з існуючими технологіями

Технологія дозволяє замкнути технологічний цикл вирощування великогабаритних монокристалів за рахунок очищення залишків вирощування монокристалів у сировину власного виробництва, що значно здешевлює вартість сировини та дозволяє отримувати сировину високої якості.

9155. Галузь застосування

Технологія неорганічних речовин, вирощування монокристалів.

9158. Інформація щодо потенційних ринків збуту технології

США, ЄС, Україна.

9160. Інформація щодо потенційних ринків збуту продукції, виробленої з використанням технології

США, Канада, Німеччина, Франція, Фінляндія, Нідерланди, Данія, Італія, Україна.

9157. Ступінь відпрацювання технології

- 9157/TRL6 - здійснено випуск дослідного зразка продукту, включаючи тестування в робочому середовищі користувача

5535. Умови поширення в Україні

53 - за договірною ціною

5211. Умови передачі зарубіжним країнам

63 - за договірною ціною

6012. Орієнтовна вартість технології та витрат на впровадження: 1032.46 тис. грн.

6013. Особливі умови впровадження технології

Приміщення, у яких проводиться процес переробки, повинні бути, обладнані витяжною вентиляцією.