

УДК 66.065.5.045.5

В.Л. Чергинец, Т.В. Пономаренко, Т.П. Реброва, А.Г. Варич, А.Л. Ребров, Ю.Н. Дацько

ОБ ЭФФЕКТИВНОСТИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ИОДИДА ЦЕЗИЯ ОТ ИЗОМОРФНЫХ ПРИМЕСЕЙ

Институт сцинтилляционных материалов Национальной академии наук Украины, г. Харьков

Изучено поведение примесей натрия, калия, рубидия и таллия при многократной низкотемпературной кристаллизации (НК) техногенных водных растворов иодида цезия. Эффективные коэффициенты очистки раствора иодида цезия от примесей щелочных металлов β меньше единицы, что свидетельствует о вытеснении этих примесей из продукта в процессе НК. По мере снижения концентрации примесей натрия и калия наблюдается приближение β к 1, такая же тенденция наблюдается и для термодинамических коэффициентов очистки (α). При высоких концентрациях примеси натрия эффективность очистки раствора иодида цезия от примесей щелочных металлов методом НК снижается. Примесь рубидия удаляется из растворов иодида цезия методом НК наиболее легко. Для примеси таллия значение $\beta > 1$, что указывает на накопление этой примеси в продукте при увеличении количества циклов НК. На основании данных, полученных для 30 циклов НК растворов иодида цезия, предел очистки от калия этим методом оценивается как 10^{-5} мас.%. Снижение температуры в морозильной камере от -12 до -14°C приводит к увеличению значений β , и, следовательно, к снижению эффективности очистки водных растворов CsI методом НК.

Ключевые слова: низкотемпературная кристаллизация, иодид цезия, изоморфные примеси, эффективный коэффициент очистки.

DOI: 10.32434/0321-4095-2018-121-6-159-164

Введение

Иодид цезия используется для выращивания сцинтилляционных монокристаллов CsI:Na, CsI:Tl и неактивированного CsI [1], которое, кроме того, используется в качестве материала для изготовления окон, прозрачных в ИК-диапазоне. Основным методом получения монокристаллов на основе иодида цезия является метод Киропулоса [2], позволяющий получить цилиндрические слитки массой в несколько десятков килограммов. При изготовлении сцинтилляционных детекторов из таких цилиндров до половины полученного монокристалла идет в отходы: обрезки кристаллов, плав, оставшийся в тигле после выращивания, смывные воды и т.д. И если с твердыми отходами неактивированного CsI проблемы не возникает (они далее используются при выращивании кристаллов CsI:Na или CsI:Tl), то отходы активированных кристаллов требуют очистки перед возвратом в

производство.

При получении особо чистых веществ на завершающих стадиях очистки практически всегда используются физико-химические методы, так как иными способами избавиться от примесей элементов, близких по свойствам к составляющим основного вещества, очень трудно. Для водорастворимых веществ с сильной зависимостью растворимости от температуры на завершающих стадиях очистки чаще всего используют метод массовой кристаллизации. Ионы Na^+ и Tl^+ изоморфны ионам Cs^+ , поэтому для окончательной очистки иодида цезия используется трехкратная массовая кристаллизация. Так как при повышении температуры от 25 до 80°C (температура выпаривания раствора в автоклавах при пониженном давлении) растворимость иодида цезия в воде возрастает вдвое (от $85,6$ до 171 г/100 г воды [3]), на каждой стадии кристаллизации при охлаждении раствора CsI, насыщенного при

80°C, до комнатной температуры половина основного вещества остается в маточном растворе. И, хотя маточные растворы возвращаются на предыдущие стадии массовой кристаллизации, в итоге это в значительной степени снижает эффективность процесса очистки.

Для иодида цезия возможен другой способ кристаллизационной очистки, основанный на том, что раствор CsI с концентрацией 27,5 мас.% является водно-солевой эвтектикой (ВСЭ) и кристаллизуется при -4°C . При этом происходит оттеснение примесей.

В работе [4] неполная кристаллизация ВСЭ CsI–H₂O была применена с целью концентрирования примесей для аналитических целей. При степени кристаллизации раствора 90–95% происходит концентрирование примесей (в том числе, изоморфных: Na, K, Rb) в незамерзшем остатке [4].

На основании этого в указанной работе сделан вывод о возможности очистки иодида цезия методом низкотемпературной кристаллизации (НК) его ВСЭ. Следует отметить, что результаты исследований [4] получены с использованием ампул-контейнеров объемом около 100 мл, которые при охлаждении в резервуаре с антифризом подвергались реверсивному вращению (около 600 об./мин), при этом оптимум температуры охлаждающей жидкости составлял -13°C . Однако переход от лабораторных экспериментов к практической реализации данного метода очистки предполагает использование контейнеров гораздо большего объема (не менее 1 л), при этом обеспечить быстрое вращение таких контейнеров не представляется возможным.

Проверка возможности использования метода НК на практике в больших контейнерах, помещенных в морозильную камеру (-12°C), без применения вращения [5] показала, что он достаточно эффективен для удаления изоморфных примесей, в том числе калия и рубидия, содержащих естественные радиоактивные изотопы ^{40}K и ^{87}Rb , которые обуславливают собственный радиоактивный фон сцинтилляторов на основе CsI.

Целью данной работы является оценка эффективности очистки техногенных растворов иодида цезия от примесей калия и рубидия методом низкотемпературной кристаллизации при -14°C для получения низкофонового сырья для выращивания монокристаллов на основе CsI.

Экспериментальная часть

Для исследования использовали раствор CsI с концентрацией соли 38–40 мас.%, что соот-

ветствует концентрации маточных растворов, остающихся после массовой кристаллизации CsI на производстве.

42 л раствора для исследования готовили упариванием техногенного раствора CsI ($\rho=1,10\text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$, концентрация CsI около 12 мас.%). Контроль концентрации конечного раствора проводили по плотности ($\rho=1,42\text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$). После охлаждения раствор фильтровали и разливали в 28 стандартных бутылей из полиэтилентерефталата объемом 1,5 л.

Для проведения НК бутыли разделили на 2 партии по 14 штук для обеспечения непрерывности процесса замораживания. Партии поочередно помещали в морозильную камеру «ВЕКО HSA 40520», охлажденную до -14°C . Для обеспечения равномерности охлаждения в камеру дополнительно помещали буферные бутыли со льдом. Через 8–10 ч замерзшую часть слитка в бутылках измельчали осторожным обжиманием и постукиванием о резиновый коврик, и снова ставили бутыли в морозильную камеру.

Процесс НК проводили до достижения степени кристаллизации раствора 96–97%, на что требовалось 24–26 ч. После извлечения партии из морозильной камеры незамерзший остаток (40–60 мл с каждой бутылки) сливали, содержимое бутылей размораживали и усредняли, отбирали пробу на анализ и снова разливали по бутылкам. Всего для каждой партии было проведено 30 циклов НК. После 24-й, 27-й и 30-й кристаллизаций был произведен отбор проб незамерзшего остатка для определения термодинамических коэффициентов очистки (α).

Определение таллия в иодиде цезия проводили методом дифференциально-импульсной анодной вольтамперометрии после предварительной обработки образцов концентрированной азотной кислотой. Измерения проводились с использованием подвешенного ртутного каплюющего электрода (рабочего) с прибором 797 VA Computrace (Metrohm, Швейцария). В качестве поддерживающего электролита использовали раствор Na–ЭДТА в ацетатном буфере с рН 5,5. Пики, отвечающие таллию, были получены при значении ЭДС, равном $-0,45\text{ В}$ относительно электрода сравнения Ag/AgCl, 3 М KCl.

Для определения натрия, калия и рубидия был использован метод атомно-абсорбционной спектроскопии (пламенный вариант). Измерения проводили на спектрометре iCE 3500 (Thermo Fisher) в эмиссионном режиме. В качестве источника возбуждения использовали пламя газовой смеси «ацетилен-воздух». Нижняя

граница определения Na и K составляла $2 \cdot 10^{-5}$ мас.%, а для Rb – $1 \cdot 10^{-5}$ мас.%. Значения относительных стандартных отклонений для интервала концентраций примесей от $2 \cdot 10^{-5}$ до $2 \cdot 10^{-1}$ мас.% находились в пределах 0,01–0,15.

Результаты и обсуждение

Зависимости отрицательных логарифмов концентраций изоморфных катионных примесей в иодиде цезия от числа НК, полученные в данной работе, приведены на рис. 1, для обобщения здесь также приведены данные более ранней работы [5], в которой НК проводилась при температуре морозильной камеры -12°C . Для трактовки полученных данных мы использовали стандартный для технологии очистки веществ подход, считая бутылку с раствором разделительным элементом (РЭ). На i -й стадии очистки в РЭ входит продукт Π_{i-1} со стадии $i-1$, в котором содержание примеси равно y_{i-1} (раствор, поступающий на НК), на выходе из РЭ получается маточник M_i (в данной работе незамерзший остаток) с содержанием примеси x_i и продукт Π_i (закристаллизовавшаяся часть), в котором концентрация примеси равна y_i . Работа РЭ может быть охарактеризована двумя коэффициентами очистки: термодинамическим, α [6]:

$$\alpha = y_i / x_i, \quad (1)$$

и эффективным, β [6]:

$$\beta = y_i / y_{i-1}. \quad (2)$$

При этом при очистке $0 < \alpha < \beta < 1$ [6].

Первый из коэффициентов требует знания концентрации примеси в маточном растворе, второй же может быть рассчитан из графика,

если последний представляет собой прямую линию (характер распределения примеси не меняется), поскольку:

$$\lg y_i - \lg y_{i-n} = n \lg \beta \rightarrow \partial(\lg y_i) / \partial n = \lg \beta. \quad (3)$$

Проанализируем полученные данные для каждой из изученных изоморфных примесей.

Для примеси таллия зависимости $-\lg y = f(i)$ являются убывающими (рис. 1), что свидетельствует о накоплении его в продукте в процессе очистки. При этом концентрация примеси в маточном растворе всегда была ниже предела обнаружения использованных аналитических методов, что исключало оценку α . Что касается значения $-\lg \beta$, то из графических данных оно оценивается как $-0,0105 \pm 0,002$, т.е. $\beta = 1,024$ при температуре -14°C . Для температуры -12°C соответствующие значения равны $-0,018 \pm 0,002$, $\beta = 1,04$.

Сравнение показывает, что эффективный коэффициент очистки раствора иодида цезия от таллия уменьшается и приближается к единице при снижении температуры морозильной камеры вследствие увеличения степени переохлаждения. Увеличение концентрации таллия на 2–4% после каждого цикла НК может означать, что при кристаллизации таллий накапливается в первых порциях кристаллизующейся ВСЭ, а возрастание его концентрации объясняется удалением 3–4% незамерзшего остатка из бутылей. Для примесей щелочных металлов зависимости однотипны и приведены на рис. 2.

Натрий является неизбежной примесью в техногенных растворах иодида цезия, поскольку он не только вводится в качестве активатора

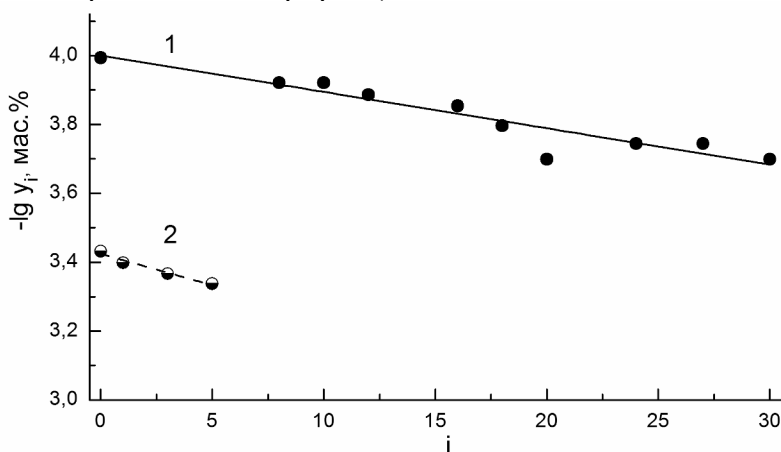


Рис. 1. Зависимость концентрации примеси таллия в иодиде цезия от числа циклов низкотемпературной кристаллизации (i) техногенных водных растворов при температуре морозильной камеры -14°C (1) и -12°C (2)

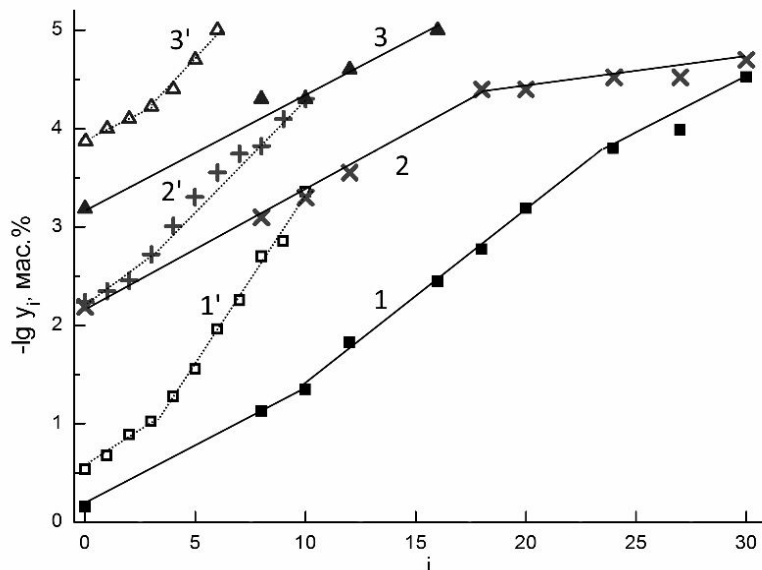


Рис. 2. Зависимость концентрации изоморфных катионных примесей натрия (1), калия (2) и рубидия (3) в иодиде цезия от числа циклов низкотемпературной кристаллизации (i) техногенных водных растворов при температуре морозильной камеры -14°C (1', 2', 3' – те же зависимости при температуре морозильной камеры -12°C)

при выращивании монокристаллов CsI:Na, но также добавляется в расплав при выращивании монокристаллов CsI:П для облегчения процесса роста и улучшения качества кристаллов.

В работе [5] было показано, что процесс очистки раствора иодида цезия от примеси натрия методом НК при -12°C существенно зависит от концентрации натрия в исходном растворе (рис. 2, линия 1').

При концентрациях натрия выше $5 \cdot 10^{-2}$ мас.% значение $\beta=0,68$, при более низких концентрациях оно составляет 0,465, а $\alpha=0,05$.

При температуре морозильной камеры -14°C наблюдается подобная зависимость, хотя и менее выраженная (рис. 2, линия 1): при относительно высоких концентрациях натрия значение β равно 0,76, при концентрациях ниже $5 \cdot 10^{-2}$ мас.% оно равно 0,67 ($-\lg\beta=0,168 \pm 0,01$). Начиная с 24-й кристаллизации (концентрация натрия в растворе снижается до $3 \cdot 10^{-5}$ мас.%) значение β снова возрастает до 0,76 ($\alpha=0,22 \pm 0,08$). Последнее можно объяснить тем, что процесс кристаллизации является неравновесным и сопровождается образованием дефектов в твердой фазе. Когда концентрация примеси в жидкой фазе снижается до уровня, соизмеримого с количеством дефектов в кристаллизующейся фазе, степень захвата примеси возрастает и значение β (и α) приближается к 1 [7]. При этом процесс очистки замедляется. Следует отметить, что при температуре -14°C про-

цесс вытеснения примеси натрия из продукта идет менее интенсивно, чем при -12°C вследствие большей степени переохлаждения раствора.

Процесс очистки раствора иодида цезия от примесей калия и рубидия также зависит от содержания в растворе натрия, как основной примеси.

Сильное влияние концентрации натрия (NaI) на эффективные коэффициенты очистки от других щелочных металлов объясняется тем, что при низких температурах иодид натрия образует гидрат состава $\text{NaI} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и вследствие этого обладает сильным высаливающим действием, способствуя переходу калия и рубидия в твердую фазу, что приводит к снижению эффективности процесса очистки и приближению значения β к 1.

Зависимости концентрации калия в растворе иодида цезия от числа НК приведены на рис. 2 (линии 2 и 2' для температур морозильной камеры -14°C и -12°C , соответственно).

При температуре морозильной камеры -12°C эффективный коэффициент очистки раствора иодида цезия от примеси калия также зависит от концентрации примеси натрия в растворе: при высоких концентрациях натрия $\beta=0,70$, $\alpha=0,11$, при низких концентрациях натрия $\beta=0,60$, $\alpha=0,07$, значения α согласуются со значением коэффициента вхождения (k_L) калия в CsI, определенным в работе [7] ($0,1 \pm 0,01$).

При температуре морозильной камеры -14°C значение эффективного коэффициента очистки раствора иодида цезия от калия увеличивается, $\beta=0,77$, и не изменяется до концентрации $4 \cdot 10^{-5}$ мас.%. При более низких концентрациях калия в растворе значение β возрастает вплоть до 0,9 ($\alpha \rightarrow 0,6$), т.е. при концентрациях калия порядка $2 \cdot 10^{-5}$ мас.% эффективность очистки раствора CsI от калия снижается, и предел очистки иодида цезия от примеси калия методом НК может быть оценен как 10^{-5} мас.%.

На основании данных монографии [7], где приведено значение коэффициента вхождения рубидия в иодид цезия при НК ВСЭ CsI–H₂O $k_L=0,03 \pm 0,02$, можно предположить, что очистка иодида цезия от примеси рубидия не должна представлять каких-либо сложностей по сравнению с очисткой от калия. Действительно, независимо от температуры морозильной камеры и начальной концентрации, примесь рубидия довольно легко удаляется из иодида цезия до концентраций ниже пределов обнаружения использованных аналитических методов (рис. 1, линии 3 и 3'). При температуре морозильной камеры -12°C и высоких концентрациях натрия ($>5 \cdot 10^{-2}$ мас.%) значение β для рубидия равно 0,78 ($\alpha=0,11$), по достижении «пороговой» концентрации натрия значение β снижается до 0,54 ($\alpha=0,07$). При температуре морозильной камеры -14°C значение эффективного коэффициента очистки равно 0,77 и не зависит от концентрации натрия.

Выводы

Метод НК позволяет относительно легко удалять примеси натрия и рубидия из растворов иодида цезия с концентрацией 38–40 мас.%. Удаление примеси калия является довольно сложной проблемой, порог очистки от этой примеси, обуславливающей собственный радиационный фон сцинтилляторов на основе CsI, может быть оценен, как 10^{-5} мас.%. Что касается примеси таллия, то метод НК не пригоден для ее удаления.

При снижении температуры морозильной камеры от -12 до -14°C эффективные коэффициенты очистки иодида цезия от всех изоморфных примесей приближаются к единице, т.е., эффективность очистки раствора иодида цезия от примесей снижается.

Благодарность

Работа выполнена в рамках программы Национальной академии наук Украины «Нові функціональні речовини і матеріали хімічного виробництва», проект № 4–17 от 28.03.2017.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Globus M., Grinyov B., Kim J.K.* Inorganic scintillators for modern and traditional applications. – Kharkiv : Institute for single crystals, 2005. – 583 p.
2. *Zaslavsky B.G.* Distinctive features of automated pulling of large scintillation alkali iodides single crystals without oxygen-containing impurities // *J. Crystal Growth*. – 2000. – Vol.218. – No. 2. – P.277-281.
3. *Свойства неорганических соединений.* Справочник / А.И. Ефимов, Л.П. Белорукова, И.В. Василькова, В.П. Чечев. – Ленинград: Химия, 1983. – 392 с.
4. *Экспериандова Л.П.* Нетрадиционные приемы в анализе функциональных материалов и объектов окружающей среды. – Харьков: ИСМА, 2011. – 262 с.
5. *On some features of low-temperature mixed crystallization of CsI solutions obtained from industrial wastes / A.Yu. Boyarintsev, V.L. Cherginets, T.V. Ponomarenko, T.P. Rebrova, A.G. Varich, E.Yu. Bryleva, E.M. Koryakina, T.V. Sheina, V.V. Varchenko, O.I. Yurchenko // Functional Materials*. – 2017. – Vol.24. – No. 4. – P.640-648.
6. *Методы получения особо чистых неорганических веществ / Степин Б.Д., Горштейн И.Г., Блюм Г.З. и др.* – Л.: Химия, 1969. – 480 с.
7. *Бланк А.Б.* Анализ чистых веществ с применением кристаллизационного концентрирования. – М.: Химия, 1986. – 184 с.

Поступила в редакцию 27.09.2018

ПРО ЕФЕКТИВНІСТЬ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНОЇ КРИСТАЛІЗАЦІЇ ДЛЯ ОЧИЩЕННЯ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ ЙОДИДУ ЦЕЗІЮ ВІД ІЗОМОРФНИХ ДОМІШОК

В.Л. Чергинець, Т.В. Пономаренко, Т.П. Реброва, А.Г. Варич, О.Л. Ребров, Ю.М. Дацько

Досліджено поведінку домішок натрію, калію, рубідію і талію при багатократній низькотемпературній кристалізації (НК) техногенних водних розчинів йодиду цезію. Ефективні коефіцієнти очищення розчину йодиду цезію від домішок лужних металів β є меншими від одиниці, що свідчить про витіснення цих домішок з продукту у процесі НК. За мірою зниження концентрації домішок натрію і калію значення β для них наближаються до 1, така ж тенденція спостерігається і для термодинамічних коефіцієнтів очищення (α). При високих концентраціях домішки натрію ефективність очищення розчину йодиду цезію від домішок лужних металів методом НК знижується. Домішка рубідію видаляється з йодиду цезію методом НК найлегше. Для домішки талію значення $\beta > 1$, що вказує на накопичення цієї домішки у продукті при збільшенні кількості циклів НК. Виходячи з даних, отриманих для 30 циклів НК розчинів йодиду цезію, межа очищення від калію цим методом може бути оцінена як 10^{-5} мас.%. Зниження температури в морозильній камері від -12 до -14°C веде до зростання значень β , і, отже, до зниження ефективності очищення розчинів CsI методом НК.

Ключові слова: низькотемпературна кристалізація, йодид цезію, изоморфні домішки, ефективний коефіцієнт очищення.

ON EFFICIENCY OF LOW-TEMPERATURE
CRYSTALLIZATION FOR THE PURIFICATION OF
AQUEOUS SOLUTIONS OF CESIUM IODIDE FROM
ISOMORPHIC ADMIXTURES

V.L. Cherginets, T.V. Ponomarenko, T.P. Rebrova, A.G. Varich,
A.L. Rebrov, Yu.N. Datsko

Institute for Scintillation Materials of the National Academy of
Sciences of Ukraine, Kharkiv, Ukraine

The behavior of sodium, potassium, rubidium and thallium admixtures during multiple low-temperature crystallization (LTC) of technogenic aqueous solutions of cesium iodide is studied. The effective purification coefficients of cesium iodide solution from alkali metal admixtures (β) are lower than unity which means the displacing of the said admixtures from the product during LTC. A decrease of sodium and potassium concentrations leads to approaching β values to unity, a similar trend is also observed for the thermodynamic purification coefficients (α). High concentrations of sodium admixture result in a decrease in the purification efficiency of cesium iodide solutions from admixtures of alkali metals by LTC method. Rubidium admixture is that which can be most easily removed from the solution of cesium iodide by LTC method. The β value exceeds unity for thallium admixture which indicates the accumulation of this admixture in the product at increasing the number of LTC cycles. Based on the data obtained during 30 LTC cycles of cesium iodide solution, the limit of purification of cesium iodide from potassium admixture is estimated to be 10^{-5} wt.%. A decrease in the temperature in the freezing chamber from -12°C to -14°C results in an increase in β values and, hence, in the reduction in the efficiency of the purification of aqueous CsI solutions by LTC method.

Keywords: low-temperature crystallization; cesium iodide; isomorphous admixtures; effective purification coefficient.

REFERENCES

1. Globus M., Grinyov B., Kim J.K., *Inorganic scintillators for modern and traditional applications*. Institute for Single Crystals Publishers, Kharkiv, 2005. 583 p.
2. Zaslavsky B.G. Distinctive features of automated pulling of large scintillation alkali iodides single crystals without oxygen-containing impurities. *Journal of Crystal Growth*, 2000, vol. 218, pp. 277-281.
3. Efimov A.I., Belorukova L.P., Vasilkova I.V., Tchechev V.P., *Svoistva neorganicheskikh soedinenii. Spravochnik* [Properties of inorganic compounds: a handbook]. Khimiya, Leningrad, 1983. 392 p. (in Russian).
4. Eksperiandova L.P., *Netraditsionnye priemy v analize funktsional'nykh materialov i ob'ektov okruzhayushchei sredy* [Non-traditional methods in the analysis of functional materials and objects of environment]. ISMA Publishers, Kharkov, 2011. 262 p. (in Russian).
5. Boyarintsev A.Yu., Cherginets V.L., Ponomarenko T.V., Rebrova T.P., Varich A.G., Bryleva E.Yu., Koryakina E.M., Sheina T.V., Varchenko V.V., Yurchenko O.I. On some features of low-temperature mixed crystallization of CsI solutions obtained from industrial wastes. *Functional Materials*, 2017, vol. 24, no. 4, pp. 640-648.
6. Stepin B.D., Gorshtein I.G., Blum G.Z., Kurdyumov G.M., Ogloblina I.P., *Metody polucheniya osobo chistykh organicheskikh veshchestv* [Methods for manufacturing high purity inorganic substances]. Khimiya, Leningrad, 1969. 480 p. (in Russian).
7. Blank A.B., *Analiz chistykh veshchestv s primeneniem kristalizatsionnogo kontsentrirvaniya* [The analysis of pure compounds with the use of crystallization concentrating]. Khimiya, Moscow, 1986. 184 p. (in Russian).