

На правах рукописи

НОВОСЁЛОВ Игорь Иванович

**РАФИНИРОВАНИЕ ВИСМУТА И СИНТЕЗ Bi_2O_3
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА
КРИСТАЛЛОВ $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$**

02.00.01 — неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Новосибирск 2004

Работа выполнена
в Институте неорганической химии им. Л.В. Николаева СО РАН

Научный руководитель

доктор химических наук, доцент
Коренев Сергей Васильевич

Официальные оппоненты

доктор химических наук, профессор
Юхин Юрий Михайлович

кандидат химических наук
Дёмин Виктор Николаевич

Ведущая организация

Филиал Института минералогии и петрографии СО РАН

Защита состоится «14» июня 2004 г. в 10.00
на заседании диссертационного совета Д 003.051.01
в Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
по адресу: просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке
Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН

Автореферат разослан «17» мая 2004 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат химических наук



Л.М. Буянова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Триоксид дивисмута (в дальнейшем оксид висмута) широко используется в фармацевтической промышленности, в производстве сверхпроводников, скинтилляторов, акустооптических и других неорганических материалов.* По оценкам специалистов, ежегодное мировое потребление оксида висмута составляет более 1 тыс. тонн.

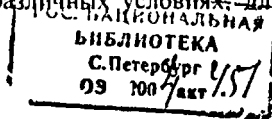
Развитие производств с использованием оксида висмута требует комплексного решения химико-технологических проблем. Так, для достижения рентабельности производства скинтилляционных элементов из кристаллов $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (BGO) необходимо, прежде всего, решить вопрос утилизации отходов, которые составляют около 50 % исходного дорогостоящего сырья, и разработать технологию синтеза особо чистого оксида висмута, который является основным источником примесей при использовании как российских, так и импортных коммерческих исходных продуктов. В существующих технологиях промышленного производства оксида висмута, в основном, используется термическое разложение азотнокислых солей. Существенными недостатками этих процессов являются сложность достижения достаточной чистоты продукта и необходимость прокаливания основного нитрата висмута, что приводит к выделению в атмосферу токсичных оксидов азота.

Несомненно, снижению уровня загрязнения окружающей среды оксидами азота будет способствовать замена азотной кислоты другими экологически безопасными окислителями, одним из которых является кислород — доступный, дешевый реагент.

Способ получения оксида висмута определяет гранулометрический и примесный состав продукта, химическую форму примесных элементов. Учитывая перечисленные обстоятельства, следует ожидать, что материал, синтезированный по новой методике, может обладать уникальными свойствами. В связи с отсутствием надежных методик определения микропримесей всех элементов и их химических форм свойства особо чистого оксида висмута невозможно полностью охарактеризовать с помощью аналитических данных. Поэтому о потребительских характеристиках данного полупродукта однозначно могут свидетельствовать только результаты исследований материалов, созданных на его основе.

Данная работа проводилась в рамках программ исследовательских работ ИНХ СО РАН в период с 1996 по 2004 гг.

Целью настоящей работы являлось изучение многостадийного комплексного процесса рафинирования висмута, исследование закономерностей химических процессов, протекающих в системе $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ — H_2O — HCl и в системе висмут—кислород в различных условиях, для



реализации на основе полученных данных безотходного производства кристаллов ВГО, а также синтеза особо чистого Bi_2O_3 как исходного соединения для выращивания кристаллов $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- выбор и исследование стадий процесса межфазного разделения соединений висмута и соединений германия в системе $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}--\text{H}_2\text{O}--\text{HCl}$ с полной утилизацией образующихся висмут- и германийсодержащих соединений;
- разработка и аппаратурное оформление способа переработки ВГО-содержащих отходов;
- выбор и исследование процесса глубокого удаления свинца при пирометаллургической обработке висмута, электроосажденного из солянокислого электролита;
- исследование процесса вакуумной дистилляции висмута и разработка оригинальной аппаратуры для проведения дистилляции в непрерывном режиме;
- исследование процесса окисления расплава висмута кислородом, выбор оптимальных режимов и аппаратурное оформление слияния оксида висмута окислением расплава кислородом во вращающемся реакторе;
- определение эффективности применения оксида висмута, полученного по разработанной методике, для выращивания кристаллов ВГО с высокими скнтилляционными характеристиками.

Научная новизна

- Предложен и исследован процесс межфазного разделения соединений висмута и соединений германия в системе $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}--\text{H}_2\text{O}--\text{HCl}$.
- Разработан процесс глубокого удаления свинца из металлического висмута при многостадийном рафинировании, включающем последовательные стадии: электрорафинирование в солянокислом электролите $\rightarrow \rightarrow$ сплавление висмутовой губки в атмосфере HCl \rightarrow пирометаллургическое удаление хлорсодержащих соединений.
- Проведено исследование распределения примесей в процессе вакуумной дистилляции висмута, предварительно рафинированного по предложенной схеме.
- Изучен процесс синтеза Bi_2O_3 при окислении расплава висмута кислородом во вращающемся реакторе, установлены основные закономерности его протекания.
- Разработана методика гравиметрического определения содержания висмута в чистом Bi_2O_3 .

Практическая значимость. Результаты исследования межфазного распределения соединений висмута и германия в системе $\text{BGO}-\text{H}_2\text{O}-\text{HCl}$ использованы при разработке способа утилизации BGO-содержащих отходов и аппаратуры для его реализации. Начиная с 1997 г., разработанный способ успешно используется в ИХ СО РАН в опытном производстве сцинтилляционных кристаллов BGO.

На основе исследований процесса окисления висмута кислородом во вращающемся реакторе разработан способ и оборудование синтеза Bi_2O_3 , перспективный для промышленного производства особо чистого продукта. После подтверждения преимуществ использования, такого оксида при выращивании монокристаллов германата висмута в ИХ СО РАН организовано его производство, включающее процесс комплексного рафинирования висмута, в том числе оригинальный способ глубокого удаления свинца и непрерывную вакуумную дистилляцию в аппарате оригинальной конструкции.

Основные положения, вынесенные на защиту:

- способ межфазного разделения соединений висмута и соединений германия в системе $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}-\text{H}_2\text{O}-\text{HCl}$, позволяющий утилизировать ~98 % ценных компонентов при переработке отходов производства кристаллов BGO;
- метод глубокого удаления свинца из металлического висмута в предложенном процессе комплексного рафинирования;
- результаты исследования распределения примесных элементов при вакуумной дистилляции в процессе комплексного рафинирования висмута по схеме: электрорафинирование в солянокислом электролите -> сплавление висмутовой губки в атмосфере HCl → пирометаллургическое удаление хлорсодержащих соединений → вакуумная дистилляция висмута;
- метод синтеза Bi_2O_3 , основанный на окислении расплава висмута кислородом во вращающемся реакторе.

Апробация работы. Результаты работы докладывались на следующих конференциях: III Международный семинар АРАМ «Азиатские приоритеты в материаловедении» (Новосибирск, 1999); XII Конкурс-конференция им. акад. А.В. Николаева (Новосибирск, 2001); XIII Конференция им. акад. А.В. Николаева (Новосибирск, 2002); XII Конференция «Высококачественные вещества и материалы. Получение, анализ, применение» (Нижний Новгород, 2004).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 9 работ, из них 3 статьи в рецензируемых журналах и тезисы 6 докладов.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, шести глав, списка литературы из 129 наименований и приложений на **19** страницах. Общий объем диссертации 129 страниц, включая 28 таблиц и 14 рисунков.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность проводимых исследований, сформулирована цель работы, определена научная новизна, охарактеризованы практическая значимость полученных результатов и основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава диссертации содержит литературный обзор, в котором описаны физические и химические свойства висмута и Bi_2O_3 , приведены наиболее часто используемые методы рафинирования висмута и синтеза Bi_2O_3 . Описаны физические и химические свойства GeO_2 и $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$. Представлены наиболее часто применяемые методы извлечения соединений висмута и германия из вторичных источников сырья. Сформулированы недостатки существующих методик рафинирования висмута, синтеза Bi_2O_3 и утилизации отходов производства кристаллов $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$.

Во второй главе характеризуются применяемые в проведенных исследованиях аналитические методики.

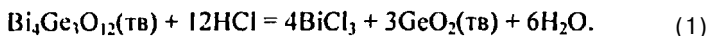
В качестве обзорного анализа твердых образцов на всех стадиях проводимых исследований использовался метод лазерной масс-спектрометрии (LIMS), позволяющий анализировать содержание не менее 66 элементов-примесей с пределами обнаружения от $1 \cdot 10^{-5}$ до $1 \cdot 10^{-1}$ мас. %. Используемая аппаратура — масс-спектрометр ЭМАЛ-2.

Использование атомно-абсорбционного анализа (ААС) позволяло более точно определять содержание как отдельных примесей (Pb, Ag и др.), так и макрокомпонентов (Bi и Ge). Используемая аппаратура — спектрометр Z-800 фирмы Хитачи (Япония).

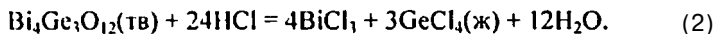
Химический атомно-эмиссионный анализ (ХАЭС) использовался как для альтернативного определения ряда примесей (27 элементов) в получаемых продуктах, так и для характеристики используемых особо чистых реагентов (H_2O ; HCl ; HNO_3). Используемая аппаратура — спектрометр PGS-2, снабженный многоэлементным анализатором эмиссионных спектров.

В третьей главе сообщается о необходимости рекуперации всех ценных промежуточных продуктов производства кристаллов ВГО, продиктованной экономическими соображениями. Приводится состав

утилизируемых отходов. Дается краткий обзор ранее существовавших способов решения поставленной проблемы. Обосновывается выбор исследуемой системы $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}-\text{H}_2\text{O}-\text{HCl}$ для проведения межфазного разделения соединений висмута и германия. Выбор данной системы был продиктован, прежде всего, возможностью использования только малотоксичных реагентов и простого аппаратного оформления. Далее сообщаются результаты проведенных исследований. Установлено, что при концентрации соляной кислоты ниже 6М в системе $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}-\text{H}_2\text{O}-\text{HCl}$ происходит выщелачивание висмута по реакции:



Процесс проходит достаточно быстро при температуре $\sim 60^\circ\text{C}$ и интенсивном перемешивании. Размер зерна кристаллического $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ должен быть < 500 мкм. Глубину превращения твердой фазы с точностью до 2 % определяли по двум параметрам — концентрации висмута в растворе (ЛАС) и фазовому составу осадка (РФА). Обнаружено, что для полноты прохождения реакции конечная концентрация соляной кислоты должна быть не менее 3М, но при концентрации висмута в растворе > 300 г/л, в этих условиях происходит образование легколетучего GeCl_4 ($t_{\text{кип}} 87^\circ\text{C}$) по реакции:



Протекание реакции (2) приводит к потерям германия.

"Экспериментальные данные по извлечению GeO_2 из отходов, содержащих -99 % $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, представлены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

**Зависимость степени извлечения GeO_2
от конечной концентрации висмута**

C_{II} , конечная	C_{IV} , конечная, г/л	Степень извлечения GeO_2 , %
3М	250	98
3М	350	92

При расчете степени извлечения германия за 100 % взято вычисленное по стехиометрии реакции (1) количество GeO_2 . По данным анализа (ЛЛС), в растворе после завершения реакции (1) $C_{\text{Ge}} \sim 3$ г/л, а остальной германий содержится в осадке в виде кристаллического GeO_2 (гексагональная модификация — по данным РФЛ).

Оценка долей комплексных форм в системе $\text{Bi}^{3+} - \text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$ с использованием литературных значений констант образования показала, «но висмут находится в указанном выше растворе, в основном, в виде $[\text{BiCl}_4]^-$ (~20 %) и $[\text{BiCl}_5]^{2-}$ (~60 %). Для извлечения висмута из этих растворов (маточников) был разработан метод электролитического осаждения металла.

Электролиз маточников вели до достижения концентрации висмута ~40 г/л, так как было установлено, что при снижении концамрации висмута в растворе до 20 г/л на катоде происходит выделение водорода, которое сопровождается частыми микровзрывами.

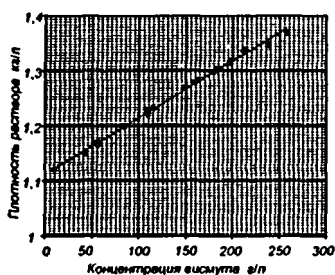


РИС 1. Зависимость плотности солянокислых растворов от C_{Bi} , $t = 21^\circ\text{C}$

Для совершенствования контроля за скоростью электролиза и выходом металла была разработана методика экспрессного определения содержания висмута в электролите. Оказалось, что в рабочем диапазоне концентрации плотность раствора линейно зависит от содержания висмута. Полученная зависимость представлена на рис. 1.

Конечную кислотность маточника определяли по результатам титрования его аликвотной части концентрированным раствором щелочи с учетом вклада гидролиза соединений висмута в общую кислотность. Для этого образующийся оксихлорид висмута количественно отделяли от раствора и взвешивали.

Для повышения выхода по току и предотвращения удаления хлора из системы процесс вели в присутствии восстановителя (этилового спирта). При электролизе растворов уменьшение концентрации висмута с 270 до 40 г/л сопровождается увеличением концентрации ионов гидроксония с 3М до 8М. По данным ААС, в процессе электролитической осаждения висмута не происходит удаления соединений германия из реакционной смеси. Концентрация германия в маточниках несколько возрастает от ~1 до ~1,3 г/л, так как в процессе электролиза происходит заметное уменьшение объема растворов в результате испарения. После извлечения основной части висмута полученный маточник может быть повторно использован для выщелачивания висмута из $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$. При этом на 70-80 % сокращается количество вводимой в процесс соляной кислоты и исключаются операции полного извлечения висмута и германия из растворов. Установлено, что при промывке губки извлеченного висмута раствором 3М соляной кислоты снижается содержание ряда примесей, о чем свидетельствуют результаты анализов (табл. 2).

Т а б л и к а 2

Примесный состав висмутовой губки (мас. %). Метод анализа — ХАЭС

Примесь	Al	Si	Ca	Cr	Mn	Ag
1	$8 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-3}$
2	$< 3 \cdot 10^{-4}$	$< 5 \cdot 10^{-4}$	$< 2 \cdot 10^{-4}$	$< 2 \cdot 10^{-4}$	$< 2 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-4}$

1 — Губка после электроосаждения из маточников

2 — Губка после промывки

В целом, предложенный нами способ обладает следующими преимуществами: используются малотоксичные реагенты и простое аппаратное оформление, процесс является практически безотходным и позволяет утилизировать висмут в виде металла. Извлеченный GeO_2 отправляли на ГП «Германий» (Красноярск) для глубокого рафинирования. Рафинированный диоксид германия вновь использовался при выращивании кристаллов ВГО.

В четвертой главе представлены данные о разработке многостадийной метлики рафинирования висмута. В качестве исходную использовали висмут марки Ви-1 ОАО «Новосибирский оловянный комбинат», имеющий, по данным LIMS, примесный состав, представленный в табл. 3.

Т а б л и ц а 3

Примесный состав исходного висмута

Примесь	Гс	Cu	Te	Ag	Pb	Sb	Zn
Содержание, мас. %	$1 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-1}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$

Предложена методика, включающая следующие последовательные стадии: электрорафинирование в солянокислом электролите → сплавление в атмосфере HCl → неметаллургическое удаление хлорсодержащих соединений → вакуумная дистилляция. Установлено, что распределение примесей существенно зависит от способа предварительной обработки металла. Так, глубокое удаление свинца на стадии пирометаллургического удаления хлорсодержащих соединений обусловлено проведением предварительных стадий — электрорафинирования в солянокислом электролите и сплавления полученной висмутовой губки в атмосфере HCl . Ниже представлены данные о распределении свинца на стадиях рафинирования (ААС).

• Образец 1 — висмутовая губка после электрорафинирования в солянокислом электролите. Содержание $\text{Pb} = 2 \cdot 10^{-1}$ мас. %.

• Образец 2 — висмут после сплавления губки в атмосфере HCl. Содержание Pb = $1,2 \cdot 10^3$ мас. %.

• Образец 3 — висмут после дополнительной пирометаллургической обработки, удаляющей хлорсодержащие летучие соединения. Примесь свинца не обнаружена ($< 6 \cdot 10^5$ мас. %).

В табл. 4 приводятся данные о примесном составе (**LIMS**) возгонов, образующихся при пирометаллургическом удалении хлорсодержащих соединений из висмута (**основа BiCl₃**).

Т а б л и ц а 4

Содержание обнаруженных примесей в возгонах

Примесь	C	Al	Ag	Pb
Содержание, мас. %	$5 \cdot 10^3$	$5 \cdot 10^4$	$5 \cdot 10^3$	$1 \cdot 10^1$

В результате описанных стадий рафинирования металл имел примесный состав, приведенный в табл. 5.

Т а б л и ц а 5

Обнаруженные примеси в рафинированном висмуте (**LIMS**), мас. %

Примесь	Si	Te	Ag	Cl
1	$\leq 5 \cdot 10^6$	$5 \cdot 10^4$	$5 \cdot 10^3$	$> 3 \cdot 10^4$
2	$\leq 1 \cdot 10^5$	$2 \cdot 10^4$	$4 \cdot 10^5$	$3 \cdot 10^4$

1 — Висмут после стадии пирометаллургического удаления хлоридов.

2 — Висмут после стадии вакуумной дистилляции.

Финишной стадией рафинирования висмута являлась вакуумная дистилляция. Для непрерывной вакуумной дистилляции висмута был сконструирован аппарат из кварцевого стекла. В данном аппарате в непрерывном процессе обрабатывалось ~400 кг металла. Обогащенный примесями металл — остаток в испарителе (кубовый остаток) — извлекался из дистиллятора только в конце процесса. Но результатам анализа примесного состава кубового остатка (табл. 6) можно судить о распределении примесей на стадии вакуумной дистилляции и получить дополнительную информацию о примесном составе металла, поступающего на дистилляцию. Например, содержание примесей Au, Pt, Si, Ni в металле, поступающем на ДИСТИЛЛЯЦИЮ, было ниже предела обнаружения LIMS, а в кубовом остатке примеси этих элементов имеют достаточно высокую концентрацию. Примесный состав висмута после стадии вакуумной дистилляции приводится в табл. 5.

Содержание примесей в кубовом остатке (основа висмут)
при дистиллировании -400 кг (остаток ~4 кг) (LIMS)

Примесь	Si	Fe	Ag	Cl	Au	Pt	Cu	Ni
Мас. %	$\leq 5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-1}$	$2 \cdot 10^{-1}$

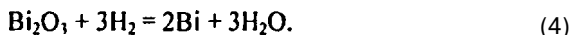
Рафинированный по описанной методике висмут использовался для синтеза особо чистого оксида висмута.

В пятой главе приведены результаты исследования процесса окисления расплава висмута кислородом, протекающего по реакции



Данная реакция сопровождается значительным тепловым эффектом (-140 ккал/моль), что приводит к локальным перегревам реакционной смеси, которые, в свою очередь, способствуют образованию расплава Bi_2O_3 и его активному взаимодействию со стенками реактора.

Для характеристики получаемого оксида висмута была разработана гравиметрическая методика определения содержания висмута в чистом Bi_2O_3 . Методика основана на реакции



На рис. 2 приведена термограмма процесса восстановления Bi_2O_3 в токе водорода.

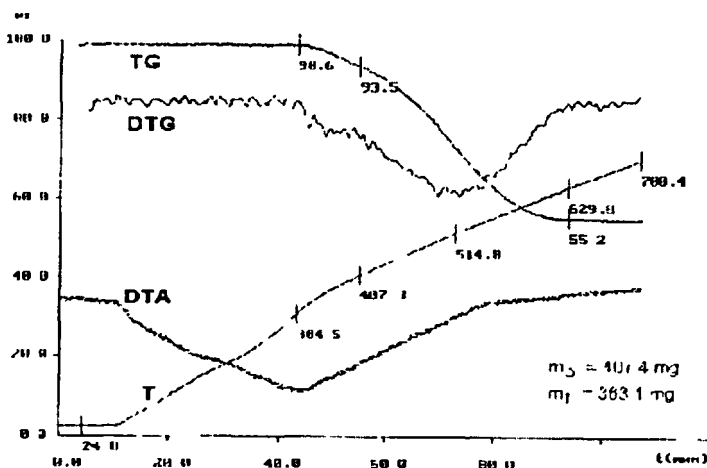


Рис 2 Термограмма восстановления Bi_2O_3 в токе водорода

Для использования этого процесса в аналитических целях были определены условия, при которых восстановление протекает на 100 %, а полученный металл не содержит растворенный водород и устойчив на воздухе при комнатной температуре.

Погрешность определения содержания висмута по предлагаемой методике в чистом Bi_2O_3 составляет $\pm 0,02$ % для $P_{\text{доп}} = 0,95$ при 6 параллельных определениях. Правильность предлагаемой методики подтверждена опытами «введено—найдено».

При исследовании процесса окисления висмута кислородом отмечено, что основными проблемами при количественном превращении металла в порошок оксида являются предотвращение спеков металла с образовавшимся оксидом и формирование плотной пленки оксида, затрудняющей дальнейшее окисление металла. В производстве порошков особо чистых реактивов измельчение, исключающее загрязнение материала, представляется серьезной проблемой. Поэтому получение достаточно мелких порошков в результате синтеза материала является актуальной задачей.

Процесс окисления исследовали при различных условиях, изменяя температуру в интервале 300—500 °С; парциальное давление кислорода от 0,1 до 1 атм; режимы перемешивания реакционной смеси (без перемешивания, с применением вибрационного перемешивания, с применением вращающегося реактора). Полностью окислить металл и получить выход ~95 % достаточно мелкого порошка оксида с размером зерна ~75 мкм удалось только при использовании вращающегося реактора. Отмечено, что для синтеза порошка оксида висмута определяющими условиями являются образование газопроницаемой порошковой смеси над поверхностью расплава висмута и соблюдение тепловых режимов (тепловод из зоны реакции), исключающих образование спеков. При изучении окисления расплава висмута техническим кислородом выделено три стадии прохождения процесса.

1. Над расплавом висмута образуется порошок, частицы которого, как мы полагаем, имеют ядро из металлического висмута, покрытое сверху достаточно толстым слоем оксида ~10 мкм. На рис. 3 приведена рентгеновская дифрактограмма порошка, взятого с поверхности металла, который, по данным РФА, состоит из металлического висмута и $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Низкая интенсивность рефлексов, относящихся к металлическому висмуту, объясняется экранированием металлических ядер частиц оксидным слоем на их поверхности. При анализе данной порошка обнаружено, что содержание оксида в нем ~25 %. Далее при поступлении ~25–30 % кислорода (от необходимого по стехиометрии) весь металл из расплава переходит в порошок. Важно отметить, что при наличии расплава процентное содержание металла и оксида в порошке остается неизменным.

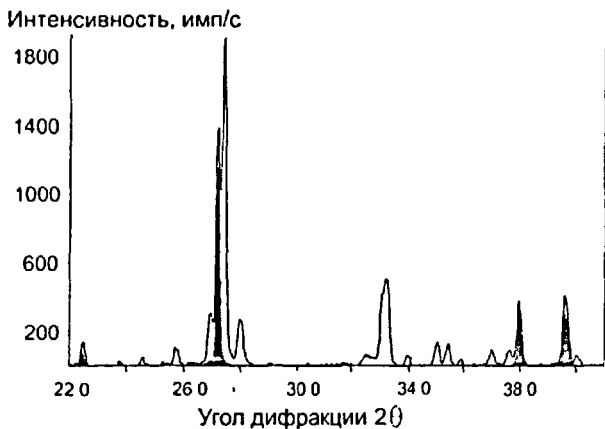


Рис. 3 Диффрактограмма порошковой смеси, взятой с поверхности расплава. Зашифрованы рефлексы, относящиеся к металлическому висмуту. не зашифрованы рефлексы, относящиеся к оксиду висмута

2. После исчезновения расплава процесс переходит во вторую стадию, во время которой окисляется основная часть металла, находящаяся в виде мелкодисперсного порошка с размером зерна до ~ 75 мкм. Для избежания образования спеков на этой стадии важно строгое поддержание температуры реакционной смеси и скорости подачи кислорода.

3. По окончании окисления основной массы металла процесс переходит в третью стадию, где окисляются относительно крупные частицы висмута, поверхность которых закрыта оксидной пленкой. Скорость окисления на этой стадии не зависит от скорости подачи кислорода, а определяется температурой процесса и дисперсностью реагирующего порошка.

Окончательной характеристикой синтезируемого оксида висмута могут служить юбка свойства выращенных из него кристаллов.

В табл. 7 приведены сравнительные характеристики кристаллов ВГО, выращенных с использованием оксида висмута различных производителей. В качестве таких характеристик служат относительный световой выход и энергетическое разрешение R для γ -излучения изотопа ^{137}Cs вырезанных из монокристалла образцов-свидетелей размером $10 \times 10 \times 30$ мм, поверхность которых обработана по принятой в ИНХ СО РАН стандартной методике, а также степень деградации сцинтилляционных параметров иод действием УФ-облучения.

Результаты испытаний качества кристаллов ВГО

Производитель оксида	Световой выход, отп/ед		Энергетическое разрешение R , %	
	исходный	после УФ облучения	исходный	после УФ облучения
ИНХ СО РАН, 1-я кристаллизация	3102	2967	10,4	10,6
ПЕК GmbH (Германия), 2-я кристаллизация	2736	2475	11,7	11,7
Fujikawa Co Ltd (Япония), 2-я кристаллизация	3019	1572	10,4	16,4
ОАО НЗРМ (Новосибирск), 2-я кристаллизация	2540	1746	10,7	13,3
УЗХР (Верх. Пышма), 2-я кристаллизация	2597	1558	10,9	14,1

В шестой главе сообщается о практической реализации результатов исследований. В ИНХ СО РАН были проведены испытания процесса и оборудования для переработки отходов производства кристаллов ВГО. Организация этих работ предложенным способом, с учетом высокой стоимости оксида германия, явилась важным фактором обеспечения рентабельности производства кристаллов.

Синтез укрупненных партий оксида висмута прямым окислением расплава кислородом во вращающемся реакторе также реализован непосредственно в ИНХ СО РАН. Поэтапное замещение покупного продукта на оксид, произведенный в ИНХе, происходило по мере ввода реакторов в эксплуатацию, начиная с 2000 г. Использование Bi_2O_3 , синтезированного по разработанному способу, в качестве исходного сырья при выращивании монокристаллов ВГО, прежде всего, позволило выйти на новый уровень качества этих сцинтилляционных кристаллов, что в течение последних трех лет сыграло большую роль в деле поддержания конкурентоспособности продукции института на мировом рынке кристаллов. Достижение высокого оптического пропускания ВГО в массовой продукции позволяет по-новому подходить к конструированию детекторов с кристаллами ВГО большого размера за счет резкого снижения потерь светосбора. Иллюстрацией этих возможностей может служить достижение энергетического разрешения $R = 9,3 \%$ по ^{137}Cs на монокристаллических образцах размером $76 \times 76 \times 51$ мм при фотосъеме с боковой поверхности 76×51 мм. Фирма Proteus (США), через которую поставлялись кристаллы, охарактеризовала этот результат как «почти невероятный». Данные кристаллы предназначены для

использования в межпланетном проекте DAWN и поставлены ИНХ СО РАН в Лос-Аламосскую национальную лабораторию США.

Кроме того, появившаяся в результате проделанной работы возможность исключить повторную кристаллизацию, которую приходилось проводить при использовании оксида как отечественного, так и импортного производства, позволяет повысить производительность дорогостоящего ростового оборудования без дополнительных капитальных вложений.

Применение оксида висмута, синтезированного в ИНХ СО РАН, в производстве кристаллов BGO позволило использовать в исследовательских целях результаты, полученные на производственных установках, и дало богатый экспериментальный материал, надежно подтвердивший достоверность основных результатов и выводов.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Предложен и исследован процесс межфазного разделения соединений висмута и соединений германия в системе $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}-\text{H}_2\text{O}-\text{HCl}$, позволяющим утилизировать ~98 % ценных компонентов при переработке отходов производства кристаллов BGO.

2. Разработан метод глубокого удаления свинца из металлического висмута в комплексном многостадийном процессе рафинирования, основанный на сохранении хлорсодержащей формы примесных элементов.

3. Проведено исследование вакуумной дистилляции висмута в процессе комплексного рафинирования при минимальном использовании дополнительных реагентов и сохранении хлорсодержащей формы примесей, способствующей их удалению. Предложенный процесс включает последовательные стадии: электрорафинирование в солянокислом электролите \rightarrow сплавление висмутовой губки в атмосфере HCl \rightarrow пирометаллургическое удаление хлорсодержащих соединений \rightarrow вакуумная дистилляция.

4. Изучен процесс синтеза оксида висмута окислением расплава металла кислородом во вращающемся реакторе. Установлено, что полное окисление висмута обусловлено образованием порошковой смеси постоянного состава (75 % Bi + 25 % α - Bi_2O_3) над поверхностью расплава.

5. Разработана методика весового определения содержания висмута в чистом Bi_2O_3 , базирующаяся на восстановлении оксида висмута водородом.

6. При использовании в качестве исходного соединения оксида висмута, синтезированного по предложенному методу, получены кристаллы BGO с уникальными скинтилляционными характеристиками.

Основные материалы ПО ТЕМЕ диссертации опубликованы

в следующих работах:

1. *Novosjolov I.I., Korenev S.V., Vasil'ev Ya.V.* Recycling of production of optical $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ elements // Abstracts Third APAM Topical Seminar. Novosibirsk, 1999. P. 117.

2. *Новосёлов И.И., Корнев С.В., Васильев Я.В.* Переработка отходов производства кристаллов $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ // Химия в интересах устойчивого развития. 2000. № 8. С. 20—24.

3. *Новосёлов И.И., Шубин Ю.В., Корнев С.В., Васильев Я.В.* Утилизация отходов производства монокристаллов ортогерманата висмута и получение высокочистого оксида висмута // Тез. докл. 12-й Конкурса-конференции им. А.В. Николаева. Новосибирск, 2001. С. 119.

4. *Корда Т.М., Бейзель Н.Ф., Петрова Н.И., Новоселов И.И., Корнев С.В.* Применение атомно-абсорбционного анализа для определения Ge и Bi в оксидах германия и висмута и в отходах производства кристаллов ортогерманата висмута // Заводская лаборатория. 2000. Т. 66, № 9. С. 6—9.

5. *Корнев С.В., Новосёлов И.И., Галицкий А.А., Васильев Я.В.* Гравиметрическое определение висмута в особо чистом Bi_2O_3 // Заводская лаборатория. 2000. Т. 66, № 8. С. 19—20.

6. *Дульцев К.Н., Новосёлов И.И.* Рафинирование висмута // Тез. докл. 13-й Конф. им. акад. А.В. Николаева. Новосибирск, 2002. С. 47.

7. *Новосёлов И.И., Шубин Ю.В.* Синтез высокочистого оксида Bi_2O_3 окислением расплава висмута кислородом // Там же. С. 119—120.

8. *Шевцов Ю.В., Новосёлов И.И., Дульцев Е.Н., Чаньшева Т.А., Троицкий Д.Ю.* Аппаратурное оформление процесса рафинирования металлического висмута и получение висмута высокой чистоты // Тез. докл. 12-й Конференции «Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение». Нижний Новгород, 2004. С. 20—21.

9. *Новосёлов И.И., Шубин Ю.В., Иванникова Н.И., Кузнецов Г.Н.* Синтез Bi_2O_3 окислением расплава висмута кислородом // Там же. С. 37—39.

Изд. лиц. ИД № 04060 от 20.02.2001

Подписано к печати и в свет 12.05.2004

Формат 60×84/16 Бумага № 1 Гарнитура "Times New Roman"

Печать офсетная Печ. л. 1,1 Уч.-изд. л. 1,0 Тираж 100 Заказ № 60

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН

Прох.п. Акад. Лаурентьева, 3, Новосибирск, 630090

11-1262