



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **102947** (13) **U**
(51) МПК (2015.01)
C01G 15/00
C01G 9/00

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: u 2015 05245	(72) Винахідник(и): Чергинець Віктор Леонідович (UA), Реброва Тетяна Павлівна (UA), Бояринцев Андрій Юрійович (UA), Дацько Юрій Миколайович (UA)
(22) Дата подання заявки: 28.05.2015	
(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: 25.11.2015	
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 25.11.2015, Бюл.№ 22	(73) Власник(и): ІНСТИТУТ СЦИНТИЛЯЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ НАН УКРАЇНИ, пр. Леніна, 60, м. Харків, 61001 (UA)

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ЙОДИДУ ТАЛІЮ З ВІДХОДІВ ВИРОБНИЦТВА МОНОКРИСТАЛІВ

(57) Реферат:

Спосіб одержання йодиду Талію включає очистку відходів виробництва монокристалів від механічних включень і розчинних домішок, одержання розчину тетраодоталату Натрію шляхом розчинення осаду йодиду Талію у водному розчині йоду та йодиду Натрію, осадження йодиду Талію розчином гідропероксиду Натрію, причому перед стадією осадження йодиду Талію в розчин тетраодоталату Талію додають комплексоутворювач - натрієву соль етилендіамінтетраоцтової кислоти (Na-ЕДТА) із розрахунку 1 моль комплексоутворювача на 1 моль катіонних домішок з 4-5 %-вим надлишком.

UA 102947 U

Корисна модель належить до способів одержання йодиду Талію особливої чистоти для виробництва сцинтиляційних монокристалів. Ця модель може бути використана під час виділення йодиду Талію (TII) з відходів, що утворюються в процесі вирощування та механічної обробки монокристалів CsI(Tl) та NaI(Tl).

5 Йодид Талію є досить високовартісним продуктом. Під час вирощування монокристалів із-за високої летючості основна кількість TII (до 90 %) осаджується на ростовому обладнанні. Тому основною проблемою стає повернення йодиду Талію назад у виробництво монокристалів.

Відходи виробництва лужногалогенідних монокристалів, що містять у своєму складі йодид Талію, забруднені домішками важких металів. При видобуванні з відходів йодид Талію також забруднюється і без застосування глибокої очистки стає непридатним для повторного використання при вирощуванні високоякісних монокристалів.

Відомий спосіб одержання металічного Талію [пат. РФ № 2254391 по кл. C22B61/00, C22B3/04], що містить в собі стадію одержання йодиду Талію особливої чистоти.

15 Згідно з даним способом, металічний Талій розчиняють у розведеній нітратній кислоті, розчин нейтралізують аміаком до pH 11 для утворення розчинних мідно-аміачних комплексів, з одержаного розчину йодид Талію осаджують йодидом Калію. Осад TII відфільтровують, просушують і розчиняють в сульфатній кислоті H_2SO_4 (1:1), з одержаного розчину проводять осадження домішок Плюмбуму Pb, Купруму Cu, та Аргентуму Ag у вигляді сульфідів. Осад відфільтровують, розчин нейтралізують аміаком до pH 9-10 і осаджують домішки Fe та Cr у вигляді гідроксидів і осад гідроксидів відфільтровують. Отриманий розчин знову нейтралізують до pH 10-11 і осаджують йодид Талію йодидом Калію. Осад TII відфільтровують, просушують і розчиняють в сульфатній кислоті H_2SO_4 (1:1) і отриманий розчин сульфату Талію далі використовують для електролітичного виділення металічного талію.

25 Незважаючи на те, що даний метод є багатостадійним і трудомістким, він дозволяє одержати розчин талієвої солі високого ступеня чистоти щодо катіонних домішок. Але основним недоліком даного способу є використання нітратної та сульфатної кислот як розчинника. При багаторазовому переосадуванні TII, це приводить до забруднення продукту небажаними оксигенвмісними домішками нітратів та сульфатів і обмежує можливість використання його у якості активатора під час вирощування сцинтиляційних монокристалів.

30 Відомий спосіб одержання йодиду Талію особливої чистоти із сировини з великим вмістом домішок [пат. України № 83676, по кл. C01G15/00, C01B9/00], що полягає в очистці сировини від нерозчинних механічних включень і розчинних домішок, одержанні розчину тетраїодоталату Натрію шляхом розчинення осаду TII у водному розчині йоду та йодиду Натрію, осадженні йодиду Талію розчином гідропероксиду Натрію. Заключну очистку від розчинних домішок проводять обробкою осаду йодиду Талію іонообмінними смолами. Тривалість обробки іонообмінними смолами і відокремлення від них продукту становить більше ніж 10 годин.

40 Незважаючи на те, що даний спосіб дозволяє успішно регенерувати йодид Талію із відходів виробництва, ступінь чистоти одержуваного продукту, як показує практика (див. табл.), не завжди відповідає вимогам, що пред'являються до речовин особливої чистоти. Це пов'язано, в першу чергу, з рівнем забруднення відходів, що переробляються, важкими металами (в основному браковані кристали, відходи після різки кристалів, змиви з ростового обладнання і т. ін.). Тому сировина для регенерації йодиду Талію забруднена такими домішками як мідь, залізо, свинець, хром, нікель. Найбільш небажаними домішками в TII при використанні його як активатора в сцинтиляційних монокристалах вважаються мідь і хром, оскільки їх присутність навіть у невеликих кількостях веде до істотного зниження функціональних параметрів галогенідних сцинтиляторів CsI(Tl) та NaI(Tl). Застосування іонообмінних смол для глибокої очистки TII від таких домішок не веде до бажаного результату, оскільки іонообмінні смоли застосовуються для очистки розчинів електролітів, а у випадку йодиду Талію оброблюється суспензія нерозчинної у воді сполуки. Тому використання такої досить недешевої і трудомісткої операції є суттєвим недоліком даного способу одержання йодиду Талію.

50 Окрім цього відбувається додаткове забруднення продукту органічними домішками внаслідок того, що під час регенераційних циклів відбувається поступове подрібнення зерен смоли і появу внаслідок цього її водорозчинної фракції, механічних суспензій і колоїдних розчинів органічного походження.

55 Останній аналог вибраний нами як прототип.

В основу корисної моделі поставлена задача скорочення процесу очищення, здешевлення та поліпшення якості йодиду Талію, що виділяється з відходів виробництва галогенідних монокристалів, з метою одержання йодиду Талію особливої чистоти для використання як активуючу добавку при вирощуванні сцинтиляційних монокристалів.

Поставлена задача вирішується тим, що у способі одержання йодиду Талію, який включає очистку відходів від механічних включень і розчинних домішок, одержання розчину тетраїодоталату Натрію шляхом розчинення осаду ТІІ у водному розчині йоду та йодистому Натрію, осадження йодиду Талію розчином гідропероксиду Натрію, згідно з корисною моделлю, перед стадією осадження йодиду Талію в розчин тетраїодоталату Талію додають

5 комплексують - натрієву соль етилендіамінтетраоцтової кислоти (Na-ЕДТА) із розрахунку 1 моль комплексуючого на 1 моль катіонних домішок з 4-5 %-вим надлишком.

Na-ЕДТА утворює міцні комплекси з домішками важких металів, які під час осадження йодиду Талію гідропероксидом Натрію залишаються у розчині і не забруднюють осад ТІІ. Таким

10 чином, застосування Na-ЕДТА забезпечує високий ступень очистки продукту без обробки за допомогою іонообмінних смол.

Незалежно від заряду катіону важкого металу одна молекула Na-ЕДТА реагує з одним катіоном. Тому кількість комплексуючого розраховується, виходячи із загальної концентрації домішок, які потрібно видалити, а саме, 1 моль Na-ЕДТА на 1 моль катіонних домішок. Для забезпечення повноти видалення домішок Na-ЕДТА додається в розчин тетра-

15 йодоталату Талію з 5 %-вим надлишком. Додавання меншої кількості комплексуючого не забезпечує повноту очистки, а перевищення вказаного значення призводить до забруднення продукту органічними домішками.

За рахунок вилучення з процесу виробництва іонообмінних смол і витрат, пов'язаних з їх використанням, спосіб, що заявляється, веде до здешевлення (в 6-7 разів) і скорочення тривалості процесу регенерації йодиду Талію більш ніж на 10 годин. В таблиці наведено порівняльні дані вмісту домішок у йодиді Талію після очистки за прототипом і за способом, що

заявляється.

Приклад реалізації способу.

25 Осад йодиду Талію, отриманий після розчинення відходів виробництва монокристалів NaI(Tl) в дистильованій воді, відфільтрували, висушили і методом атомно-емісійної спектроскопії з індуктивно зв'язаною плазмою встановили вміст катіонних домішок (див. табл.).

Розрахунок необхідної кількості $m_{\text{Na-EDTA}}$, г на 100 г ТІІ проводили, згідно з формулою:

$$m_{\text{Na-EDTA}} = M_{\text{Na-EDTA}} \cdot \sum_i \left(\frac{w_i}{M_i} \right)$$

30 де $M_{\text{Na-EDTA}}$ - молярна маса Na-ЕДТА, w_i - масова частка домішки i , а M_i - її атомна (молярна маса), а саме:

$$m_{\text{Na-EDTA}} = M_{\text{Na-EDTA}} \times \left(\frac{w_{\text{Pb}}}{M_{\text{Pb}}} + \frac{w_{\text{Ag}}}{M_{\text{Ag}}} + \frac{w_{\text{Cu}}}{M_{\text{Cu}}} + \frac{w_{\text{Fe}}}{M_{\text{Fe}}} + \frac{w_{\text{Sn}}}{M_{\text{Sn}}} + \frac{w_{\text{Ni}}}{M_{\text{Ni}}} + \frac{w_{\text{Mn}}}{M_{\text{Mn}}} + \frac{w_{\text{Si}}}{M_{\text{Si}}} + \frac{w_{\text{Mg}}}{M_{\text{Mg}}} + \frac{w_{\text{Al}}}{M_{\text{Al}}} + \frac{w_{\text{Cr}}}{M_{\text{Cr}}} \right)$$

У відповідності до даних кількісного аналізу (табл.) для очищення 100 г ТІІ необхідно:

$$m_{\text{Na-EDTA}} = 336,21 \times \left(\frac{5 \cdot 10^{-4}}{207,2} + \frac{5 \cdot 10^{-5}}{107,87} + \frac{5 \cdot 10^{-4}}{207,2} + \frac{2 \cdot 10^{-3}}{63,54} + \frac{1 \cdot 10^{-3}}{55,87} + \right. \\ \left. \frac{5 \cdot 10^{-4}}{118,71} + \frac{2 \cdot 10^{-3}}{58,69} + \frac{1 \cdot 10^{-4}}{54,94} + \frac{1 \cdot 10^{-4}}{28,09} + \right. \\ \left. \frac{1 \cdot 10^{-3}}{24,34} + \frac{1 \cdot 10^{-3}}{26,98} + \frac{2 \cdot 10^{-3}}{57,99} \right) = 0,0906 \text{ г}$$

35 З урахуванням 5 %-вого надлишку потрібно взяти 0,095 г Na-ЕДТА.

100 г осаду ТІІ змішали з дистильованою водою до утворення пастоподібної маси. Приготували розчин 50 г йодиду Натрію в 1 л дистильованої води і розчинили в ньому 80 г йоду. Одержаний розчин при інтенсивному перемішуванні порціями ввели в ТІІ-пасту. Отриманий розчин тетраїодоталату Натрію витримали протягом 2-3 годин і відфільтрували. До розчину тетраїодоталату Натрію додали водний розчин, що містить 0,095 г солі Na-ЕДТА. Потім отриманий розчин підігріли до 50 °С і при інтенсивному перемішуванні додали до нього розчин гідропероксиду Натрію (25 г NaOH+30 мл 30 %-вого розчину H_2O_2) до повного знебарвлення суміші. Осад йодиду Талію відфільтрували, ретельно промили дистильованою водою (70-80 °С) і далі сушили в сушильній шафі при 100 °С. Після висушування отримали 98,75 г йодиду Талію, в якому вміст катіонних домішок знаходиться на рівні, що відповідає вимогам ТУ 48-4-527 (відповідні значення наведено в таблиці).

Таким чином, спосіб виділення йодиду Талію з відходів виробництва монокристалів, що пропонується, дозволяє суттєво скоротити тривалість процесу очищення, знизити собівартість йодиду Талію підвищити рівень його чистоти.

Таблиця

Домішка	Масова частка домішки (W, % мас.)			
	До очистки	Після очистки за допомогою Na-ЕДТА	Після очистки за прототипом	Згідно з вимогами ТУ 48-4-527
Плюмбум Pb	$5 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$
Аргентум Ag	$<5 \cdot 10^{-5}$	$<5 \cdot 10^{-5}$	$<5 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-5}$
Купрум Cu	$2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-5}$
Ферум Fe	$1 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$
Станум Sn	$5 \cdot 10^{-4}$	$<5 \cdot 10^{-4}$	$<5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$
Нікол Ni	$2 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$
Манган Mn	$1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-5}$
Силіцій Si	$1 \cdot 10^{-3}$	$<1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$
Магній Mg	$1 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-4}$
Алюміній Al	$1 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$
Хром Cr	$2 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$

5

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

Спосіб одержання йодиду Талію, що включає очистку відходів виробництва монокристалів від механічних включень і розчинних домішок, одержання розчину тетраїодоталату Натрію шляхом розчинення осаду йодиду Талію у водному розчині йоду та йодиду Натрію, осадження йодиду Талію розчином гідропероксиду Натрію, який **відрізняється** тим, що перед стадією осадження йодиду Талію в розчин тетраїодоталату Талію додають комплексоутворювач - натрієву соль етилендіамінтетраоцтової кислоти (Na-ЕДТА) із розрахунку 1 моль комплексоутворювача на 1 моль катіонних домішок з 4-5 %-вим надлишком.

10

15

Комп'ютерна верстка В. Мацело

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Василя Липківського, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601