



УКРАЇНА

(19) UA (11) 41568 (13) U
(51) МПК (2009)
C01B 9/00
C01D 3/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

видається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ЙОДИДУ НАТРІЮ

1

(21) u200900073

(22) 05.01.2009

(24) 25.05.2009

(46) 25.05.2009, Бюл. № 10, 2009 р.

(72) БАЛЬНИХ ВАЛЕНТИНА ДМИТРІВНА, UA,
БОНДАРЕНКО ОЛЬГА ПЕТРІВНА, UA, ДОЛБІЛО-
ВА ОЛЬГА МИХАЙЛІВНА, UA, ОВЧІННИКОВ АНА-
ТОЛІЙ ІНОКЕНТІЙОВИЧ, UA, ПАЛІЙ ЛІДІЯ АДА-
МІВНА, UA, СМІРНОВ МИКОЛА МИКОЛАЙОВИЧ,
UA, ШОСТАК ТЕТЯНА ІВАНІВНА, UA

(73) ТОВАРИСТВО З ОБМЕЖЕНОЮ ВІДПОВІДА-
ЛЬНІСТЮ "СПІЛЬНЕ ПІДПРИЄМСТВО "ТЕХНО-
ЙОД", UA

(57) Спосіб одержання йодиду натрію, що включає хімічну взаємодію йоду з гідроксидом натрію у присутності перекису водню до досягнення в синтезованому розчині масової частки йодиду натрію 35-40%, подальше очищення йодиду натрію від розчинних домішок шляхом дворазової його перекристалізації з водних розчинів при охолодженні до 20 °С, зневоднення кристалів $\text{NaI} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, остаточне сушіння зневодненого йодиду натрію, викори-

2

стання для синтезу йодиду натрію реагентів реактивної кваліфікації і рекуперацію маточних розчинів за схемою: половина перших маточних розчинів виводиться з циклу, друга половина використовується для приготування суспензії йоду на стадії синтезу, маточники від другої кристалізації додаються до розчину йодиду натрію перед першою кристалізацією, маточники після зневоднення йодиду натрію додаються до розчину перед другою кристалізацією, який **відрізняється** тим, що для підвищення чистоти йодиду натрію і одержання продукту з мінімальним вмістом органічних домішок, на стадії першої перекристалізації кристали $\text{NaI} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ після відділення від маточного розчину додатково промивають заохолодженою дистильованою водою, з рН 8÷10 при масовому співвідношенні Т:Р=(30-50):1, а промивні води з половиною маточних розчинів першої перекристалізації повертають на стадію синтезу для приготування суспензії йоду.

Корисна модель відноситься до хімічної технології і може бути використана для одержання йодиду натрію особливої чистоти (ОСЧ) з мінімальним вмістом органічних домішок для вирощування монокристалів поліпшеної якості.

Одержання якісних монокристалів $\text{NaI}(\text{T1})$ прямо залежить від вмісту у вихідному йодиді натрію органічних домішок. При його нагріванні в інертному середовищі чи в вакуумі органічні домішки піролізуються з утворенням домішок вуглецю, які забруднюють розплав та кристали. Тому однією з основних вимог до способів одержання йодиду натрію є зменшення вмісту органічних домішок.

Найбільш розповсюдженим способом одержання йодиду натрію є взаємодія йоду з гідроксидом натрію в присутності відновника [В.И.Ксензенко, Д.С.Стасиневич. Химия и технология брома, йода и их соединений. М., «Химия», 1995г., с.396]. При цьому більша частка домішок, у тому числі і органічних, поступає в йодид натрію з основними компонентами - йодом, гідроксидом натрію і перекисом водню. Відомі методи очищен-

ня синтезованої солі з використанням комплексу фізико-хімічних методів не забезпечують необхідного очищення продукту від органічних домішок. В результаті, їх остаточне очищення в даний час здійснюється безпосередньо в процесі вирощування кристалів, шляхом випалювання піролізованого вуглецю в середовищі кисню або осушеного повітря при температурі вище 500°C [Лабораторный технологический регламент № Р 14-01 на получение обезвоженных солей натрия йодистого и цезия йодистого для выращивания монокристаллов методом вакуумной сушки с последующей термообработкой и выжиганием органических примесей. Научно-исследовательское отделение щелочно-галогенидных кристаллов с опытным производством НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины, Харьков, 2001]. Операція ця тривала, енергоємна і потенційно небезпечна, тому що можливо додаткове забруднення продукту домішками.

Виділення домішок органічного характеру може здійснюватися на активованому вугіллі

(13) U

(11) 41568

(19) UA

[Г.И.Горштейн, Н.Ф.Башкина. Сцинтилляторы и сцинтилляционные материалы. Материалы II координационного совещания по сцинтилляторам 1957 года. ВНИИхимреактивов, М., 1960, с.95-100]. Суттєвим недоліком сорбційного очищення є труднощі, пов'язані з необхідністю ретельної підготовки активованого вугілля і його регенерації, можливість забруднення розчину, що очищається, вуглецем за рахунок механічної деструкції вугілля в процесі експлуатації, залежністю ефективності очищення від сорту активованого вугілля і від характеру органічних домішок.

Відомий спосіб очищення галогеніду металу від органічних і вуглецевих домішок [патент DE19642569, МПК C01D3/12] шляхом нагрівання суміші твердого галогеніду з твердою добавкою, що включає галогенкислородний зв'язок і дисоціюючою при температурі нижче за точку плавлення галогеніду металу (наприклад, нагрівання NaI з добавкою NaIO_3 до температури 422°C). Очищений галогенід металу можна без попереднього охолодження перенести в плавильний тигель для виготовлення кристалів. Спосіб не виключає додаткового забруднення матеріалу продуктами розкладу і домішками, що привносяться з реагентами очищення. Спосіб незастосовний при підготовці солі до вирощування великогабаритних кристалів.

Найбільш близьким по технічній суті і результату, що досягається, до передбачуваної корисної моделі є вдосконалений гідроперекисний метод одержання йодиду натрію особливої чистоти [Ю.Ф.Рыбкин, О.М.Смирнова, С.С.Врублевская, С.И.Васецкий. Промышленность химических реактивов и особо чистых веществ, вып. 15(21), ИРЕА, М., 1969, с.5-8]. Згідно цьому способу йод взаємодіє з гідроксидом натрію в присутності перекису водню, внаслідок чого утворюється розчин з масовою часткою йодиду натрію 35-40%. Для синтезу використовують реагенти реактивної кваліфікації: йод марки «ч.», гідроксид натрію «х.ч.» і перекис водню «х.ч.». Очищення синтезованого йодиду натрію від розчинних домішок (у тому числі від органічних речовин) ведуть шляхом дворазової перекристалізації із слабколужних розчинів у вигляді $\text{NaI}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при виході солі на кожній операції не більше $60 \pm 65\%$. Для одержання зневодненого йодиду натрію очищені кристали піддають перекристалізації з підкисленого розчину, при температурі вище 70°C . Гарячі кристали зневодненого йодиду натрію після відділення від маточного розчину досушують у вакуум-сушильній шафі при температурі 150°C і тиску $8 \pm 10\text{кПа}$.

Використання йоду марки «ч» за цим способом дозволило значно спростити схему очищення синтезованої солі і збільшити вихід йоду в цільовий продукт за рахунок рекуперації (повторного використання) маточних розчинів: половина перших маточних розчинів виводиться з циклу, друга половина використовується для приготування суспензії йоду на стадії синтезу, маточники від другої кристалізації добавляються до розчину йодиду натрію перед першою кристалізацією, маточники після зневоднення йодиду натрію добавляються до розчину перед другою кристалізацією. Недоліком способу є не достатній ступінь очищення гото-

вого продукту від органічних домішок і великий розкид цього показника в готовому продукті, що передбачає необхідність проведення додаткових операцій очищення йодиду натрію ОСЧ від органічних домішок при підготовці до вирощування кристалів.

Задачею корисної моделі, що заявляється, є розробка способу одержання особливо чистого йодиду натрію, зміст органічних домішок в якому зменшено до значень, що забезпечують виключення операції випалювання органічних домішок безпосередньо при вирощуванні кристалів. При цьому в процесі апробації способу було встановлено, що граничне значення вмісту органічних домішок у йодиді натрію ОСЧ повинне складати $\leq 3 \cdot 10^{-3}$ мас. % у перерахуванні на сумарний вуглець (С).

Спосіб, що заявляється, характеризується як відомими ознаками:

- синтез йодиду натрію з йоду і гідроксиду натру в присутності перекису водню до досягнення в синтезованому розчині масової частки йодиду натрію 35-40%;

- очищення йодиду натрію шляхом дворазової його перекристалізації з водних розчинів при охолодженні до 20°C ;

- зневоднення кристалів $\text{NaI}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$;

- сушіння продукту;

- використання для синтезу йодиду натрію реагентів реактивної кваліфікації;

- рекуперацію маточних розчинів за схемою: половина перших маточних розчинів виводиться з циклу, друга половина використовується для приготування суспензії йоду на стадії синтезу, маточники від другої кристалізації добавляються до розчину йодиду натрію перед першою кристалізацією, маточники після зневоднення йодиду натрію добавляються до розчину перед другою кристалізацією;

- так і новими ознаками:

- кристали $\text{NaI}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ першої перекристалізації після відділення від маточного розчину додатково промивають заохолодженою дистильованою водою з $\text{pH } 8 \pm 10$ при масовому співвідношенні $\text{T:P}=(30-50):1$;

- промивні води з половиною маточних розчинів першої перекристалізації повертають на стадію синтезу для приготування суспензії йоду.

Рішення цієї задачі забезпечується тим, що в способі одержання йодиду натрію, який включає хімічну взаємодію йоду з гідроксидом натрію в присутності перекису водню до досягнення в синтезованому розчині масової частки йодиду натрію 35-40%, наступне очищення від розчинних домішок шляхом дворазової перекристалізації з водних розчинів, зневоднення кристалів $\text{NaI}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ і остаточне сушіння зневодненого йодиду натрію, відповідно до корисної моделі для підвищення чистоти йодиду натрію і одержання продукту з мінімальним вмістом органічних домішок, кристали $\text{NaI}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ після першої перекристалізації і відокремлення від маточника на нутч-фільтрі за допомогою вакууму промивають заохолодженою дистильованою водою з $\text{pH } 8 \pm 10$ при масовому співвідношенні $\text{T:P}=(30-50):1$. Після промивання кристали знову ретельно

відокремлюють від розчину на нутч-фільтрі; половину перших маточних розчинів виводять з циклу, промивні води приєднують до другої половини маточного розчину і використовують для приготування суспензії йоду на стадії синтезу.

Заявлені параметри способу одержання йодиду натрію з мінімальним вмістом органічних домішок підтверджені на дослідній установці.

Як показали наші дослідження, кратність очищення йодиду натрію від органічних домішок на кожній стадії перекристалізації при ступені кристалізації цільового компонента 60-66% складає не більше $1,6 \div 2,0$. Тому за рахунок неповного відділення кристалів першої кристалізації від маточного розчину, що містить основну кількість органіч-

них домішок, які поступили в систему із початковою сировиною, значна частка органічних домішок залишається в системі і, в результаті, не досягається необхідний ступінь очищення продукту від цих домішок на наступних стадіях перекристалізації.

По заявленій корисній моделі операція додаткової промивки кристалів після першої кристалізації дозволяє збільшити кратність очищення до $6 \div 8$. Заявлені межі масового відношення Т:Р=(30-50):1 і значення рН дистильованої води $8 \div 10$ при промивці кристалів одержані дослідним шляхом. Результати дослідної перевірки заявляемого винаходу представлені в таблиці.

Таблиця

№ досліду	Режими очистки йодиду натрію	Масове співвідношення Т:Р	Величина рН дистилату	Масова частка		Втрати NaI з промивними водами %
				$\Sigma C, 10^{-3}\%$ (сумарний вуглець)	$K, 10^{-4}\%$ (калій)	
1.	Без промивання кристалів	-	-	$4 \div 12$	$2-4,5$	-
2.	3 промиванням кристалів	20	$8 \div 10$	$1,0 \div 1,2$	$0,4 \div 0,7$	16,0
3.	3 промиванням кристалів	30	$8 \div 10$	$1,0 \div 1,4$	$0,6 \div 1,0$	11,0
4.	3 промиванням кристалів	40	$8 \div 10$	$1,3 \div 2,0$	$1,0 \div 1,6$	8,1
5.	3 промиванням кристалів	50	$8 \div 10$	$2,2 \div 3,0$	$1,4 \div 1,6$	6,5
6.	3 промиванням кристалів	60	$8 \div 10$	$3,0 \div 4,5$	$1,6 \div 1,8$	5,4
7.	3 промиванням кристалів	40	$4 \div 6$	$4,0 \div 6,0$	$1,0 \div 1,6$	8,1
8.	3 промиванням кристалів	40	$5 \div 7$	$3,0 \div 4,0$	$1,0 \div 1,6$	8,1

При співвідношенні Т:Р>50 ступінь промивання кристалів не достатній для одержання продукту необхідної якості, при співвідношенні Т:Р<30 зростають непродуктивні втрати йодиду натрію з промивними водами внаслідок його високої розчинності, а, отже, зростають обсяг незавершеного виробництва та енергетичні витрати. Умова проведення процесу промивання кристалів захопленою дистильованою водою, також диктується необхідністю зменшення втрат цільового продукту за рахунок розчинності. Незалежно від масового співвідношення Т:Р, значення рН дистильованої води, для промивання має бути в межах $8 \div 10$. Зменшення значення рН нижче 8,0 приводить до невідповідності якості продукту по масовій частці ΣC , збільшення значення рН більше 10,0 недоцільно, оскільки кристалізація зневодненого йодиду натрію після очищення ведеться з підкисленого розчину, і при цьому зростає витрата йодистоводневої кислоти. Оптимальним є режим промивання кристалів при масовому співвідношенні Т:Р=(30-50):1 і рН дистильованої води, $8 \div 10$, що забезпечує одержання готового продукту з масовою част-

кою органічних домішок в перерахунку на $\Sigma C \leq 3 \cdot 10^{-3}\%$.

Крім того, перевагою корисної моделі, що заявляється, є поліпшення якості готового продукту в цілому, оскільки при промивці кристалів від органічних домішок в промивні води переходять і інші розчинні домішки (зокрема домішки калію і кисневмісних аніонів - сульфатів, йодатів, гідроксиду), що присутні в залишковій кількості маточного розчину. Найбільш важливий і показний ефект додаткового очищення кристалів йодиду натрію при промивці від домішок калію. Згідно корисної моделі, що заявляється, забезпечується одержання готового продукту з масовою часткою домішок калію $\leq 2 \cdot 10^{-4}\%$ (таблиця).

Таким чином, використання даної корисної моделі дозволяє підвищити якість готового продукту і здійснювати одержання йодиду натрію ОСЧ з масовою часткою органічних домішок (у перерахунку на $\Sigma C \leq 3 \cdot 10^{-3}\%$, що не вимагає додаткової операції випалювання органічних домішок при підготовці солі до вирощування кристалів.