



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **79480** (13) **U**
(51) МПК (2013.01)
C01B 9/00
C01D 3/12 (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: u 2012 11843	(72) Винахідник(и): Білов Юрій Петрович (UA), Верхолобова Євгенія Олександрівна (UA)
(22) Дата подання заявки: 15.10.2012	
(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: 25.04.2013	(73) Власник(и): Білов Юрій Петрович, вул. 9 Героїв, 35, м. Саки, АР Крим, 96500 (UA), Верхолобова Євгенія Олександрівна, вул. Кузнєцова, 22, кв. 8, м. Саки, АР Крим, 96500 (UA)
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 25.04.2013, Бюл.№ 8	

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ЙОДИДУ ЦЕЗІЮ

(57) Реферат:

Спосіб одержання йодиду цезію включає хімічну взаємодію йоду з гідроксидом цезію у присутності перекису водню до досягнення в синтезованому розчині масової частки йодиду цезію 35-40 %, підкислення йодистоводневою кислотою, подальше очищення йодиду цезію від розчинних домішок шляхом дворазової його перекристалізації з водних розчинів при охолодженні, сушіння йодиду цезію, використання для синтезу йодиду цезію реагентів реактивної кваліфікації і рекуперацію маточних розчинів за схемою: частина перших маточних розчинів виводиться з циклу, друга частина використовується для приготування суспензії йоду на стадії синтезу, маточники від другої кристалізації добавляються до розчину йодиду цезію перед першою кристалізацією. Йод кристалічний заздалегідь змішують в окремому апараті з певною кількістю маточного розчину йодиду цезію. Очищення від органічних домішок проводять в два етапи: очищення розчину йодиду цезію на активованому вугіллі та очищення шляхом термічної деструкції розчинних органічних домішок на трубчастих електричних нагрівачах випарних апаратів.

UA 79480 U

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

Одержання якісних монокристалів CsI прямо залежить від вмісту у вихідному йодиді цезію органічних домішок. При його нагріванні в інертному середовищі чи в вакуумі органічні домішки піролізуються з утворенням домішок вуглецю, які забруднюють розплави та кристали. Тому однією з основних вимог до способів одержання йодиду цезію є зменшення вмісту органічних домішок.

Найбільш розповсюдженим способом одержання йодидів лужних металів є взаємодія йоду з гідроксидом металу в присутності відновника [В.И. Ксензенко, Д.С. Стасиневич. Химия и технология брома, йода и их соединений. - М., "Химия", 1995. - С. 395]. При цьому більша частка домішок, у тому числі і органічних, надходить в йодид цезію з основними компонентами - йодом, гідроксидом цезію і перекисом водню.

Відомий спосіб очистки йодиду цезію від домішок [патент RU 19642569, МПК C01D 3/12], що включає оброблення водного розчину йодиду цезію йодистим свинцем при відношенні йодистого свинцю до талію, рівному 20-40, потім пропускання через його водний розчин сірководню, відділення осаду від розчину і кристалізацію продукту з розчину в кислому середовищі. Недолік цього способу очистки те, що йодид цезію не очищається від органічних домішок.

Відомі методи очищення йодиду цезію з використанням комплексу фізико-хімічних методів не забезпечують необхідного очищення продукту від органічних домішок. В результаті його 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 °С [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-галогенных кристаллов с опытным производством НТК "Институт монокристаллов" НАН Украины, Харьков, 2001]. Операція ця тривала, енергоємна і потенційно небезпечна, тому що можливе додаткове забруднення продукту домішками.

Виділення домішок органічного характеру може здійснюватися на активованому вугіллі [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 C01D 3/12] шляхом нагрівання суміші твердого галогеніду з твердою добавкою, що включає галогенкисневий зв'язок і дисоціюючою при температурі нижче за точку плавлення галогеніду металу (наприклад нагрівання CsI з добавкою CsI₂O₃ до температури 250 °С). 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 заявленої корисної моделі є одержання і очистка йодиду цезію при взаємодії йоду з гідроксидом цезію в присутності відновника перекису водню при нагріванні [В.Е. Плющев, Б.Д. Степин. Химия и технология соединений лития, рубидия, и цезия. - М.: "Химия", 1970. - С. 104]. Згідно з цим способом йод взаємодіє з гідроксидом цезію в присутності перекису водню, внаслідок чого утворюється розчин з масовою часткою йодиду цезію 35-40 %. При проведенні цього процесу утворюється певна кількість дійодату цезію (CsI₃), який кристалізується з водного розчину у вигляді монолітного осаду, що значно ускладнює проведення процесу і забруднює розчин йодатом цезію. Для синтезу використовують реагенти реактивної кваліфікації: йод марки "ч.", гідроксид цезію "х.ч." і перекис водню "х.ч.". Очищення синтезованого йодиду цезію від розчинних домішок (у тому числі від органічних речовин) проводять шляхом дворазової перекристалізації із водних розчинів. Робочі розчини перед кристалізацією йодиду цезію очищають екстракційним методом, особливо ефективним, коли потрібно видалити домішки перехідних елементів. Зокрема для очищення йодиду цезію від домішок заліза, марганцю, міді,

кобальту і нікелю (до $5 \cdot 10^{-6}$ ваг. % кожної домішки) водні розчини йодиду цезію послідовно обробляють розчинами дитизону (при $\text{pH}=7,0-7,5$) і о-оксихіноліну (при $\text{pH}=5-6$) у чотирьохлористому вуглєці, а потім після видалення органічного розчинника пропускають (для поглинання воднорозчинної частини комплексоутворювачів і CCl_4) через хроматографічну колонку, наповнену пошарово Al_2O_3 і каналною сажею. Кінцевою стадією одержання і очищення йодиду цезію є його кристалізація з водного розчину. Цей процес проводять у присутності йодистоводневої кислоти, охолоджуючи робочий розчин лише до 30°C . В цьому випадку вміст домішок калію знижується до $1 \cdot 10^{-3}$ ваг. %. Кристали йодиду цезію промивають холодним сухим ацетоном і висушують у вакуумі при 75°C . Недоліком даного способу є складний спосіб очистки від домішок з застосуванням дитизону, о-оксихіноліну, чотирьохлористого вуглєцю, ацетону і хроматографічної колонки.

Задачею корисної моделі, що заявляється, є розробка способу одержання йодиду цезію особливої чистоти, без утворення осаду дийодату цезію, в процесі синтезу, вміст органічних домішок в якому зменшено до значень, що забезпечують виключення операції випалювання органічних домішок безпосередньо при вирощуванні кристалів.

Спосіб, що заявляється, характеризується як відомими ознаками:

- синтез йодиду цезію з йоду і гідроксиду цезію в присутності перекису водню;
- підкислення йодистоводневою кислотою;
- очищення йодиду цезію шляхом дворазової його перекристалізації з водних розчинів при охолодженні;

- сушіння продукту;
- використання для синтезу йодиду цезію реагентів реактивної кваліфікації;
- рекуперацію маточних розчинів за схемою: частина перших маточних розчинів виводиться з циклу, друга частина використовується для приготування суспензії йоду на стадії синтезу, маточники від другої кристалізації додаються до розчину йодиду цезію перед першою кристалізацією,

так і новими ознаками:

- для запобігання утворенню монолітного осаду дийодату цезію (CsI_3) в процесі синтезу йодиду цезію йод кристалічний заздалегідь змішують у окремому апараті з певною кількістю маточного розчину йодиду цезію, при цьому кристали йоду покриваються дрібнокристалічним дийодатом цезію, який не випадає у вигляді монолітного осаду, а нарівні з кристалами йоду бере участь в синтезі цезію йодистого, забезпечуючи тим самим стехіометричне проведення реакції синтезу;

- очищення від органічних домішок, що привносяться з вихідними реактивами, проводять в два етапи: очищення розчину на активованому вугіллі, та очищення шляхом термічної деструкції розчинних органічних домішок на трубчастих електричних нагрівачах (ТЕНах), використовуваних як джерело тепла у випарних апаратах.

Рішення поставленої задачі забезпечується тим, що в способі одержання йодиду цезію, який включає хімічну взаємодію йоду з гідроперекисом цезію до досягнення в синтезованому розчині масової частки йодиду цезію 35-40 %, для запобігання утворенню монолітного осаду дийодату цезію (CsI_3) в процесі синтезу йодиду цезію, йод кристалічний заздалегідь змішують з певною кількістю маточного розчину йодиду цезію. При цьому кристали йоду покриваються дрібнокристалічним дийодатом цезію, який не випадає у вигляді монолітного осаду - "козла", а нарівні з кристалами йоду бере участь в синтезі цезію йодистого, забезпечуючи тим самим стехіометричне проведення реакції синтезу, а також виключає утворення значної кількості йодатів, і виключає невиправдані витрати йоду і гідрооксиду цезію. Подальше очищення від розчинних домішок проводиться шляхом дворазової перекристалізації з водних розчинів. Відповідно до корисної моделі, для підвищення чистоти йодиду цезію і одержання продукту з мінімальним вмістом домішок, кристали йодиду цезію-після першої перекристалізації і відокремлення від маточника на нутч-фільтрі за допомогою вакууму промивають заохолодженою водою. Після промивання кристали знову ретельно відокремлюють від розчину на нутч-фільтрі; частину перших маточних розчинів виводять з циклу, промивні води приєднують до другої частини маточного розчину. Кристали йодиду цезію після відділення від маточного розчину досушують у вакуум-сушильній шафі.

Очищення від органічних домішок, що привносяться з вихідними реактивами, проводять в два етапи: очищення розчину на активованому вугіллі та очищення шляхом термічної деструкції розчинних органічних домішок на трубчастих електричних нагрівачах (ТЕНах), використовуваних як джерело тепла у випарних апаратах. Таке очищення дозволяє навіть використовувати на стадії синтезу гідроксид цезію технічної кваліфікації з одержанням при цьому йодиду цезію потрібної якості.

Заявлені параметри способу одержання йодиду цезію з мінімальним вмістом домішок підтверджені на стендовій установці.

Таким чином, використання даної корисної моделі дозволяє підвищити якість готового продукту і здійснювати технологічний процес одержання йодиду цезію особливої чистоти, що не вимагає додаткової операції випалювання органічних домішок при підготовці йодиду цезію до вирощування монокристалів поліпшеної якості, значно полегшити проведення процесу синтезу йодиду цезію, виключає утворення монолітного осаду - цезію дийодату в процесі синтезу, а також виключає утворення значної кількості йодатів і виключає невиправдані витрати йоду і гідроокису цезію у вигляді дийодату цезію.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

Спосіб одержання йодиду цезію, що включає хімічну взаємодію йоду з гідроксидом цезію у присутності перекису водню до досягнення в синтезованому розчині масової частки йодиду цезію 35-40 %, підкислення йодистоводневою кислотою, подальше очищення йодиду цезію від розчинних домішок шляхом дворазової його перекристалізації з водних розчинів при охолодженні, сушіння йодиду цезію, використання для синтезу йодиду цезію реагентів реактивної кваліфікації і рекуперацію маточних розчинів за схемою: частина перших маточних розчинів виводиться з циклу, друга частина використовується для приготування суспензії йоду на стадії синтезу, маточники від другої кристалізації добавляються до розчину йодиду цезію перед першою кристалізацією, який **відрізняється** тим, що з метою підвищення чистоти йодиду цезію і одержання продукту з мінімальним вмістом домішок і для запобігання утворенню монолітного осаду дийодату цезію (CsI_3) в процесі синтезу йодиду цезію, йод кристалічний заздалегідь змішують в окремому апараті з певною кількістю маточного розчину йодиду цезію і очищення від органічних домішок проводять в два етапи: очищення розчину йодиду цезію на активованому вугіллі та очищення шляхом термічної деструкції розчинних органічних домішок на трубчастих електричних нагрівачах (ТЕНах) випарних апаратів.

Комп'ютерна верстка М. Мацело

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

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