



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

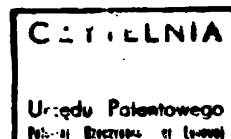
Zgłoszono: 16.08.75 (P. 182765)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 28.02.77

Opis patentowy opublikowano: 15.08.1981

Int. Cl.² B01D 7/00
C01D 3/14
C01F 1/00
C01G 15/00



Twórcy wynalazku: Eugeniusz Gołąb, Andrzej Roszczyk, Andrzej Witecki

Uprawniony z patentu: Centralny Ośrodek Badawczo-Rozwojowy „Polam”, Warszawa (Polska)

Urządzenie do oczyszczania stałych związków halogenowych

1

Przedmiotem wynalazku jest urządzenie do oczyszczania stałych związków halogenowych, zwłaszcza pierwiastków I i II grupy układu okresowego oraz indu i talu, wykorzystywane w produkcji wysoko-
prężnych wyładowczych lamp metalo-halogenko-
wych.

Znane jest oczyszczanie stałych związków halogenowych na drodze wielostopniowej destylacji próżniowej opisane w książce H. Luxa pt. „Anorganisch-chemische Experimentierkunst” — Leipzig 1953 r. w rozdziale XII punkcie 11. Do tego celu wykorzystuje się aparaturę składającą się z wielostrefowego rurkowego naczynia kwarcowego włączonego w układ próżniowy zapewniający ciśnienie $10^{-2} \div 10^{-3}$ Tr oraz zewnętrznego pieca elektrycznego umożliwiającego uzyskanie temperatury destylacji. Naczynie kwarcowe składa się co najmniej z trzech stref destylacji w kształcie kulistym, połączonych odcinkami rurek. Ilość tych stref zależy od zanieczyszczeń surowca wyjściowego oraz od szybkości prowadzenia procesu destylacji. Proces oczyszczania związku prowadzi się w ten sposób, że zanieczyszczony związek umieszcza się w pierwszej strefie kulistej, którą odpompowuje się do ciśnienia 10^{-2} Tr. Następnie na wspomnianą strefę nasuwa się piec elektryczny i włącza jego grzanie, co powoduje przedestylowanie związku do następnej strefy z pozostawieniem części zanieczyszczeń w strefie wyjściowej, którą odcina się bezpośrednio po zakończeniu tego procesu. Opisany proces

2

destylacji powtarza się dla kolejnych stref naczynia kwarcowego z uprzednim odcinaniem stref, w których po destylacji pozostają zanieczyszczenia.

Zasadniczą wadą znanego rozwiązania jest niski stopień czystości otrzymywanych związków wynikający zarówno z właściwości znanego procesu destylacji, jak i z faktu tworzenia się podczas destylacji związków tlenowo-halogenowych, które w technice lampowej są traktowane jako zanieczyszczenia prowadzące do zakłócenia cyklu halogenowego w lampie i zmniejszenia jej trwałości. Ponadto brak jest powtarzalności uzyskania założonej czystości oczyszczanego związku co wynika z trudności w utrzymywaniu jednakowych parametrów kolejnych etapów destylacji.

Opisane urządzenie z uwagi na niewielką wydajność jest przeznaczone jedynie do celów laboratoryjnych. Ponadto naczynie kwarcowe ze względu na kolejne odcinanie stref w czasie procesu oczyszczania nadaje się tylko do jednokrotnego użycia. Dla oczyszczania każdego następnego związku musi być stosowane nowe.

Zgodnie z wynalazkiem urządzenie do oczyszczania stałych związków halogenowych pierwiastków I i II grupy układu okresowego oraz indu i talu zawiera układ próżniowy składający się zwykle z pompy obrotowej i dyfuzyjnej, połączony z co najmniej jednym metalowym reaktorem do przeprowadzania procesu sublimacji, w którym ciśnienie

nie wyjściowe przed rozpoczęciem procesu sublimacji wynosi co najmniej 10^{-4} Tr.

Każdy z zastosowanych reaktorów, korzystnie wykonanych ze stali kwasoodpornej jest przewidziany do umieszczenia w nim tylko jednego rodzaju związku celem przeprowadzenia procesu sublimacji i składa się z korpusu w kształcie wydrążonego cylindra z wywiniętą kryzą, przykrytego pokrywą w kształcie dysku połączoną z korpusem przy pomocy zamka próżnioszczelnego. W pokrywie reaktora jest zamocowany kondensator w kształcie wydrążonego cylindra, wewnątrz którego znajduje się miernik temperatury, korzystnie termometr. Kondensator jest umieszczony w osi korpusu nad tygłem kwarcowym, w którym znajduje się oczyszczony związek. Tygiel jest zaopatrzony w pokrywę z co najmniej jednym otworem.

W bezpośrednim sąsiedztwie tygla w dnie korpusu jest zamocowany miernik temperatury, korzystnie termopara Pt-Rh-Tt, sięgająca do połowy wysokości tygla. Wewnętrzna powierzchnia korpusu oraz zewnętrzna powierzchnia kondensatora są pokryte warstwą wykładziny kwarcowej. Część reaktora zawierająca pokrywę jest chłodzona, korzystnie wodą na wysokości 1/3 reaktora, natomiast pozostała część reaktora jest zaopatrzona w zamocowany ruchomo, nakładany piec do wygrzewania.

W urządzeniu według wynalazku stałe związki halogenowe poddaje się sublimacji, którą prowadzi się w temperaturze powyżej 300°C , korzystnie w zakresie $400^{\circ}\text{C} \pm 700^{\circ}\text{C}$ i przy ciśnieniu wyjściowym co najmniej 10^{-4} Tr. Dla związków wykazujących właściwości higroskopijne przed procesem sublimacji stosuje się wstępne odwodnienie, korzystnie poprzez wygrzewanie termiczne.

Urządzenie według wynalazku umożliwia uzyskanie dużej powtarzalności składu oczyszczanych związków przy jednoczesnym wysokim stopniu ich czystości. Pozwala na znaczne skrócenie czasu oczyszczania w porównaniu ze znanymi zestawami do destylacji wielostopniowej i osiągnięcie wydajności niezbędnej dla produkcji masowej.

Wynalazek jest bliżej wyjaśniony w przykładzie wykonania na rysunku, na którym fig. 1 przedstawia urządzenie w schemacie ogólnym, a fig. 2 — reaktor do przeprowadzania procesu sublimacji wraz z nasuniętym piecem w przekroju podłużnym.

Zgodnie z fig. 1 urządzenie składa się z trzech reaktorów R o jednakowej konstrukcji, wykonanych ze stali kwasoodpornej do przeprowadzania procesu sublimacji trzech różnych związków z tym, że w danym reaktorze oczyszcza się tylko jednego rodzaju związek. Każdy z reaktorów R jest zaopatrzony w elektryczny piec G do jego nagrzewania. Piec G zamocowany ruchomo jest nasuwany od dołu reaktora R i sięga do 2/3 wysokości reaktora R. W górnej części reaktora R znajduje się chłodnica W wodna. Reaktory R są zaopatrzone w oddzielne próżniowe przewody P_1 , P_2 , P_3 z próżniowymi kranami K odcinającymi. Wspomniane przewody P_1 , P_2 , P_3 są połączone wspólnym przewodem P z układem U próżniowym. Układ U próżniowy składa się z obrotowej pompy PO połączonej z dyfuzyjną pompą PD. Każdy z reaktorów R wraz z piecem G włączony w układ U ma kon-

strukcję przedstawioną na fig. 2.

Zgodnie z rysunkiem reaktor R składa się z korpusu 1 w kształcie wydrążonego cylindra z wywiniętą kryzą 2. Korpus 1 jest przykryty przykrywą 3 w kształcie dysku, połączoną z korpusem 1 przy pomocy próżnioszczelnego zamka 4. W pokrywie 3 jest zamocowany kondensator 5 wykonany w kształcie wydrążonego cylindra, w którym znajduje się termometr 6 do pomiaru jego temperatury. Kondensator 5 jest umieszczony współosiowo z korpusem 1 nad kwarcowym tygłem 7, w którym znajduje się oczyszczony związek 8. Kwarcowy tygiel 7 ma pokrywę 9 z jednym otworem w środku. W dnie korpusu 1 jest zamocowana termopara Pt-Rt-Pt 10 umieszczona w bezpośrednim sąsiedztwie tygla 7 i sięgająca do połowy jego wysokości. Wewnętrzna powierzchnia korpusu 1 i zewnętrzna powierzchnia kondensatora 5 są pokryte warstwą 11 wykładziny kwarcowej.

Oczyszczanie związków halogenowych przy użyciu urządzenia według wynalazku zostanie bliżej wyjaśnione na przykładach trójjodku indu, jodku talu i jodku sodu. Trójjodek indu oraz jodek sodu jako związki o silnych właściwościach higroskopijnych należy poddać procesowi wstępnego odwodnienia. Proces ten prowadzi się przy użyciu próżniowej suszarki pistoletowej z pięciotlenkiem fosforu, jako środkiem suszącym, w temperaturze 100°C i czasie 3 godzin dla trójjodku indu oraz w temperaturze 180°C i w czasie 2 godzin dla jodku sodu. Ciśnienie w czasie przeprowadzania osuszania utrzymuje się na poziomie 10^{-2} Tr. Jodek talu ze względu na niewielką higroskopijność nie wymaga suszenia.

Proces sublimacji każdego z wymienionych związków prowadzi się oddzielnie w urządzeniu według wynalazku w określonych warunkach. I tak trójjodek indu poddaje się sublimacji w temperaturze 500°C przy ciśnieniu wyjściowym w reaktorze 10^{-4} Tr przez okres 1 godziny. Dla jodku talu stosuje się temperaturę 380°C przez okres 2,5 godziny, natomiast jodek sodu poddaje się sublimacji w temperaturze 650°C przez okres 1,5 godziny.

W celu oczyszczenia każdy z wymienionych związków umieszcza się w kwarcowym tyglu 7 z pokrywą, po czym całość wstawia do reaktora R, na który nakłada się pokrywę 3 z kondensorem 5. Po uszczelnieniu reaktora R poprzez zaciśnięcie zamka 4 próżnioszczelnego otwiera się kran K odcinający układ U próżniowy oraz włącza się dopływ sprężonego powietrza do wnętrza kondensora 5 dla ustalenia temperatury kondensora 5, a następnie włącza się chłodzenie wodne górnej części reaktora R. Równocześnie włącza się piec G i nastawia temperaturę przeprowadzania procesu sublimacji odpowiednio dla oczyszczanego związku. Po uzyskaniu w układzie U próżniowym ciśnienia 10^{-4} Tr i osiągnięciu wymaganej temperatury pieca G na reaktor R nasuwa się piec G, co powoduje rozpoczęcie procesu sublimacji. Proces ten prowadzi się przez ustalony okres dla oczyszczanego związku, po czym włącza się piec G i zsuwa go z reaktora R. Po ochłodzeniu reaktora R do temperatury 50°C zamyka się kran K odcinający układ U próżniowy i podwyższa ciśnienie w reaktorze R do atmosfery-

rycznego przez wprowadzenie do reaktora **R** osuszonego gazu np. azotu. Z kolei zdejmuję się pokrywę 3 reaktora **R** wraz z kondensorem 5, na którym jest osadzony oczyszczony na drodze sublimacji związek — trójjodek indu. Związek ten strąca się teflonową łopatką do naczynia kwarcowego. Jeśli oczyszczony związek wykazuje właściwości higroskopijne należy go zabezpieczyć przed działaniem wilgoci znanymi sposobami.

Każdy z otrzymanych po oczyszczeniu związków odznacza się wysokim stopniem czystości. Ilość zanieczyszczeń jest znacznie mniejsza niż przy oczyszczaniu według znanego rozwiązania, co ilustruje niżej zamieszczone zestawienie.

Skład zanieczyszczeń In J₃ w %

Przed oczyszczaniem	Po oczyszczeniu	
	wg znanego rozwiązania	według wynalazku
Fe $5 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	10^{-4}
Mg $5 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	10^{-4}
Cu $5 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	10^{-5}
Al $3 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	10^{-4}
Cd 10^{-4}	10^{-4}	10^{-4}
Pb $5 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-5}$	10^{-5}
Ag $5 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$	10^{-5}
Sb 10^{-4}	10^{-4}	10^{-4}

Zastrzeżenia patentowe

1. Urządzenie do oczyszczania stałych związków halogenowych pierwiastków I i II grupy układu okresowego oraz indu i talu zawierające układ próżniowy, **znamiennie tym**, że układ (U) próżniowy jest połączony z co najmniej jednym metalowym reaktorem (**R**) do przeprowadzania procesu sublimacji, korzystnie wykonanym ze stali kwasoodpornej i składającym się z korpusu (1) w kształcie

wydrążonego cylindra z wywiniętą kryzą (2), przykrytego pokrywą (3) w kształcie dysku połączoną z korpusem (1) przy pomocy zamka (4) próżnioszczelnego, zawiera zamocowany w pokrywie (3) kondensator (5) w kształcie wydrążonego cylindra, wewnątrz którego znajduje się miernik (6) temperatury kondensora (5), przy czym kondensator (5) jest umieszczony w osi korpusu (1) nad tygłem (7) kwarcowym, w którym znajduje się oczyszczany związek, z kolei w dnie korpusu (1) jest zamocowany miernik (10) temperatury tygla (7), a wewnętrzna powierzchnia korpusu (1) oraz zewnętrzna powierzchnia kondensora (5) są pokryte warstwą (11) wykładziny kwarcowej, przy czym część reaktora (**R**) zawierająca pokrywę (3) jest chłodzona, korzystnie wodą na wysokości 1/3 reaktora (**R**), natomiast pozostała część reaktora (**R**) jest zaopatrzona w nakładany piec (G) do wygrzewania, zamocowany ruchomo.

2. Urządzenie według zastrz. 1, **znamiennie tym**, że tygiel (7) z oczyszczanym związkiem ma pokrywę (9) z co najmniej jednym otworem.

3. Urządzenie według zastrz. 1, **znamiennie tym**, że miernikiem (6) temperatury kondensora (5) jest termometr.

4. Urządzenie według zastrz. 1, **znamiennie tym**, że miernikiem (10) temperatury tygla jest termopara Pt-Rh-Pt umieszczona w bezpośrednim sąsiedztwie tygla (7) i sięgająca do połowy jego wysokości.

5. Urządzenie według zastrz. 1, **znamiennie tym**, że zawiera trzy reaktory (**R**) do przeprowadzania sublimacji trzech różnych związków halogenowych, przy czym dla każdego rodzaju związku jest przewidziany oddzielny reaktor.

6. Urządzenie według zastrz. 1, **znamiennie tym**, że układ (U) próżniowy składa się z pompy (PO) obrotowej połączonej z pompą (PD) dyfuzyjną.

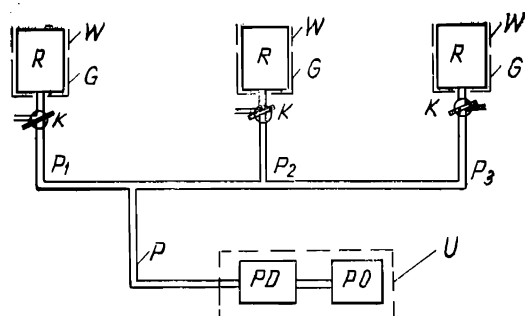


Fig. 1

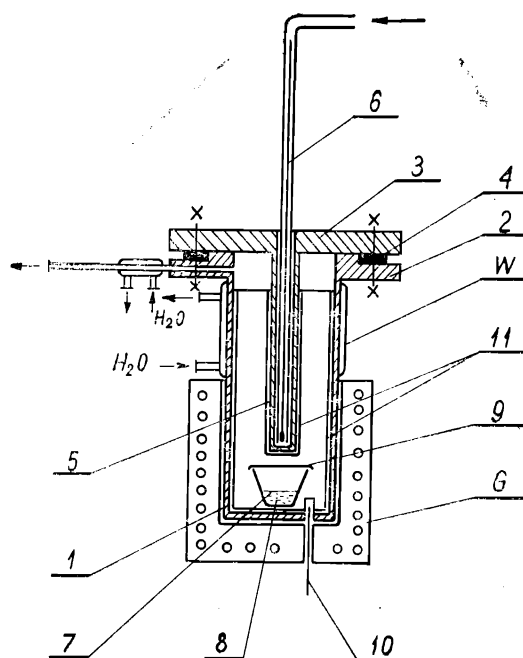


Fig. 2