



URZĄD
PATENTOWY
PRL

Patent dodatko-
wy do patentu: _____

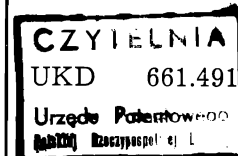
Zgłoszono: 16. VI. 1964 (P 104 907)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 15. IV. 1966

Kl. 12i, 15/02

MKP C 01 b 15/02



Współtwórcy wynalazku: mgr Hubert Eisermann, mgr inż. Franciszek Piechaczek

Właściciel patentu: Przedsiębiorstwo Przemysłowo-Handlowe „Polskie Odczynniki Chemiczne”, Gliwice (Polska)

Sposób otrzymywania wody utlenionej o zawartości boru poniżej $10^{-7}\%$ stosowanej przy produkcji materiałów półprzewodnikowych i jądrowo czystych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób oczyszczania roztworów surowej lub wstępnie oczyszczonej wody utlenionej od boru, do zawartości poniżej $10^{-7}\%$, za pomocą wymienniczy jonowych stosowanych w postaci mieszaniny kationitu i anionitu. Woda utleniona oczyszczona sposobem według wynalazku, służy do produkcji materiałów półprzewodnikowych i jądrowo czystych, jak również do bardzo dokładnych analiz i innych celów, wymagających wody utlenionej o bardzo wysokiej czystości.

Jak wiadomo surowa woda utleniona zawsze zawiera pewne ilości zanieczyszczeń pochodzących z surowców lub tworzywa aparaturowego. Zanieczyszczenia te a w szczególności bor, uniemożliwiają stosowanie jej do produkcji materiałów półprzewodnikowych i materiałów jądrowo czystych.

Stosowane dotychczas usuwanie boru przez zwykłą destylację jest technologicznie bardzo trudne, gdyż kwas borowy jest lotny z parą wodną. Znanie metody usuwania boru z wody utlenionej polegają na wielokrotnej rektyfikacji wody utlenionej pod zmniejszonym ciśnieniem. Straty technologiczne w tych metodach oraz koszty skomplikowanej aparatury jak również zużycie surowców i energii jest bardzo duże. Sprawia to, że stosowanie tych metod w skali technicznej jest nieekonomiczne. Dodatkową wadą jest możliwość eksplozji wywołana nagromadzeniem się zanieczysz-

2

czeń w poddawanej destylacji wysokoprocentowej wodzie utlenionej.

Znane są również metody usuwania zanieczyszczeń jonowych z roztworów wody utlenionej przy pomocy wymienniczy jonowych, dla zwiększenia stabilności tych roztworów. Usuwanie kwasu borowego zwykłymi wymienniczymi jonowymi jest jednak niemożliwe, ponieważ kwas borowy i woda utleniona są słabymi kwasami o bardzo zbliżonym rzędzie mocy — stała dysocjacji wody utlenionej przy 20°C wynosi $1,55 \cdot 10^{-12}$ a stała pierwszego stopnia dysocjacji kwasu borowego wynosi $7,3 \cdot 10^{-10}$. Z tych względów znane metody jonowe stosowane były do wstępnego oczyszczania surowej wody utlenionej przed ostatecznym oczyszczaniem drogą rektyfikacji.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że oczyszczając wodę utlenioną przy użyciu mieszaniny anionitu z silnie kwaśnym kationitem otrzyma się produkt zawierający bor w ilości poniżej $10^{-7}\%$, jeżeli przy znanym sposobie wstępnego oczyszczania stosuje się anionit poddany uprzednio łagodnemu utlenieniu na przykład alkalicznym roztworem nadmanganianu potasu, w temperaturze około 0°C , względnie wodą utlenioną i kwasem octowym w temperaturze około 100°C , lub wodą utlenioną i kwasami mineralnymi w temperaturze pokojowej.

Stwierdzono również, że te specyficzne własności anionitu mogą być regenerowane po wyczerpaniu

się zdolności wymiennej, jeżeli przed regeneracją zwykłymi sposobami działa się na wyczerpany anionit kwasami lub solami mocnych kwasów.

W sposobie według wynalazku utlenienie anionitu powoduje zmiany w strukturze anionitu przez wytworzenie, w pobliżu grup alkalicznych, nowych grup aktywnych o charakterze alkoholowym co umożliwia oczyszczenie wody utlenionej od boru. Wiązanie kwasu borowego przez anionit jest zatem spowodowane zwiększeniem kwasowości na drodze tworzenia estrów, względnie tworzenia związków addycyjnych przez estry kwasu borowego z aminami organicznymi. Sposób według wynalazku wyjaśnia bliżej przykład.

Przykład. Część objętościową anionitu miesza się z 1 częścią objętościową 10%-go kwasu azotowego i dodaje stopniowo stale mieszając 1 część objętościową 30%-wej wody utlenionej, utrzymując stale temperaturę pokojową. Mieszaninę pozostawia się na trzy dni w tej temperaturze stale mieszając. Następnie oddziela się anionit od roztworu, napełnia nim kolumny jonitowe i regeneruje anionit 7%-wym roztworem ługu sodowego. Zregenerowany anionit miesza się w kolumnie z silnie kwaśnym kationitem wodorowym o takiej

samej pojemności ennej i przepuszcza przez kolumnę wodę utlenioną odbierając frakcję o zawartości boru $10^{-7}/\%$. Ilość boru określa się konduktometrycznie. Następnie po rozdzieleniu jonitów miesza się anionit z 15%-wym roztworem chlorku sodu, pozostawia na okres 10 godzin. Jonity przemywa się wodą i poddaje się regeneracji znanymi sposobami i po zmieszaniu stosuje do oczyszczania następnej porcji wody utlenionej.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania wody utlenionej o zawartości boru poniżej $10^{-7}/\%$, stosowanej przy produkcji materiałów półprzewodnikowych i jądrowo czystych, na drodze oczyszczania za pomocą wymienników jonowych stosowanych w postaci mieszaniny kationitu i anionitu, **znamienny tym**, że stosuje się anionit, który przed zmieszaniem z kationitem poddano uprzednio łagodnemu utlenieniu, zwłaszcza wodą utlenioną w obecności silnych kwasów w celu wytworzenia grup hydroksylowych zdolnych do estryfikacji kwasu borowego.