



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 19.03.75 (P. 178895)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 23.10.76

Opis patentowy opublikowano: 15.05.1979

Int. Cl.² C01C 3/20

Twórcy wynalazku: Janusz Bielecki, Bogusław Grochalski, Jan Rutte

Uprawniony z patentu: Tarchomińskie Zakłady Farmaceutyczne „Polfa”,
Warszawa (Polska)

Sposób wyodrębniania soli tiocyjanianowych z roztworów wodnych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wyodrębniania soli tiocyjanianowych z roztworów wodnych, a zwłaszcza z ługów powstających w przemysłowym procesie wyodrębniania i oczyszczania niektórych antybiotyków.

W wielu procesach technologicznych sole tiocyjanianowe, zwane także rodankami, stanowią bezużyteczny balast lub szkodliwy odpad i są odprowadzane do ścieków lub wyodrębniane znanymi sposobami.

Sposobem według opisu patentowego Republiki Federalnej Niemiec nr 1 233 973 sole tiocyjanianowe, powstające w procesie odsiarczania gazów kokso-wniczych, sorbuje się z oczyszczanych roztworów na jonitach typu amfoterycznego, a następnie zasorbowane sole wymywa się dużymi ilościami wody.

Inny sposób wyodrębniania tiocyjanianu amonu względnie sodu z rozcieńczonych roztworów wodnych polega na wykonaniu szeregu operacji zateżania i frakcjonowanej krystalizacji oraz ługowania rozpuszczalnikami organicznymi (polski opis patentowy nr 47 972).

Zastosowanie amfoterycznych żywic jonowymiennych do wyodrębniania soli tiocyjanianowych według opisu patentowego Republiki Federalnej Niemiec nr 1 233 973 ogranicza się do pozbycia się tych soli jako szkodliwego balastu z roztworów do odsiarczania gazów. Zaadsorbowane na jonicie amfoterycznym tiocyjaniany są eluowane w formie silnie rozcieńczonego roztworu w trakcie regenera-

2

cji żywicy przez przemywanie jej 20-krotną objętością wody. Według opisanego sposobu maksymalne możliwe do uzyskania stężenie anionów tiocyjanianowych w wybranej, najbardziej stężonej frakcji wycieku nie przekracza 0,25 mval/ml, natomiast średnie stężenie w przeliczeniu na całkowitą objętość eluatu wynosi poniżej 0,03 mval CNS/ml, a więc jest dwukrotnie niższe od stężenia jonów CNS⁻ w roztworze użytym do sorpcji.

Według danych przytoczonych w wymienionym opisie patentowym zdolność sorpcyjna jonitu amfoterycznego w stosunku do jonów tiocyjanianowych wynosi około 0,58 mval/ml jonitu, to jest 33,5 g CNS⁻ na 1 litr wymiennicza. Otrzymane tym sposobem roztwory wyeluowanych soli tiocyjanianowych są zbyt rozcieńczone, aby mogły być użyte bezpośrednio jako surowiec w odpowiednich procesach chemicznych lub też jako źródło tych soli, wydzielanych w postaci krystalicznej na drodze zagęszczania i krystalizacji. Z braku ekonomicznie opłacalnych metod utylizacji tak rozcieńczonych roztworów soli tiocyjanianowych mogą być one tylko odprowadzane do ścieków, stanowiąc istotne zagrożenie środowiska naturalnego.

Sposób wydzielania soli tiocyjanianowych z rozcieńczonych roztworów wodnych według polskiego opisu patentowego nr 47 972 wymaga zużycia znacznych ilości energii do odparowania dużych ilości wody oraz wykonania szeregu operacji jednostkowych, takich jak zateżnienie, frakcjonowana krystali-

zacja, rozdzielanie, rozpuszczanie, ługowanie rozpuszczalnikami organicznymi i destylacja.

Celem wynalazku było opracowanie taniego i łatwego w stosowaniu sposobu wyodrębniania z ługów odpadowych soli tiocyjanianowych w postaci umożliwiającej ich ponowne użycie w procesie technologicznym. Realizacja powyższego zamierzenia wymagała znalezienia dogodnej metody wydzielania stężonych i odpowiednio czystych soli tiocyjanianowych z rozcieńczonych roztworów.

Stwierdzono istnienie zjawiska silnego zróżnicowania powinowactw anionów CNS^- , CH_3COO^- i OH^- do słabo zasadowych anionitów w zależności od odczynu i składu chemicznego środowiska reakcji.

Sposób wyodrębniania soli tiocyjanianowych z roztworów wodnych według wynalazku polega na tym, że aniony CNS^- sorbuje się na formie octanowej lub octanowo-wodorotlenowej słabozasadowego anionitu z roztworów wodnych o wartości pH 1–6, korzystnie 1,5–4,5, a następnie eluuje się je roztworem zasady mineralnej lub organicznej, otrzymując tiocyjaniany w postaci stężonych roztworów soli zasad użytych do elucji.

Jako roztwór zasady mineralnej stosuje się korzystnie roztwór wodorotlenku metalu alkalicznego o stężeniu 0,5–3 mval/ml lub wodę amoniakalną o stężeniu 0,5–7 mval/ml, natomiast jako roztwór zasady organicznej korzystnie stosuje się roztwór aminy o stężeniu 0,5–1,5 mval/ml. Obecność jonów octanowych w środowisku reakcji może być zrealizowana albo przez uprzednią konwersję anionitu znanymi sposobami do formy octanowej lub octanowo-wodorotlenowej, albo przez łączne wprowadzenie jonów octanowych i tiocyjanianowych w kwaśnym roztworze sorbowanym. Najkorzystniejszy obszar wartości pH dla prowadzenia procesu sorpcji zawiera się w granicach 1,5–4,5. Aniony CNS^- korzystnie sorbuje się na formie wodorotlenowej słabozasadowego anionitu z kwaśnych roztworów o wartości pH 1–6, najkorzystniej 1,5–4,5, zawierających kwas octowy w ilości 0,1–2,0 mval/ml, korzystnie 0,2–1 mval/ml.

Szczególnie dobre wyniki uzyskuje się, sorbując na słabozasadowym anionicie jony CNS^- w ilości 1–1,8 mval CNS^- /ml anionitu, korzystnie 1,4–1,6 mval CNS^- /ml anionitu, a następnie dodatkowo sorbując na tym samym anionicie jony CNS^- z roztworów silnie kwaśnych o wartości pH 1,2–2,5 i zawierających jony CNS^- o stężeniu 0,2–1,0 mval/ml do osiągnięcia wysycenia anionitu w granicach 2–2,8 mval CNS^- /ml anionitu, korzystnie 2,4–2,6 mval CNS^- /ml anionitu. Zasorbowane jony CNS^- eluuje się wodnymi roztworami zasad mineralnych lub organicznych o odpowiednim stężeniu. W przypadku zasad mineralnych najkorzystniej eluuje się aniony CNS^- wodnymi roztworami amoniaku lub NaOH i KOH . Proces elucji może być także prowadzony z dobrymi wynikami za pomocą roztworów rozpuszczalnych w wodzie amin organicznych.

Sposób według wynalazku stanowi prostą i taną metodę niemal całkowitej eliminacji tiocyjanianów z roztworów odpadowych. Metoda ta umożliwia wydzielanie tiocyjanianów w postaci stężonych roztworów soli zasad mineralnych lub organicznych.

W szczególności nadaje się ona do odzyskiwania tiocyjanianów z roztworów rozcieńczonych, pozwalając otrzymać kilkudziesięciokrotnie zateżone roztwory soli tiocyjanianowych o wysokim stopniu czystości. Otrzymane sole tiocyjanianowe mogą być ponownie zawracane do procesu lub stosowane w innych procesach chemicznych w formie roztworów otrzymywanych bezpośrednio w wyniku elucji lub w formie krystalicznej, po zateżeniu i wykrystalizowaniu powszechnie znanymi metodami. Zależnie od potrzeb metoda ta jest również przydatna do konwersji danych soli tiocyjanianowych na sole innych, odpowiednich zasad. Ponadto pozwala ona na znaczne obniżenie stopnia zanieczyszczenia ścieków odpadowymi tiocyjanianami.

Przykład I. Kolumnę szklaną wypełnia się 100 ml anionitu Zerolit M w formie wodorotlenowej. Przez kolumnę przepuszcza się od góry z szybkością nie większą niż 10 ml/minutę 700 ml roztworu o stężeniu 0,25 mval CNS^- /ml, zakwaszonego kwasem octowym do wartości pH=4. Po przejściu roztworu jonit przemija się 300 ml wody dejonizowanej, a następnie podaje na kolumnę około 150 ml wody amoniakalnej o stężeniu 5 mval/ml z szybkością około 2 ml/minutę. Po podaniu całej ilości wody amoniakalnej podaje się na kolumnę jeszcze około 400 ml wody dejonizowanej w celu wypchnięcia reszty eluentu i przemycia anionitu. Całkowita wydajność procesu wynosi nie mniej niż 95%. Po zakończeniu elucji i przemyciu anionit nadaje się do ponownej sorpcji.

Przykład II. Przez zestaw dwu kolumn połączonych szeregowo, z których pierwsza zawiera 100 ml kationitu sulfonowego Zerolit 225 w formie H^+ , a druga 100 ml anionitu Zerolit M w formie CH_3COO^- i OH^- , przepuszcza się 800 ml roztworu zawierającego aniony CNS^- o stężeniu 0,21 mval z szybkością około 8 ml/minutę. Po podaniu całej ilości roztworu przepuszcza się jeszcze przez kolumny 300 ml wody dejonizowanej. Po przejściu całej ilości wody odłącza się kolumnę kationitową, a następnie wykonuje się elucję 150 mililitrami końcowej frakcji alkalicznej z poprzedniej elucji dosyczonej NaOH do stężenia 2 mval OH^- /ml i zawierającej około 0,3 mval CNS^- /ml. Szybkość podawania roztworu eluującego powinna wynosić około 2 ml/minutę. W identyczny sposób jak roztwór eluujący podaje się na kolumnę jeszcze 500 ml wody dejonizowanej. Wyciek w zależności od potrzeb odbiera się frakcjami. Frakcja I stanowi odpad, frakcję II można zawrócić ponownie do sorpcji, a frakcja III stanowi frakcję główną i zawiera około 90% anionów CNS^- podanych na kolumny podczas sorpcji. Frakcję IV po dodaniu odpowiedniej ilości NaOH można użyć do ponownej elucji w następnej próbie.

Przykład III. Przez kolumnę zawierającą 1000 ml anionitu Zerolit M w formie CH_3COO^- przepuszcza się 9000 ml roztworu (I) o wartości pH około 4,5, zawierającego aniony CNS^- o stężeniu 0,18 mval/ml. Po przejściu całej ilości roztworu (I) podaje się na kolumnę dodatkowo 2000 ml roztworu (II), zawierającego aniony CNS^- o stężeniu około 0,4 mval/ml i zakwaszonego do wartości pH 2–2,5, z szybkością około 25 ml/minutę. Po przejściu całej

ilości roztworu (II) podaje się na kolumnę z tą samą szybkością 2000 ml wody dejonizowanej. W celu wyluowania zasorbowanych anionów CNS⁻ podaje się na kolumnę około 1500 ml wodnego roztworu NH₃ o stężeniu 5,3 mval NH₃/ml. Następnie przemywa się kolumnę wodą dejonizowaną. Całkowita wydajność procesu (przy uwzględnieniu anionów CNS⁻, zawartych w roztworach frakcji II, III i IV, w stosunku do całkowitej ilości anionów CNS⁻ wprowadzonych na kolumnę) wynosi 94%.

Przykład IV. Przez szklaną kolumnę, zawierającą 100 ml Zerolitu M w formie OH⁻, przepuszcza się 800 ml kwaśnego roztworu o wartości pH około 2,5, zawierającego aniony CNS⁻ o stężeniu 0,2 mval/ml oraz kwas octowy w ilości około 0,2 mval/ml. Po przejściu całej ilości roztworu przemywa się kolumnę 200 ml wody dejonizowanej. Następnie na kolumnę podaje się od góry 300 ml wodnego roztworu trójetyloaminy o stężeniu 1,1 mval/ml oraz w celu przemycia 300 ml wody dejonizowanej. Wyciek odbiera się frakcjami. Frakcja III stanowi frakcję główną i zawiera około 71,5% anionów CNS⁻ użytych do sorpcji. Całkowita wydajność procesu z uwzględnieniem ilości anionów CNS⁻ zawartych w II, III i IV frakcji wynosi nie mniej niż 96%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wyodrębniania soli tiocyjanianowych z roztworów wodnych, **znamienny tym**, że aniony

CNS⁻ sorbuje się na formie octanowej lub octanowo-wodorotlenowej słabozasadowego anionitu z roztworów wodnych o wartości pH 1—6, korzystnie 1,5—4,5, a następnie eluuje się je roztworem zasady mineralnej lub organicznej, otrzymując tiocyjaniany w postaci stężonych roztworów soli zasad użytych do elucji.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako roztwór zasady mineralnej stosuje się roztwór wodorotlenku metalu alkalicznego o stężeniu 0,5—3 mval/ml lub wodę amoniakalną o stężeniu 0,5—7 mval/ml, a jako roztwór zasady organicznej stosuje się roztwór aminy o stężeniu 0,5—1,5 mval/ml.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że aniony CNS⁻ sorbuje się na formie wodorotlenowej słabozasadowego anionitu z kwaśnych roztworów o wartości pH 1—6, korzystnie 1,5—4,5, zawierających kwas octowy w ilości 0,1—2,0 mval/ml, korzystnie 0,2—1 mval/ml.

4. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że po zasorbowaniu na słabozasadowym anionicie jonów CNS⁻ w ilości 1—1,8 mval CNS⁻/ml anionitu, korzystnie 1,4—1,6 mval CNS⁻/ml anionitu, dodatkowo sorbuje się na tym samym anionicie jony CNS⁻ z roztworów silnie kwaśnych o wartości pH 1,2—2,5, zawierających jony CNS⁻ o stężeniu 0,2—1,0 mval/ml do osiągnięcia wysycenia anionitu w granicach 2—2,8 mval CNS⁻/ml anionitu, korzystnie 2,4—2,6 mval CNS⁻/ml anionitu.