

URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

55378

Patent dodatkowy
do patentu _____

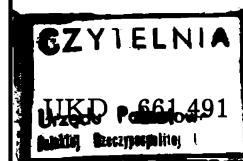
Kl. 12 i, 15/02

Zgłoszono: 30. VIII. 1963 (P 102 490)

Pierwszeństwo: _____

MKP CO 1 b 15/02

Opublikowano: 25. IV. 1968



Współtwórcy wynalazku: inż. Stanisław Marzec, mgr inż. Jadwiga Czechowska, inż. Janusz Krawczyk, inż. Jan Piątek

Właściciel patentu: Zakłady Elektrochemiczne „Ząbkowice”, Ząbkowice Będzińskie (Polska)

Sposób oczyszczania wodnych roztworów nadtlenu wodoru

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób oczyszczania wodnych roztworów nadtlenu wodoru, przy stosowaniu którego uzyskuje się produkt o wysokim stopniu czystości.

Wytwarzane na skalę techniczną wodne roztwory nadtlenu wodoru z reguły są zanieczyszczone obcymi anionami, kationami i substancjami niejonotwórczymi, co uniemożliwia ich stosowanie tam, gdzie wymagana jest szczególnie wysoka czystość (rzędu 10^{-7} — 10^{-9}) roztworów nadtlenu wodoru np. w analizie chemicznej, w przemyśle elektrochemicznym, w technice jądrowej i najnowszej medycynie. Znane dotychczas metody oczyszczania roztworów nadtlenu wodoru np. destylacja z frakcjonowaną kondensacją, absorpcja zanieczyszczeń za pomocą wytrąconych osadów i następnie filtracja, oddzielenie zanieczyszczeń drogą elektroosmozy lub kataforezy i wreszcie dotychczasowe sposoby oczyszczania za pomocą jonitów, nie dają roztworów nadtlenu wodoru o wysokim stopniu czystości.

Jakkolwiek usuwanie zanieczyszczeń jonowych, przy użyciu wymienniczy jonowych jest stosunkowo łatwe i proste, to sprawa oczyszczania wodnych roztworów nadtlenu wodoru nie jest tak prosta jak przy wodnych roztworach innych substancji, a to z uwagi na charakter kwasowy i jednocześnie właściwości utleniające i redukujące nadtlenu wodoru. Dotychczasowe jonitowe metody oczyszczania roztworów nadtlenu wodoru prowadzą do

2

częściowego tylko usunięcia anionów lub w ogóle ich nie usuwają. Jest to spowodowane niedostatecznym uwzględnieniem właściwości nadtlenu wodoru i stosowanych wymienniczy jonowych, oraz brakiem dostatecznych warunków zabezpieczających produkt przed przenikaniem do niego peptyzującej żywicy. Te powody nie pozwalają na osiągnięcie wysokiej czystości oczyszczanych roztworów.

Według austriackiego opisu patentowego nr 198234 z roztworów nadtlenu wodoru usuwa się kationy na kationicie „Dowex 50” przy wartości pH = 0,7—2,5, przy czym koryguje się kwasowość surowego nadtlenu wodoru za pomocą wodorotlenku amonowego lub kwasu siarkowego.

Przez kontakt z żywicą usuwane są kationy metali ciężkich katalizujących rozkład nadtlenu wodoru, przez co stabilność roztworów wzrasta. W procesie tym nie są usuwane aniony i dlatego wartość pH produktu jest znacznie niższa niż by to wynikało ze stałej dysocjacji nadtlenu wodoru (stała ta w 25°C wynosi $2,4 \times 10^{-12}$).

Znane są również metody oczyszczania wodnych roztworów nadtlenu wodoru na wielozłożowych systemach polegających na tym, że oczyszczany roztwór nadtlenu wodoru przepuszczany jest kilkakrotnie kolejno przez złoża anionitowe a następnie kationitowe przy czym ostatnie jest złożo kationitowe.

Metody te nie zapobiegają jednak znacznej peptyzacji żywicy i przenikaniu jej do oczyszczanego roztworu. Trudność tą próbowano wyeliminować

stosując złożę mieszane (austriacki opis patentowy nr 190904), w którym ilość kationitu w miliwalach odpowiada pięciokrotnej ilości zanieczyszczeń kationowych, podczas gdy dla anionitu stosunek ten wynosi 1:1, co zgodnie z teorią wymiany jonowej nie prowadzi do całkowitego usunięcia anionów.

Według tej metody świeże złożę traktuje się przez 72 godziny rozcieńczonym roztworem nadtlenu wodoru, przy czym zregenerowane pracujące już złoża nie wymagają tej operacji. Przez złoża tak świeże jak i regenerowane przepuszcza się oczyszczany roztwór nadtlenu wodoru o temperaturze minus 4°C co powoduje zamarzanie wody w strefie żywicy i jej peptyzację, a z tym związane przenikanie substancji organicznych do oczyszczanego roztworu.

Regenerację złoża przeprowadza się w tej samej kolumnie, w której prowadzi się proces oczyszczania roztworu nadtlenu wodoru, przy czym warstwę mieszanego złoża traktuje się najpierw ługiem przez co anionit przechodzi w postać wodorotlenową, a kationit zostaje całkowicie wyczerpany. Następnie strumieniem wody rozdziela się oba jonity na dwie warstwy i warstwę kationitu regeneruje wyliczoną ilością kwasu, w końcu obie warstwy miesza się przy użyciu wody i powietrza.

Jak wynika z powyższego wszystkie dotychczas znane i stosowane metody jonitowe pozwalają na usunięcie z roztworu nadtlenu wodoru głównie kationów, natomiast żadną z tych metod nie usuwa się w tym stopniu anionów. Niektóre metody zalecają korektę pH wprowadzając nawet dalsze za-

= +

nieczyszczenia jak: SO_4 i NH_4 .

Według wynalazku wstępnie oczyszczony wodny roztwór nadtlenu wodoru zawierający substancje zanieczyszczające w ilości 10^{-3} — $10^{-5}\%$ wagowych, (co można osiągnąć przez destylację z frakcjonowaną kondensacją lub przy użyciu jonitów, przepuszczając surowy roztwór nadtlenu wodoru przez złożę kationitowe i anionitowe oraz uważając by nie wyczerpać więcej niż 0,1 ich pojemności wymiennej) przepuszcza się w temperaturze 0—3°C z szybkością liniową 2—10 m/h kolejno przez kationit, anionit i złożę mieszane kationitowo-anionitowe, w którym stosunek kationitu do anionitu wynosi 1:1, przy czym wymianę jonową prowadzi się tak, aby stopień wykorzystania zdolności wymiennej jonitów był niższy od wartości 0,01 a szybkość przepływu roztworu przez anionit dobiera się tak, ażeby pH wycieku z kolumny anionitowej zawarte było w granicach 4—6.

Złoża jonitowe umieszczone w kolumnach ochładza się przed procesem oczyszczania roztworów nadtlenu wodoru przez zalanie ich zdemineralizowaną wodą o temperaturze 0°C. W kolumnie pierwszej złożę silnie kwaśnego jonitu w postaci wodorowej, wiąże z roztworu nadtlenu wodoru kationy oddając do niego własne jony wodorowe, w wyniku czego maleje wartość pH oczyszczanego roztworu. W kolumnie drugiej silnie zasadowy anionit w postaci wodorotlenowej wiąże z oczyszczanego roztworu aniony, przez co wartość pH roztworu nadtlenu wodoru wzrasta, przy czym szybkość przepływu oczyszczanego roztworu nadtlenu tak musi być regulowaną, by wartość pH wycieku

z drugiej kolumny odpowiadała stężeniu jonów wodorowych wynikającemu z dysocjacji nadtlenu wodoru i tak np. dla roztworu 50% pH winno wynosić 4,5 a dla 30%, 5—5,6.

Złoża kationitowo — anionitowe wymieszane w stosunku 1:1 ma za zadanie związanie ewentualnych śladów obcych jonów oraz drobnej korekty pH oczyszczonego roztworu nadtlenu wodoru wpływającego z drugiej kolumny. Taki układ złożów pozwala na całkowite wybranie z roztworu nadtlenu wodoru oprócz kationów również wszystkich anionów i zabezpiecza przed peptyzacją żywicy. Aby uzyskać produkt o wysokim stopniu czystości muszą być zachowane warunki zabezpieczające przed zanieczyszczeniem oczyszczanego i oczyszczonego już produktu. Wiadomo, że już 30% roztwór nadtlenu wodoru o czystości cz.d.a. musi być chroniony parafiną przed przenikaniem do produktu związków pochodzących ze szkła, zmieniających wartość pH roztworu. Do produktu o czystości elektronowej również parafina wprowadza zanieczyszczenia pozostałe z procesu rafinacji.

W związku z tym proces oczyszczania nadtlenu wodoru prowadzi się w naczyniach z tworzyw sztucznych jak np. polietylen, polipropylen, lub winidur, nie wprowadzających zanieczyszczeń do roztworu nadtlenu wodoru i nie korodowanych przez niego. Niektóre elementy aparatury mogą być wykonane z kwarcu. Niedopuszczalne jest stosowanie szkła, ceramiki, gumy i metali. Poza tym w kolumnach w których przeprowadza się proces oczyszczania roztworów nadtlenu wodoru nie wolno prowadzić procesu regeneracji jonitów, jak również każdy rodzaj jonitu musi być regenerowany w osobnej kolumnie, do której najlepiej przerzucać go przy użyciu zdemineralizowanej wody.

Przeprowadzenie regeneracji jonitów przed osiągnięciem stopnia wykorzystania równego 0,01 ich zdolności wymiennej, gwarantuje wysoki stopień oczyszczania roztworów nadtlenu wodoru i łatwość całkowitej regeneracji żywicy, czego nie można osiągnąć przy stosowaniu jedynie złoża mieszanego. Kontakt żywicy z roztworami nadtlenu wodoru należy ograniczyć w czasie do minimum. Niedopuszczalne jest stacjonarne zalewanie żywicy roztworem nadtlenu.

Świeżą zregenerowaną lub nie używaną jeszcze żywicę należy przemyć tylko pewną ilością rozcieńczonego roztworu nadtlenu wodoru, po czym przepuszczać przez nią roztwory oczyszczane. Gdy w procesie oczyszczania osiągnie się założony stopień wyczerpania stosowanych złożów żywicy, (co wcześniej należy wyliczyć) przerywa się przepływ oczyszczanego roztworu i natychmiast z żywicy wymywa nadtlenek wodoru zdemineralizowaną wodą względnie wodą dwukrotnie destylowaną.

Wymyte z nadtlenu wodoru złoża przerzuca się do kolumn regeneracyjnych, gdzie przeprowadza się proces regeneracji żywicy i wymycia czynnika regenerującego. Kationit z kolumny pierwszej regeneruje się przepuszczając przez złoża 5% roztwór silnego kwasu o czystości cz. d. a. przygotowanego na zdemineralizowanej wodzie, do czasu ustalenia się stężenia wyciekającego z kolumny roztworu kwasu (aż trzecia kolejna próba wyciekają-

cego kwasu nie wykaże różnic stężenia z kwasem wprowadzanym do kolumny regeneracyjnej), po czym złoża przemywa wodą zdeminalizowaną do uzyskania wycieku o pH równym wartości pH wody myjącej.

Anionit z kolumny drugiej regeneruje się w osobnej kolumnie przepuszczając przez niego 5% roztwór ługu o czystości cz. d. a. przyrządzony na zdeminalizowanej wodzie (niektóre aniony np. Alassion regenerowany jest 7,5% ługiem). Podobnie jak przy regeneracji kationitu ług przepuszcza się tak długo, aż kolejne trzy próby wykażą stężenie ługu w wycieku równe stężeniu ługu wprowadzanego do kolumny, po czym żywice myje się wodą zdeminalizowaną do uzyskania wycieku o pH równym lub mniejszym od 7.

Złoża kolumny trzeciej regeneruje się wymywając je tylko zdeminalizowaną wodą. Operację tę przeprowadza się w tej kolumnie, w której złoża pracuje (jest to wyjątek gdyż złoża to regeneruje się tylko wodą).

Żywicami przydatnymi do przeprowadzania procesów oczyszczania roztworów nadtlenu wodoru są żywice o szkieletie polistyrenowym odpowiednio usieciowanym dwuwinylobenzenem. Ze znanych gatunków żywic można stosować: Wofatit Cp — 300, Wofatit L — 150, Wofatit L — 165, Wofatit K PS200, Lewatit S-100, Lewatit M 500, Lewatit M 600, Imac C — 26, Alassion, Dowex 1, 2, 3, Dowex 21K, Dowex 30, Dowex 50, Dowex 50 W, Permutyt RS.

Przykład I — 65 kg surowego roztworu nadtlenu wodoru o stężeniu 29% wagowych H_2O_2 , o kwasowości przeliczonej na H_2SO_4 wynoszącej 0,126% oczyszczono wstępnie przez destylację pod próżnią w kolbie szklanej zaopatrzonej w deflegmator i ogrzewanej parą. Próżnia wynosiła 95%. Pary kondensowano w chłodnicy cynowej. Z odebranych początkowo 4-ch kilogramów destylatu o stężeniu 28 g/l H_2O_2 , 2 kg tego destylatu wprowadzono z powrotem do kolby destylacyjnej przy końcu procesu destylacji w celu rozcieńczenia destylatu. Proces destylacji przerwano, gdy w kolbie było 1,1 kg pozostałości podestylacyjnej o stężeniu 36% wagowych H_2O_2 . W odbieralniku otrzymano 61,9 kg wstępnie oczyszczonego roztworu nadtlenu wodoru o stężeniu 30,24% H_2O_2 . Wartość pH tego roztworu wynosiła 3,2, kwasowość w przeliczeniu na H_2SO_4 0,0048%. 30 kg tak wstępnie oczyszczonego roztworu nadtlenu wodoru wprowadzono z powrotem do czystej kolby szklanej i przez destylację pod próżnią zatężono uzyskując w kolbie 10,1 kg roztworu nadtlenu wodoru o stężeniu 60% wagowych H_2O_2 , a w odbieralniku 5,3 kg destylatu o stężeniu 3,4% wagowych H_2O_2 oraz 14,1 kg o stężeniu 20,0% H_2O_2 .

10 kg tak wstępnie oczyszczonego i zatężonego roztworu nadtlenu wodoru oziębiono do temperatury 0,8°C i oczyszczono przepuszczając przez zestaw trzech kolumn polietylenowych wypełnionych złożem jonitowym.

I-sza kolumna zawierała 50 g kationitu Imac — C26
II-ga kolumna zawierała 50 g anionitu Wofatit L — 150
III-cia kolumna zawierała 10 g kationitu zmieszanego z 10 g anionitu

Przed przepuszczaniem wstępnie oczyszczonego

roztworu nadtlenu wodoru przez wyżej podany zestaw trzech kolumn jonitowych ze zregenerowanymi złożami, ochłodzono jonity przepuszczając przez zestaw 5 l zdeminalizowanej wody o temperaturze 0°C. Następnie przepuszczano 5 kg drugiego destylatu o stężeniu 3,4% H_2O_2 i o temperaturze 3°C, po czym przez zestaw kolumn jonitowych przepuszczono oczyszczany roztwór nadtlenu wodoru o stężeniu 60% H_2O_2 uzyskując w odbieralniku 10 kg oczyszczonego produktu, którego wartość pH wynosiła 4,2. Szybkość przepływu oczyszczanego roztworu wynosiła 40 l/godzinę a wartość pH wycieku z drugiej kolumny wahała się w granicach 4,5—4,2. Po odebraniu oczyszczonego produktu odbieralnik odłączono i złoża w kolumnach wymyło zdeminalizowaną wodą o temperaturze pokojowej, po czym przerzucono je do kolumn regeneracyjnych gdzie poddano regeneracji roztworami odczynników o czystości cz. d. a. i wymyło wodą zdeminalizowaną.

Złoża mieszane w trzeciej kolumnie regenerowano przez wymywanie wodą zdeminalizowaną. Analiza otrzymanego produktu wykazała:

25	Zawartość H_2O_2	— 58,8 %	wagowych
	„ Al	— 10^{-6} %	„
	„ Cu	— 10^{-7} %	„
	„ Sn	— 10^{-8} %	„
	„ Cr	— 10^{-6} %	„
30	Stężenie SO_4^{--}	— 10^{-7} %	„
	Zawartość Mn	— 10^{-8} %	wagowych
	„ Be	— 10^{-7} %	„
	„ Pb	— 10^{-8} %	„
	„ Mg	— 10^{-6} %	„
35	Stężenie Cl^-	— 10^{-6} %	„

Przykład II — 20 kg wstępnie oczyszczonego przez destylację i zatężonego do 71,3% roztworu nadtlenu wodoru ochłodzono do temperatury 1°C i przepuszczono przez zestaw trzech kolumn jonitowych.

I-sza kolumna zawierała 50 g kationitu Wofatit Cp — 300
II-ga kolumna zawierała 50 g anionitu Dowex 21 K
III-cia kolumna zawierała 10 g kationitu zmieszanego z 10 g anionitu

Przed przepuszczaniem oczyszczanego roztworu nadtlenu wodoru złoża w kolumnach zostały ochłodzone zdeminalizowaną wodą o temperaturze 0,6°C.

Szybkość przepływu oczyszczanego roztworu przez złoża wahała się w granicach 40—50 l/h, a wartość pH wycieku z drugiej kolumny wahała się w granicach 4,5—4,0.

Po spłynięciu oczyszczonego produktu do odbieralnika z jonitów odmyto H_2O_2 przez przepuszczanie zdeminalizowanej wody, po czym żywice przerzucono do kolumn regeneracyjnych i zregenerowano.

Analiza otrzymanego produktu wykazała:

60	Zawartość H_2O_2	— 69,7%	
	„ As	— $3,7 \times 10^{-7}$ %	wagowych
	„ Fe	— $24,3 \times 10^{-7}$ %	„
	„ B	— $3,4 \times 10^{-7}$ %	„
	„ Mn	— $1,1 \times 10^{-7}$ %	„
	„ Cr	— $3,1 \times 10^{-7}$ %	„

Zawartość Cu	—	$0,8 \times 10^{-7}$ %	wagowych
„ SO ₄ ”	—	$1,3 \times 10^{-7}$ %	„
„ Cl’	—	$1,6 \times 10^{-7}$ %	„
„ Ag	—	$0,1 \times 10^{-7}$ %	„
„ Ca	—	$78,7 \times 10^{-7}$ %	„
„ Mg	—	$46,8 \times 10^{-7}$ %	„
„ Ni	—	$1,8 \times 10^{-7}$ %	„
„ Zn	—	$3,6 \times 10^{-7}$ %	„
„ Ba, Pb,			
Sb, Sn,	—	9×10^{-7} %	„

Przykład III — 20 kg surowej wody o stężeniu 30,1% wagowych H₂O₂, kwasowości przeliczonej na H₂SO₄ 0,162% i wykazującej 0,3% suchej pozostałości, 0,1% wagowych pozostałości po prażeniu, oziębiono do temperatury +1°C i wstępnie oczyszczono przepuszczając przez osobne kolumny jonitowe.

I-sza kolumna zawierała 250 g kationitu Wofatit Cp — 300 w postaci wodorowej, II-ga kolumna zawierała 350 g anionitu Allasion w postaci wodorotlenowej. Po półgodzinnym przepuszczeniu surowego roztworu nadtlenu wodoru przez jonity uzyskano 20 kg wstępnie oczyszczonego roztworu nadtlenu wodoru o stężeniu 29,8% wagowych H₂O₂, wykazującego kwasowość przeliczoną na H₂SO₄ 0,005%, suchą pozostałość poniżej 0,005% wagowych, metali ciężkich poniżej 0,00005% wagowych, azotu 0,0045% wagowych, siarczanów 2×10^{-5} %, wartość pH = 3,0. 15 kg tak wstępnie oczyszczonego roztworu nadtlenu wodoru oziębiono do temperatury 1,5°C i oczyszczano przepuszczając przez zestaw trzech kolumn.

Kolumna I-sza zawierała 50 g kationitu Wofatit Cp — 300
Kolumna II-ga zawierała 50 g a-nionitu Allasion
Kolumna III-cia zawierała 10 g Wofatitu Cp — 300 i 10 g Allasion

Uzyskano produkt o stężeniu 29,3% wagowych H₂O₂ i o wartości pH = 5,3.

Pozostałość po prażeniu poniżej 0,01 mg/l. Za-

wartość innych zanieczyszczeń w granicach 10⁻⁷ do 10⁻⁸ % wagowych. Żywicę zarówno po oczyszczeniu wstępnym jak i po oczyszczeniu właściwym natychmiast wymyło zdemineralizowaną wodą usuwając H₂O₂ i następnie w osobnych kolumnach regeneracyjnych przeprowadzono ich regenerację.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób oczyszczania wodnych roztworów nadtlenu wodoru na kationicie w postaci wodorowej, anionicie w postaci wodorotlenowej i złożu mieszanym kationitowo — anionitowym **znamienny tym**, że wstępnie oczyszczony wodny roztwór nadtlenu wodoru zawierający substancje zanieczyszczające w ilości 10⁻³ — 10⁻⁵ % wagowych przepuszcza się w temperaturze 0—3°C, z szybkością liniową 2—10 m/h kolejno przez kationit, anionit i złożę mieszane kationitowo — anionitowe, w którym stosunek kationitu do anionitu wynosi 1 : 1, przy czym wymianę jonową prowadzi się tak, ażeby stopień wykorzystania zdolności wymiennej jonitów był niższy od wartości 0,01 a szybkość przepływu roztworu przez anionit dobiera się tak, ażeby pH wycieku z kolumny anionitowej zawarte było w granicach 4—6.
2. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że wstępne oczyszczanie przeprowadza się przez odparowanie i frakcjonowaną kondensację surowego roztworu nadtlenu wodoru, lub przez przepuszczanie go przez warstwę jonitów, z wykorzystaniem 0,1 ich zdolności wybiórczej.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że proces regeneracji jonitów przeprowadza się w oddzielnych pojemnikach (kolumnach) osobnych dla kationitów i anionitów, które stanowią odrębne urządzenia nie używane do prowadzenia procesu oczyszczania nadtlenu wodoru.
4. Sposób według zastrz. 1, 3 **znamienny tym**, że złożę mieszane kationitu i anionitu regeneruje się tylko zdemineralizowaną wodą.