



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 293 566 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 01 B 15/013

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD C 01 B / 339 753 3	(22)	12.04.90	(44)	05.03.91
(31)	8908210.1	(32)	12.04.89	(33)	GB
(71)	siehe (73)				
(72)	Feasey, Neil D.; Morris, Gareth W., GB				
(73)	Interox Chemicals Ltd., London, GB				
(74)	Patentanwälte E. Jung, J. Schirdewahn, C. Gernhardt, Clemensstraße 30, W - 8000 München 40, DE				
(54)	Verfahren zur Reinigung einer unreinen wäßrigen Wasserstoffperoxidlösung				

(55) Wasserstoffperoxid; Reinigung; Qualitätsgrad für Elektronikindustrie; Zinndioxid; Scherkräfte, Filtration; Ionenabsorption; Risikominderung

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reinigung einer unreinen wäßrigen Wasserstoffperoxidlösung. Das vorliegende Reinigungsverfahren sieht zunächst die Herstellung einer konzentrierten Suspension von Zinndioxidteilchen in einem wäßrigen Medium vor, welches wäßriges Wasserstoffperoxid enthalten kann, wobei die Mischung aus Zinndioxid und wäßrigem Medium während des Mischens der Einwirkung hoher Scherkräfte unterworfen wird. Anschließend wird eine wirksame Menge der Dispersion in die Peroxidlösung eingeführt und durch Filtern der Mischung werden die nun mit ionischen Verunreinigungen und insbesondere mit Übergangsmetallionen beladenen Zinndioxidteilchen entfernt. Demgemäß läßt sich eine Reinigung bis auf einen sehr niedrigen Verunreinigungsgrad mit erhöhter Sicherheit durchführen.

Patentansprüche:

1. Ein Verfahren zur Reinigung einer unreinen wäßrigen Wasserstoffperoxidlösung, **dadurch gekennzeichnet**, daß folgende Maßnahmen durchgeführt werden:
in Stufe a) wird eine Dispersion von hydratisiertem Zinndioxid gebildet, indem man eine Mischung aus teilchenförmigem Zinndioxid und Wasser oder einer wäßrigen Wasserstoffperoxidlösung einer Mischbehandlung unter Einwirkung hoher Scherkräfte unterwirft;
in Stufe b) wird eine wirksame Menge der Dispersion in die unreine wäßrige Wasserstoffperoxidlösung eingeführt und durch diese hindurch verteilt, während metallische Verunreinigungen in der Lösung von dem Zinndioxid adsorbiert werden; und
in Stufe c) wird das feste Zinndioxid abfiltriert, so daß eine gereinigte Wasserstoffperoxidlösung erhalten wird.
2. Ein Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Stufe a) in einer Kolloidmühle oder einem Homogenisierapparat durchgeführt wird oder sich eines Propeller- oder Turbinenrührwerks bedient, um die Einwirkung hoher Scherkräfte zu gewährleisten.
3. Ein Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß das wäßrige Medium, in welches das Zinndioxid dispergiert wird, eine Lösung mit einem Gehalt von 20 bis 50 Gew.-% Wasserstoffperoxid umfaßt.
4. Ein Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Feststoffanteil in der Suspension im Bereich von 5 bis 35 Gew.-%, bezogen auf die Mischung, liegt.
5. Ein Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß die in Stufe b) in die Peroxidlösung eingeführte Suspensionsmenge im Bereich von mindestens 1 Teil Suspension, bezogen auf einen Gehalt von 1 000 Tpm Zinndioxid, je 1 000 Gewichtsteilen Peroxidlösung gewählt wird.
6. Ein Verfahren nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß die eingeführte Suspensionsmenge im Bereich von 5 bis 20 mg Feststoffe je Liter Peroxidlösung gewählt wird.
7. Ein Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß die zu reinigende Wasserstoffperoxidlösung 30 bis 70 Gew.-% Wasserstoffperoxid enthält.
8. Ein Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß in Stufe c) der Filter oder die Filtermembran einen wirksamen Porendurchmesser von 0,07 bis 0,25 µ aufweisen.
9. Ein Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß das gereinigte Filtrat selbst einem weiteren Reinigungsverfahren unterworfen wird.
10. Ein Verfahren nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß das anschließende Reinigungsverfahren die Stufen b) und c) aus Anspruch 1 umfaßt.
11. Ein Verfahren nach Anspruch 9 oder 10, **dadurch gekennzeichnet**, daß das weitere Reinigungsverfahren eine Folge von Verfeinerungsarbeitsgängen umfaßt, in welchen die Peroxidlösung mit einem Kationenaustauscherharz in H⁺-Form kontaktiert wird, um dabei Alkali- und Erdalkalimetallionen aus der Lösung auszutauschen, und anschließend die Lösung filtriert wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft Verfahren zur Reinigung von Wasserstoffperoxidlösungen und insbesondere die Herstellung von Lösungen, in welchen der Gehalt an metallischen Verunreinigungen auf sehr geringe Werte reduziert worden ist.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Wäßrige Wasserstoffperoxidlösungen werden gegenwärtig unter Anwendung einer Vielzahl von verschiedenen Techniken hergestellt bzw. es liegen entsprechende Vorschläge zur Herstellung vor. Dazu gehören elektrolytische Techniken, die oft die Hydrolyse von Perschwefelsäure oder eines Salzes davon vorsehen, ferner Autoxydationstechniken, in welchen ein Träger, typischerweise ein alkylsubstituiertes Antrachinon, zyklisch einer Reduktion mit Wasserstoff, einer Oxydation an Luft und einer Extraktion von Wasserstoffperoxid mit Wasser unterworfen wird, und seit kurzem Verfahren, welche die direkte Oxydation von Wasserstoff mit Sauerstoff in Gegenwart von bestimmten Katalysatoren und unter ausgewählten Bedingungen umfassen. Es sind viele Variationen der oben genannten Herstellungstechniken bekannt. Nach der Herstellung der wäßrigen Wasserstoffperoxidlösungen können diese konzentriert und bis zu einem gewissen Grad durch Entwässerungs- oder Destillationstechniken gereinigt werden. Obwohl es bei der Durchführung der Wasserstoffperoxid-Herstellungstechniken große Unterschiede gibt, so führen sie doch alle zu dem gleichen Ergebnis, nämlich daß die erhaltene wäßrige Wasserstoffperoxidlösung auch nach der Destillation noch erhebliche Mengen an restlichen Verunreinigungen, einschließlich insbesondere einer Anzahl von Metallionen, enthält.

Obwohl man stets bestrebt war, wäßrige Wasserstoffperoxidlösungen hohen Reinheitsgrades zu erhalten, eine qualitative Anforderung, hat die Verwendung von Wasserstoffperoxid in der Halbleiterindustrie und damit verbundenen Elektronikindustrien neue und immer strengere quantitative Maßstäbe an diese Anforderung angelegt. Der Grund dafür ist, daß solche Industrien von Anfang an niedrigere Werte für Restverunreinigungen in Peroxidlösungen gefordert haben, als dies für andere Zwecke notwendig ist, aber auch, daß ihre Reinheitsvorschriften zunehmen¹ strenger geworden sind, vor allem in den Jahren seit 1985. Zweckmäßigerweise werden Wasserstoffperoxidlösungen, welche den Verunreinigungsmaßstäben von 1988/89 entsprechen, als ultrarein bezeichnet, um sie von den Produkten des Stands der Technik aus früheren Zeiten zu unterscheiden, welche wesentlich höhere Verunreinigungswerte tolerierten.

Es ist bekannt, daß bereits verschiedene Techniken zur Reinigung von Wasserstoffperoxidlösung vorgeschlagen und eingesetzt wurden, und diese beinhalten Destillations- und damit verwandte Entwässerungstechniken. Sie können insbesondere für die Entfernung von organischen Verunreinigungen, wie z. B. bei Autoxydations-Herstellungsverfahren eingesetzten Produkten, von Nutzen sein, aber sie sind weniger geeignet für die Entfernung von anorganischen Ionen, wie Metallen oder Säureanionen, da diese eher dazu neigen, in mehr oder weniger großem Ausmaß in dem wäßrigen Wasserstoffperoxid zu verbleiben, als im Destillationswasser ausgetragen zu werden.

Erst vor kurzem wurde eine alternative Reinigungstechnik vorgeschlagen, welche vorsieht, eine verunreinigte wäßrige Wasserstoffperoxidlösung durch ein Bett bestimmter Arten von Ionenaustauscherharzen zu leiten, welche vorzugsweise in der Säureform vorliegen. Eine solche Technik ist beispielsweise beschrieben in der japanischen Veröffentlichung Kokai 62-187103 (1987) der Firma Wako Junyaku K. K.

Mittels dieser Technik ist es möglich, Verunreinigungen in Form von Metallionen zu beseitigen, aber das Ausmaß ihrer Wirksamkeit bringt es unweigerlich mit sich, daß bei Einsatz der Technik zur Reinigung von Lösungen mit hohen Konzentrationen an Wasserstoffperoxid in kommerziellen Mengen die Wahrscheinlichkeit einer Explosion zunimmt. Das zunehmende Risiko geht Hand in Hand mit der Reinigungswirksamkeit, weil die anfängliche Wirkung des Austauscherharzes, das die Verunreinigungen in Form von vor allem Übergangsmetallionen, wie z. B. Kupfer, Eisen, Chrom, Vanadium etc. aus der Lösung entfernt, darin besteht, diese in und auf der Oberfläche des Austauscherharzes zu konzentrieren. Solche Metalle sind als Zersetzungsmittel für Wasserstoffperoxid bekannt. Das bedeutet, daß das Wasserstoffperoxid in der Lösung, die gereinigt wird, nun mit einer Oberfläche kontaktiert wird, auf welcher Zersetzungskatalysatoren in konzentrierter Form vorliegen. Das Risiko steigt automatisch, daß eine lokalisierte Zersetzung von Wasserstoffperoxid stattfindet, wodurch die Temperatur lokal erhöht wird, was ein weiteres Fortschreiten der Zersetzung, insbesondere von konzentriertem Wasserstoffperoxid zur Folge hat. Wenn der Temperaturanstieg schnell genug stattfindet, um die Wirkung der Flüssigkeitsmischung in der Vorrichtung zu neutralisieren, oder wenn Totpunkte vorhanden sind, dann pflanzt sich der Zersetzungsmechanismus durch das restliche Wasserstoffperoxid selbsttätig fort und äußert sich in einer Explosion, welche die Reinigungsanlage oder -vorrichtung zerstört. Die jetzigen Erfinder sind sich der Tatsache bewußt, daß es solche Vorkommnisse bei Versuchen mit Austauscherharzen gab und waren darauf bedacht, eine Technik zur Verfügung zu stellen, mit welcher solche störenden Vorkommnisse vermieden werden können.

Es wurden auch eine Reihe von Verfahren zur Reinigung von Wasserstoffperoxidlösungen vorgeschlagen, in welchen die besonders aggressiven Übergangsmetallionen durch weniger aggressive Ionen, wie z. B. Alkalimetall, ersetzt wurden. Wenn auch solche Techniken zu einem Produkt führen können, das für gewisse Anwendungszwecke akzeptiert werden kann, so ist dieses jedoch auf elektronischem Gebiet nicht akzeptabel, weil auch der Gehalt an solchen Metallen in den Produktvorschriften auf diesem Gebiet eng begrenzt ist. Somit sind die Verfahren der USP 2027 839, übertragen auf Du Pont, oder der GB 409361, im Namen von Roessler & Hasslacher Chemical Company, für den vorliegenden Zweck nicht geeignet, da dort Ersatzmetallionen oder Gegenionen eingeführt werden, die nicht entfernt werden.

Zusätzlich zu Verfahren zur Reinigung von wäßrigen Wasserstoffperoxidlösungen, wurden viele Vorschläge gemacht bezüglich einer Stabilisierung solcher Lösungen gegen die Zersetzung des Wasserstoffperoxids während der Lagerung. Viele solcher Vorschläge beruhen auf der Einführung anorganischer und/oder organischer Materialien, welche mit Metallionen in situ chelatieren oder auf andere Weise auf diese einwirken, um so die Wirkung ihres Kontaktes mit Wasserstoffperoxid zu mindern. Wenngleich solche Vorschläge in mehr oder weniger großem Ausmaß für die Stabilisierung erfolgversprechend sind, so führen sie doch unweigerlich eine Anzahl fremder Substanzen in die Lösung ein und sind deshalb als Antithese zu den Reinigungsverfahren zu betrachten.

Ziel der Erfindung

Durch das erfindungsgemäße Verfahren werden konzentrierte Wasserstoffperoxidlösungen mit hohem Reinigungsgrad gereinigt.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Es ist Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, mittels dessen es möglich ist, konzentrierte Wasserstoffperoxidlösungen bis zu einem sehr hohen Reinheitsgrad zu reinigen, ohne das mit Harzreinigungstechniken verbundene hohe Risiko einzugehen. Eine weitere Aufgabe der Erfindung liegt darin, Übergangsmetallverunreinigungen aus den konzentrierten Wasserstoffperoxidlösungen zu entfernen, ohne sie durch andere Metallionen zu ersetzen. Andere und weitere Aufgaben der Erfindung, oder bevorzugter Aspekte der Erfindung lassen sich aus der nachfolgenden Beschreibung der Erfindung bzw. bevorzugter Aspekte derselben entnehmen.

Nach der vorliegenden Erfindung wird ein Verfahren zur Reinigung einer unreinen wäßrigen Wasserstoffperoxidlösung zur Verfügung gestellt, in welchem folgende Maßnahmen durchgeführt werden:

in Stufe a) wird eine Dispersion eines hydratisierten Zinndioxids gebildet, indem man eine Mischung aus teilchenförmigem Zinndioxid und Wasser oder einer wäßrigen Wasserstoffperoxidlösung einer Mischbehandlung unter Einwirkung starker Scherkräfte unterwirft;

in Stufe b) wird eine wirksame Menge der Dispersion in die unreine wäßrige Wasserstoffperoxidlösung eingeführt und durch diese hindurch verteilt, während metallische Verunreinigungen in der Lösung durch das Zinndioxid adsorbiert werden; und in Stufe c) wird das feste Zinndioxid abfiltriert, wodurch eine gereinigte Wasserstoffperoxidlösung erhalten wird.

Durch die Verwendung der erfindungsgemäßen Technik wird es möglich, die Verunreinigungsmengen an gewöhnlich anzutreffenden störenden Ionen wesentlich herabzusetzen, vor allem den Gehalt an Übergangsmetallionen, ohne Gegenionen einzuführen oder den Gehalt derselben zu erhöhen, wie z. B. Säureanionen oder andere Ersatzkationen, wie z. B. Natriumkationen, da dies die resultierende Lösung für den Zweck, für den sie gereinigt wurde, nämlich die Verwendung als

Material auf dem Gebiet der Elektronik, inakzeptabel machen würde. Es ist zu erkennen, daß der Ausdruck „wirksam“ mit Bezug auf das Reinigungsmittel hierbei ein Anzeichen dafür ist, daß eine feststellbare Verminderung der Metallionenkonzentration erzielbar ist.

Es ist wohl verständlich, daß die Maßnahme als solche nicht ausreicht, eine einfache Suspension von Zinndioxid als in die wäßrige Wasserstoffperoxidlösung einzuführendes Material einzusetzen. Es ist dabei sehr wichtig, das geeignete Verfahren anzuwenden. Die Erfinder sind sich darüber im klaren, daß kolloidale Suspensionen von Zinndioxid in situ oder in einer Vorbereitungsstufe durch Einführung einer löslichen Zinnverbindung, wie z. B. Natriumstannat oder Zinntetrachlorid, in ein alkalisches Medium, hergestellt werden können, aber solche Verfahrensweisen eignen sich für die vorliegende Erfindung nicht. Der Grund dafür ist, daß die Herstellung der Suspension in situ unweigerlich die Einführung wesentlicher Mengen an Verunreinigungen nach sich zieht, gleichgültig ob diese Ionen Metallionen oder Gegenionen sind, welche in der Wasserstoffperoxidlösung zurückgehalten werden, wodurch die günstigen Eigenschaften des Materials in bezug auf die Entfernung von Übergangsmetallionen wieder zunichte gemacht würden. Die Herstellung der Suspension in einer Vorbereitungsstufe war ebenfalls nicht geeignet, in Anbetracht der Schwierigkeiten bei der wirksamen Entfernung der Ersatzmetall- oder Gegenionen aus dem gallertartigen Zinndioxidmaterial. Andererseits führt die Einführung eines vorgeformten „off the shelf“-festen teilchenförmigen Zinndioxids direkt in die unreine wäßrige Wasserstoffperoxidlösung, d. h. die Einführung desselben, ohne daß es vorher einer Dispersion in einem geeigneten wäßrigen Medium unterzogen worden wäre, zu einer erheblich schlechteren Reinigung.

Die erste Stufe der vorliegenden Erfindung wird unter Verwendung einer für die Ausübung hoher Scherkräfte auf eine Flüssigkeit geeigneten Vorrichtung durchgeführt. Es kommt dabei nicht auf einen speziellen Typ einer Vorrichtung an, vorausgesetzt daß sie richtig eingesetzt und betrieben wird. Die Vorrichtung kann somit auf einem Propeller- oder Turbinenrührwerk beruhen, oder kann eine Kolloidmühle oder einen Homogenisierapparat umfassen. Es ist verständlich, daß die bei der Herstellung von flüssigen Emulsionen, wie z. B. Emulsionsfarben, anwendbare Technologie der Ausnutzung hoher Scherkräfte auch bei der vorliegenden Erfindung anwendbar ist.

Das eingesetzte teilchenförmige Zinndioxid hat vorzugsweise eine Reinheit von mindestens 99 Gew.-% und das wäßrige Medium, in welchem es dispergiert ist, umfaßt vorzugsweise eine Lösung von nicht mehr als 50 Gew.-% Wasserstoffperoxid, und insbesondere von 20 bis 50 Gew.-% H_2O_2 . Geeigneterweise kann die H_2O_2 -Konzentration in dem Medium der Wasserstoffperoxidkonzentration in der zu reinigenden Lösung angepaßt werden. Der Wassergehalt des Mediums ist vorzugsweise destilliertes oder entionisiertes Wasser. Das wäßrige Medium kann, falls erwünscht, eine wäßrige Wasserstoffperoxidlösung enthalten, die durch das Verfahren der vorliegenden Erfindung gereinigt worden ist. Die Anteilsmengen an Feststoffen in der Suspension beträgt gewöhnlich 5 bis 35 Gew.-% des Gesamtgewichtes an Feststoffen und Suspendierflüssigkeit. Die Suspension kann rehomogenisiert werden, falls sie sich während der Lagerung abgesetzt hat. Vorteilhafterweise ist die in der zweiten Stufe eingesetzte Dispersionsmenge gering, ist aber auf die anfänglichen Mengen an ionischer Verunreinigung abgestimmt, um eine wirksame Menge zu erhalten. Die wirksame Menge liegt normalerweise im Bereich zwischen mindestens 1 Teil und typischerweise von 1 bis 50 Gewichtsteilen pro 1000 Teile der unreinen Wasserstoffperoxidlösung, wobei jeder Teil des Reinigungsmittels als eine Dispersion von 1000 Tpm Zinndioxid berechnet ist. Anders ausgedrückt liegt eine geeignete Menge an Zinndioxid (ausgedrückt als Sn) oft im Bereich von 1 bis 50 mg Feststoffe pro Liter unreiner Peroxidlösung und vorzugsweise im Bereich von 5 bis 20 mg/l. Die Verwendung höherer als der oben genannten Mengen an Zinndioxid kann in technischer Hinsicht in Betracht gezogen werden, wäre aber in der Praxis oft unnötig oder in kommerzieller Hinsicht weniger attraktiv.

In der zweiten Stufe kann die Dispersion durch leichtes Rühren durch das wäßrige Wasserstoffperoxid hindurch verteilt werden. Die Mischung wird vorzugsweise für eine Verweilzeit aufrechterhalten, welche lange genug ist, daß das Zinndioxidmaterial eine wesentliche Anteilsmenge derjenigen maximalen Menge an Verunreinigungen adsorbieren kann, welche es zu adsorbieren unter den herrschenden Bedingungen in der Lage ist. Es steht im Ermessen dessen, der das Verfahren anwendet, ob er die Lösung laufend überwachen will, um den restlichen Gehalt beispielsweise einer repräsentativen Verunreinigung wie Eisen festzustellen und aus den Ergebnissen zu bestimmen, wann der Grad der Verunreinigungsentfernung unter einen akzeptablen Wert gefallen ist, oder ob er im voraus eine bestimmte Kontaktzeit festlegen will. Die letztere kann möglicherweise aufgrund vorhergehender Kontrollversuche oder vorhergehendem Überwachen von ähnlichen verunreinigten Lösungen bestimmt werden. Die Kontaktzeit beträgt normalerweise mindestens 10 Minuten, bevor zur nachfolgenden Filtrationsstufe weitergeleitet wird, und kann vorteilhafterweise oft mindestens 30 Minuten betragen. Obwohl die Kontaktzeit oft nicht mehr als ca. 500 Minuten beträgt, mit Rücksichtnahme auf den kommerziellen Zwang, eine optimale Leistung zu erzielen, könnten solche Kontaktzeiten mit Hinblick auf die Stabilität der Wasserstoffperoxidlösung ohne weiteres toleriert werden.

Das Reinigungsverfahren vorliegender Erfindung kann auf jede wäßrige Lösung, die ca. 70 Gew.-% Wasserstoffperoxid oder weniger enthält, angewendet werden und vielfach kann sie eine Konzentration im Bereich von 1 bis 70 %, und vor allem im Bereich von 5 bis 70 Gew.-% aufweisen. Das Verfahren läßt sich also bei konzentrierten Wasserstoffperoxidlösungen anwenden, wie z. B. bei solchen mit 30 bis 70 Gew.-% H_2O_2 . Falls erwünscht, kann die Konzentration an Wasserstoffperoxid in der Zinndioxidlösung entsprechend derjenigen in den verunreinigten Wasserstoffperoxidlösungen eingestellt werden.

In der Filtrationsstufe wird der Filtertyp mit Hinblick auf die im Submikron-Bereich liegende Teilchengröße der Zinndioxidteilchen ausgewählt. In der Praxis umfassen die für diese Stufe anwendbaren Filtertechniken die Mikrofiltration, die Ultrafiltration und vor allem die Ultrafiltration.

Beispiele für Vorrichtungen zur Durchführung dieser Techniken sind dem Fachmann wohl bekannt und brauchen nicht näher erläutert zu werden.

Eine Vorrichtung, die dafür geeignet ist, kleine Teilchen mit einem Durchmesser von ca. 0,1 μ oder größer, und speziell von 0,07 μ bis 0,25 μ , auszufiltern, läßt sich in der vorliegenden Erfindung direkt anwenden. Vorzugsweise wird das Konstruktionsmaterial für den Filter/die Filter-Membran aus solchen Materialien ausgewählt, welche keine wesentlichen Mengen an Ionen in die Lösung abgeben, wie z. B. PTFE.

Falls erwünscht, läßt sich das erfindungsgemäße Verfahren in einem einzigen Arbeitsgang durchführen. Als Alternativmaßnahme kann die Wasserstoffperoxid-Reinigung wiederholt werden, falls erwünscht in einem Kreislauf von 2 und 3 Stufen, wodurch das Reinigungsergebnis weiter verbessert werden kann. Im allgemeinen kann man beobachten, daß das Ausmaß der Verbesserung sich mit jedem Wiederholungsarbeitsgang bei steigender Zahl von Arbeitsgängen eher vermindert. So kann es oft von Nutzen sein, mindestens 2 oder 3 Arbeitsgänge durchzuführen, aber der sechste und die folgenden Arbeitsgänge führen wahrscheinlich typischerweise zu kaum feststellbaren Verbesserungen in bezug auf die Produktreinheit. Verständlicherweise ist es im Hinblick auf die geringe Menge des eingesetzten Reinigungsmittels oft sehr zweckmäßig, das abfiltrierte mit den Verunreinigungen beladene Zinndioxid einfach auszutragen. Eine alternative, weniger bevorzugte Verfahrenstechnik umfaßt die erneute Suspension von Zinndioxid, das nur geringfügig mit Verunreinigungen beladen ist, wie das aus einem dritten oder vierten Reinigungskreislauf stammende SnO_2 , und die Verwendung desselben in einem vorhergehenden Kreislauf, wie z. B. anschließend in dem ersten oder zweiten Kreislauf bei der Reinigung von weiteren Wasserstoffperoxidlösungen.

Als Alternativ- oder Zusatzmaßnahme zur Wiederholung des erfindungsgemäßen Verfahrens in einem Kreislauf, kann das erfindungsgemäße Verfahren durch eine Verfeinerungsstufe ergänzt werden, in welcher die gereinigte Peroxidlösung anschließend mit einer geeigneten Menge eines wirksamen Austauschharzes in Wasserstoffform kontaktiert wird, nämlich der Art von Harz, welche einen Risikofaktor darstellen würde bei der Behandlung der verunreinigten Wasserstoffperoxidlösung. Man kann diese Kombination von Reinigungstechniken ohne Sorge in Betracht ziehen, vorausgesetzt daß die Behandlung mit Zinndioxid zuerst durchgeführt wird, weil die vorhergehende Behandlung mit Zinndioxid sehr wirksam ist, was die Entfernung der Übergangsmetallionen aus der Zusammensetzung betrifft, welche eine Peroxidzerersetzung bewirken und damit die Harzreinigungstechnik unsicher machen. Geeigneterweise ist das Harz ein Anionenaustauscherharz vom Pyridin-Typ, wie es in der japanischen Veröffentlichung Kokai 62-187103 der Firma Wako Junyaku K. K. beschrieben ist, oder es können auch Polystyrodivinylbenzolharze eingesetzt werden. Das Ergebnis einer solchen Verfeinerungsbehandlung ist die weitere Reduzierung der Konzentration an Alkali- oder Erdalkalimetallionen, wie z. B. Natrium.

Die zu behandelnde wäßrige Wasserstoffperoxidlösung kann ein Produkt sein, das aus einem herkömmlichen aktuellen Herstellungsverfahren, wie z. B. einem AO-Verfahren, extrahiert worden ist, oder ein solches Produkt, das einem Destillationsverfahren und/oder Verdünnungsverfahren mit entionisiertem oder destilliertem Wasser unterzogen worden ist. Logischerweise hängt in gewissem Ausmaß die Reinheit des gereinigten Produkts vom Ausmaß der Verunreinigung in dem unreinen Produkt ab, und natürlich auch von dem Ausmaß, in welchem mehrere Kreisläufe des erfindungsgemäßen Verfahrens und/oder ein anschließendes Verfeinerungsverfahren durchgeführt worden sind.

Nach der allgemeinen Beschreibung der Erfindung werden nun spezifische Ausführungsformen derselben anhand von Beispielen, auf welche die Erfindung jedoch nicht beschränkt ist, näher erläutert.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1 – Reinigung

a) Herstellung einer Zinndioxiddispersion

Eine Lösung in Form einer ca. 35-gewichtsprozentigen Lösung von wäßrigem Wasserstoffperoxid wurde durch Verdünnen einer Probe einer destillierten wäßrigen Wasserstoffperoxidlösung, deren Gehalt an H_2O_2 auf ca. 85 Gew.-% analysiert wurde, mit der angemessenen Menge an entionisiertem Wasser unter Rühren und Abkühlen zwecks Verhinderung eines Temperaturanstiegs der Lösung über 50°C, hergestellt.

Teilchenförmiges Zinndioxid (1,0g, GPR-Typ der Fa. BDH-Chemicals) wurde in ca. 1000 ml der 35%igen Wasserstoffperoxidlösung eingeführt, welche sich in einem mit einem rotierenden Blattührer ausgerüsteten Edelstahl-Becher befand. Die Mischung wurde 2 Stunden lang bei ca. 5000 Umdrehungen pro Minute einer Scherrührung unterworfen. Die resultierende Mischung enthielt eine Dispersion von Zinndioxid mit einer Konzentration von ca. 1000 Tpm.

b) Behandlung der Wasserstoffperoxidlösung

Eine Teilmenge, 50 ml, der Zinndioxidsuspension, die in a) hergestellt wurde, wurde dann in 5 Liter einer 35-gewichtsprozentigen Wasserstoffperoxidlösung mit 30 Tpb Eisen (berechnet als Fe) eingeführt und 30 Minuten lang gerührt, um die Suspension durch die ganze Lösung hindurch zu dispergieren. Die resultierende Mischung wurde dann durch einen Mikrofilter aus PTFE-Material (Polytetrafluorethylen) mit einer Nenn-Porengröße von 0,2 μ gefiltert. Die in dem Filtrat gemessene Eisenkonzentration betrug 13 Tpb, was eine Reduzierung von 56% bedeutet. Nach drei weiteren entsprechenden Behandlungen, jeweils unter Verwendung einer weiteren 50 ml-Teilmenge der gleichen Suspension pro 5 Liter Wasserstoffperoxidlösung, wurde der Eisengehalt weiter reduziert auf 7 Tpb.

Beispiel 2 – Reinigung und Verfeinerungsbehandlung

In Stufe 1 dieses 2-Stufenverfahrens, wurde eine 35-gewichtsprozentige Wasserstoffperoxidlösung durch ein dem Verfahren von Beispiel 1 entsprechendes Verfahren gereinigt, was zu einer Lösung mit einem Gehalt von 10 Tpb Natrium führte. In Stufe 2 wurde die Lösung mit einem unter dem Handelsnamen „Amberlit“ erhältlichen Ionenaustauscherharz des Typs IR-200C, kontaktiert, welches unter Verwendung von 5%iger Salpetersäurelösung vorher einem H^+ -Ionenaustausch unterworfen worden ist. Das Harz (2g) wurde in die Peroxidlösung (1 l) eingeführt und 2 Stunden lang gerührt. Die Lösung wurde dann gefiltert und das Filtrat enthielt 2 Tpm Natrium.