

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWAURZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

63328

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 22.II.1968 (P 125 399)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 10.XI.1971

Kl. 12 i, 7/14

MKP C 01 b, 7/14

UKD 661.471

Współtwórcy wynalazku: Ignacy Kubiński, Iwona Lipińska

Właściciel patentu: Centralne Laboratorium Kopalnych Surowców Chemicznych, Machów k/Tarnobrzega (Polska)

Sposób otrzymywania jodu z solanek węglanych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania jodu z solanek węglanych. Solanki węglane, występujące w południowych rejonach Polski, uważane są za bogate źródło jodu, gdyż zawierają około 0,1 g/dm³ jodków.

W celu wyodrębnienia jodu wykorzystuje się zwykle dużą różnicę pomiędzy właściwościami jodu elementarnego a właściwościami związków innych pierwiastków, występujących w solance. Pierwszym etapem produkcji jodu jest zakwaszenie solanki i utlenianie za pomocą chloru jodków do jodu elementarnego. Celem zakwaszania jest zapobieżenie dysproporcjonowaniu powstałego jodu do jodków i jodanów, które zachodzi w środowisku słabo kwaśnym lub alkalicznym.

Wydzielanie jodu z solanki prowadzi się albo przez wydmuchiwanie powietrzem, albo przez adsorpcję na substancjach powierzchniowo czynnych. Ten drugi sposób znalazł szersze zastosowanie. Jod bardzo dobrze adsorbuje się na niektórych sorbentach. Np. filtrując solankę z rozpuszczonym w niej jodem przez pewne gatunki węgla aktywowanego, osiągnąć można stężenie rzędu 1 kg jodu na 1 kg węgla.

Proces adsorpcji jodu prowadzi się metodą półciąglą. Węgiel podzielony jest na porcje, umieszczone w osobnych pojemnikach. Jod elementarny rozpuszczony w solance adsorbuje się na węglu, przepływając kolejno przez pojemniki. Nasylenie

2

węgla jodem maleje wzdłuż drogi solanki. Co pewien czas wycofuje się z ciągu pierwszą, najbardziej nasyconą jodem, porcję węgla. Na koniec ciągu włącza się wówczas nową porcję węgla, który poprzednio poddany był procesowi desorpcji.

Znanych jest kilka sposobów desorpcji jodu z węgla. Najczęściej stosuje się desorpcję alkaliczną. Polega ona na wprowadzeniu węgla z jodem do roztworu wodorotlenku sodowego. W środowisku alkalicznym jod dysproporcjonuje na jodki i jodany, które przechodzą do roztworu.

Całkowite oddzielenie od węgla wytworzonego w ten sposób roztworu jodków i jodanów jest procesem dość trudnym. Zaadsorbowany przez węgiel roztwór usunąć można tylko przez wielokrotne płukanie. Aby przy tym uniknąć wytworzenia dużej ilości rozcieńczonych popłuczyn, roztwory służące do płukania przechowuje się w osobnych zbiornikach i stosuje kilkakrotnie. Ostatnie płukanie węgla po desorpcji wykonuje się czystą wodą. Końcowym zabiegiem, jakiemu poddawany jest węgiel po desorpcji, jest neutralizacja resztek wodorotlenku sodowego i zakwaszanie. Tak spreparowany węgiel wraca do cyklu adsorpcji. Roztwór, który służył do jego zakwaszania, dodaje się do solanki, wykorzystując w ten sposób zawarte w nim kwasy.

Do alkalicznego roztworu po desorpcji, zawierającego jodki i jodany, dodaje się kolejno kwasu i utleniacza. W środowisku kwaśnym, w wyniku re-

akcji pomiędzy jodkami i jodanami, powstaje wolny jod. Ze względu na nadmiar jodków, obecność których zwiększa rozpuszczalność jodu, jod pozostaje w roztworze. Utleniaczem jest zwykle, dodawany do roztworu w suchej postaci, chloran potasowy. Utlenia on pozostałe jodki do jodu i wówczas prawie cały jod osadza się na dnie naczynia. Zdekantowany znad osadu kwaśny roztwór służy do zakwaszania solanki. Jod filtruje się od resztek roztworu, prasuje i otrzymuje się w ten sposób gatunki handlowe jodu.

Stwierdzono, że powyższy, powszechnie stosowany sposób otrzymywania jodu można znacznie uprościć, jeżeli do desorpcji jodu z węgla aktywnego zastosuje się dwutlenek siarki. Dwutlenek siarki doprowadza się do roztworu, w którym zanurzony jest węgiel z zaadsorbowanym jodem. Jod redukuje się do jodowodoru a dwutlenek siarki utlenia się, przy czym powstaje kwas siarkowy. Szybkość tej reakcji jest większa od szybkości rozpuszczania jodu w wodorotlenku sodowym. Dwutlenek siarki można dozować z dużą szybkością bez obawy uchodzenia go z roztworu.

Po przeprowadzeniu jodu zaadsorbowanego na węglu w jodowódor węgiel oddziela się od roztworu i płucze kilkakrotnie, używając do tego, analogicznie jak przy metodzie alkalicznej, roztworów powstałych przez przemywanie uprzednio desorbowanych porcji węgla oraz roztworu uzyskanego po dekantacji znad jodu. Ostatnie płukanie prowadzi się czystą wodą a następnie włącza węgiel do cyklu adsorpcji (bez konieczności zakwaszania, gdyż wszystkie te operacje prowadzi się w środowisku kwaśnym). Najbardziej stężone popłuczyny służą jako roztwór, w którym saturuje się następną z kolei desorbowaną porcję węgla.

Ze stężonego roztworu jodowodoru, odfiltrowanego od węgla, odzyskuje się jod w znany sposób przez chlorowanie. Jodowódor utlenia się do jodu a chlor przechodzi w chlorowódor. Gazowy chlor dobrze rozpuszcza się w roztworze jodowodoru i szybko reaguje. W rezultacie otrzymuje się roztwór zawierający kwas solny i siarkowy, oraz szybko sedimentujący jod elementarny. Po dekantacji, filtracji i prasowaniu otrzymuje się handlowe gatunki jodu. Jest on czystszy od wyprodukowanego metodą alkaliczną, ponieważ nie zawiera jonów sodowych. Prasuje się on i filtruje lepiej od jodu otrzymanego metodą alkaliczną.

Dzięki użyciu dwutlenku siarki do desorpcji jodu z węgla produkcja jodu sposobem według wynalazku jest tańsza i mniej pracochłonna niż inne metody. Unika się stosowania drogich reagentów jak: wodorotlenek sodowy, chloran potasowy, kwas solny lub siarkowy. Eliminuje się konieczność neutralizacji wodorotlenku sodowego w roztworze po desorpcji i w węglu po desorpcji, oraz konieczność budowy aparatury odpornej na podwyższone temperatury, które powstają przy neutralizacji ługu kwasem.

Stosując sposób według wynalazku, można produkować jod różnymi metodami, dostosowanymi do składu surowca, jakości sorbenta itp. Poniższy przykład wyjaśnia bliżej sposób według wynalazku.

Przykład. Jako surowiec zastosowano solankę wydobyłą z odwiertu powstałego przy wierceniach poszukiwawczych nafty.

Solanka ta zawierała:

5	jodków	0,104 g/dm ³
	bromków	0,174 „
	chlorków	121,6 „
	kwaśnych węglanów	0,09 „
10	sodu	74,0 „
	wapnia	2,9 „
	magnezu	1,5 „
	baru	0,14 „
	żelaza	0,02 „

15 Taką solankę rozbryzgiwano na powietrzu celem utlenienia zawartych w niej jonów żelazawych do żelazowych, następnie filtrowano przez przepuszczanie przez warstwę żwiru celem oddzielenia osadu uwodnionych tlenków żelaza, zakwaszono do pH = 3 kwaśnym roztworem uzyskanym po desorpcji i chlorowaniu porcji węgla sposobem według wynalazku i chlorowano doprowadzając do solanki rozdzielony na drobne pęcherzyki chlor w ilości 20 0,035 kg chloru na 1 m³ solanki, w celu przeprowadzenia jodków w wolny jod. Solankę z rozpuszczonym w niej wolnym jodem filtrowano przez węgiel aktywny, gatunek „Adsorpcyjny N” tak, że na 1 m³/h solanki było w adsorberach 340 kg węgla, podzielonego na 10 równych porcji.

30 Porcję węgla, umieszczoną w pierwszym adsorberze znajdującym się na drodze solanki, wycofano z procesu adsorpcji, kiedy złożo adsorpcyjne wykazywało następujący skład:

35	węgla aktywowanego	— 45%
	jodu	— 22%
	wody	— 33%
40	Razem	— 100%

Złote to wprowadzono do zbiornika z miesadłem i zalano roztworem o pH = 1, zawierającym jod. Roztwór ten otrzymano w wyniku płukania porcji węgla wodą, po uprzednim zdesorbowaniu z niego 45 jodu sposobem według wynalazku. Na 1 kg węgla przypadało 4 dm³ kwaśnego roztworu.

50 Po uruchomieniu miesadła rozpoczęto dozowanie dwutlenku siarki, który pobierany był z butli stalowej z szybkością 0,04 kg na dm³ roztworu na godzinę. Saturację prowadzono do momentu, kiedy ilość zużytego dwutlenku siarki wynosiła 0,27 kg na 1 kg węgla.

55 Po saturacji roztwór odfiltrowano od węgla. Węgiel 3-krotnie płukano, używając do płukania roztworów, które uzyskiwano przy płukaniu poprzednio desorbowanych porcji węgla i które gromadzono w zbiornikach magazynowych. Czwarte płukanie przeprowadzono roztworem, który zawierał 1 g/dm³ w przeliczeniu na chlor substancji utleniających w postaci wolnego chloru i jodu, uzyskanym po dekantacji znad jodu. W płukaniu tym usunięto więc resztki dwutlenku siarki które pozostały na węglu. Ostatnie płukanie przeprowadzono czystą wodą.

5

Po tych zabiegach uzyskano zregenerowane węglowe złożo adsorpcyjne o składzie:

węgla aktywowanego	— 57%
jodu	— 3%
wody	— 40%
Razem	— 100%

Złożo to wprowadzono do kolejnego cyklu adsorpcji jodu z solanki. Roztwór po saturacji zawierał 122 g/dm³ jodowodoru. Roztwór ten chlorowano z szybkością 0,02 kg chloru na 1 dm³ roztworu na godzinę. Wydzielony jod szybko sedimentował na dno naczynia. Zdekantowany nad jodu roztwór magazynowano w celu wykorzystania go do wymywania dwutlenku siarki z porcji węgla, która w następnej kolejności była desorbowana. Po takim wykorzystaniu zawartych w tym roztworze utleniaczy, roztwór wraz z zawartymi w nim kwasami skierowano do zakwaszania solanki z której otrzymano jod.

6

Wyprodukowany jod po filtracji i prasowaniu zawierał:

jodu	— 97,5 %
popiołu	— 0,3 %
5 związków organicznych	— 0,04%

Zastrzeżenia patentowe

10 1. Sposób otrzymywania jodu z solanek wglębnych przez zakwaszenie solanki, utlenianie zawartych w niej jodków do jodu elementarnego chlorem, adsorpcję jodu na węglu aktywowanym i jego kolejną desorpcję, **znamienny tym**, że jod zaadsorbowany na węglu desorbuje się dwutlenkiem siarki, a z uzyskanego przy tym roztworu jodowodoru 15 wydzielą jod w znany sposób przez utlenianie elementarnym chlorem.

20 2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że kwaśny roztwór uzyskany po desorpcji i chlorowaniu zawraca się do zakwaszania surowca jodonośnego.