



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU

## K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

200 399

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita  
(22) Přihlášeno 13. 06. 78  
(21) EV 3841 - 78

(51) Int. Cl.<sup>3</sup> C 02 F 1/46  
A 61 K 33/18

(40) Zveřejněno 31. 12. 79  
(45) Vydáno 15. 01. 83

(75)  
Autor vynálezu KONOPÁČ JINDŘICH ing.CSc., MARIÁNSKÉ LÁZNĚ a  
KUČERA ZDENĚK dr.ing.Csc., PRAHA

(54) Způsob úpravy přírodních léčivých jodových minerálních vod pro balneoterapeutické účely

1

Vynález řeší způsob úpravy přírodních léčivých jodových minerálních vod pro balneoterapeutické účely uvolňováním elementárního jodu z jodidů anodickou oxidací. Patří do oboru ministerstva zdravotnictví.

Využívané přírodní jodobromové a jodové léčivé minerální vody obsahují minimálně 5 mg  $J^- \cdot l^{-1}$  ( v některých zemích 1 mg  $J^- \cdot l^{-1}$  ). Resorpce jodu lidskou pokožkou a sliznicemi se podstatně zvýší, je-li jod ve vodě přítomen nikoliv jen v ionisované formě, ale ve formě rozpuštěného elementárního jodu.

Pro balneoterapeutické účely se proto jodidy v minerálních vodách oxidují na elementární jod. Ve světovém lázeňství se používají v podstatě dva způsoby oxidace - samovolná oxidace jodidů a oxidace chemickými činidly.

Samovolná oxidace je pravděpodobně působena mikroorganismy ( SKRUSE H., SPITZ H. - Wiener klin. Wochenschr. 67, 1955, 601 - 605 ). Probíhá v rozměrných akumulacích nádrží, jejichž výstavba je investičně nákladná. Stupeň oxidace ( koncentrace element. jodu ) není zcela ovladatelný, takže hodnota balneoterapeutického prostředku není konstantní.

Oxidace chemickými činidly - nejčastěji je způsob s chloraminem B, má nevýhodu v nebezpečí předávkování nebo nedokonalém promíchání, které může mít za následek nepříznivé účinky oxidačního činidla a jeho residuí na pokožku pacienta. Oxidaci jodidů v jodové minerální vodě pomocí ozonu popsali DEUTINGER - SKRUSE H., PFEIL G., Z. angew. Bäder - u. Klimaheilk.

23, 1976 , 5,436 . Voda sloužila k napouštění lázeňského bazenu.

K oxidaci jodidů je rovněž možné použít chloru, chlornanů příp. dalších činidel. Nevýhodou většiny činidel je jejich toxicita, nebezpečná manipulace, zvláště ve zdravotnických zařízeních, i nebezpečí alergických reakcí.

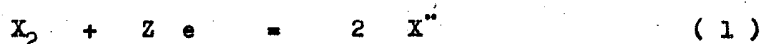
Vytvořeným cílem nového řešení úpravy přírodních jodových minerálních vod pro jejich balneoterapeutické užití bylo :

odstranění přídavku cizorodých látek a jejich nepříznivého vlivu na pacienta,  
možnost regulace koncentrace elementárního jodu a automatizace procesu,  
provádění úpravy mimo balneoterapii a bez lidského zásahu .

Výše uvedené nedostatky a vytvořené požadavky řeší vynález "Způsob úpravy přírodních léčivých jodových minerálních vod pro balneoterapeutické účely uvelňování elementárního jodu z jodidů anodickou oxidací " .

Z chemického složení minerální vody lze teoreticky usoudit, jaké děje při její elektrolýze mohou nastat. Rozhodujícími činiteli jsou ionty chloridové, jodidové a bromidové při anodické oxidaci a ionty sodné a vápíkové při katodické redukci.

Potenciál anody je řízen příslušnou elektrodovou reakcí halogenidů



a pro rovnovážný stav platí rovnice

$$E = E^\circ_{X_2, X^-} - \frac{RT}{ZF} \ln \frac{a_{X^-}}{a_{X_2}} \quad (2)$$

Standardní potenciály při 25 ° C mají hodnoty

$$E^\circ_{J_2, J^-} = 0,62 \text{ V}$$

$$E^\circ_{Br_2, Br^-} = 1,066 \text{ V}$$

$$E^\circ_{Cl_2, Cl^-} = 1,359 \text{ V}$$

Podle uvedených standardních potenciálů se budou vylučovat halogeny ve stejném pořadí tj. jod, brom, chlor .

Vedle anodické oxidace halogenidů je třeba uvažovat i oxidaci vody při níž se na elektrodě uvolňuje kyslík :



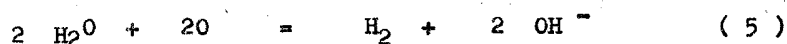
jejíž rovnovážný potenciál je dán vztahem ( 25 ° C )

$$E = 1,229 - 0,059 \cdot pH + \frac{0,059}{4} \lg P_{O_2}$$

O tom, která nebo které elektrochemické reakce při elektrolýse na indifferenční elektrodě probíhají, rozhoduje její potenciál, řízený koncentrací ( aktivitou ) halogenidových a vodíkových iontů a příslušným koncentračním a aktivačním přepětím a velikost proudu.

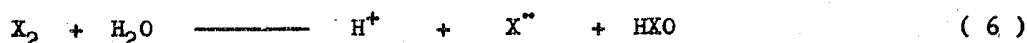
V neutrálním prostředí se rovnovážný potenciál reakce ( 2 ) snižuje ( např. při pH 7 je  $E = 0,80 \text{ V}$  ), takže by se po jodu měl před bremem a chlorem vylučovat především kyslík. Ve skutečnosti se kyslík vylučuje při pozitivnějším potenciálu díky kyslíkovému přepětí současně s chlorem.

Reakčním produktem na inertoní katodě je plynný vodík, který se vylučuje redukcí vody za současného uvolnění hydroxidových iontů, takže původně neutrální voda se stává u katody alkalická.



Při elektrolýse vodných roztoků halogenidů se uplatňují vedlejší chemické děje, především reakce vzniklých halogenů s hydroxidovými ionty z vody případně vzniklými na katodě dle reakce ( 5 ) .

Rozpuštěný halogen podléhá hydrolyse a disproportionuje na málo disociovanou halogenanovou kyselinu a velmi značně disociovanou kyselinu halogenvodíkovou podle rovnice



Disproporcionace je řízena rovnovážnou konstantou platnou při dané teplotě .

$$K = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{X}^-] \cdot [\text{HXO}]}{[\text{X}_2] \cdot [\text{H}_2\text{O}]} \quad (7)$$

Je-li v roztoku koncentrace  $\text{H}^+$  udržována na stálé hodnotě ( tlumiče pH ) a koncentrace  $\text{X}^-$  je velká, pak lze zanechat změnu koncentrace  $\text{H}^+$  a  $\text{X}^-$  vznikající reakcí .

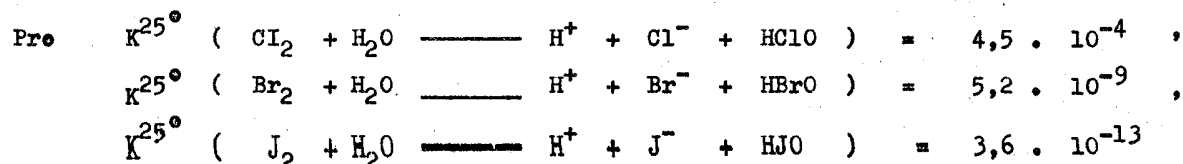
Dosažením podmínky látkové bilance, kde  $[\text{X}_2]^\circ$  je původní koncentrace halogenu před disproporcionací

$$[\text{X}_2]^\circ = [\text{X}_2] + [\text{HXO}] \quad (8)$$

do rovnice ( 7 ) získáme vztah

$$\frac{[\text{HXO}]}{[\text{H}^+] \cdot [\text{X}^-] + K} = K \quad (9)$$

z něhož lze vypočítat stupeň disproporcionace ( např. v procentech ), položíme-li koncentraci  $\text{X}^-$  za koncentrací, např.  $0,1 \text{ M}$  .



je stupeň disproporcionace zaznamenan v tabulce 1.

Tabulka 1. Disproporcionace halogenů v procentech v závislosti na pH -

| pH | chlor | brom | jod  |
|----|-------|------|------|
| 0  | 0,5   |      |      |
| 1  | 4,3   |      |      |
| 2  | 31,0  |      |      |
| 3  | 81,8  |      |      |
| 4  | 97,8  |      |      |
| 5  | 99,8  | 0,5  |      |
| 6  |       | 5,2  |      |
| 7  |       | 34,2 |      |
| 8  |       | 83,9 |      |
| 9  |       | 98,1 | 0,4  |
| 10 |       | 99,8 | 3,5  |
| 11 |       | 99,9 | 26,5 |
| 12 |       |      | 78,2 |
| 13 |       |      | 97,3 |
| 14 |       |      | 99,7 |

Z tabulky je zřejmé, že jod v roztoku minerální vody obvyklé hodnoty pH 7 - 8 hydrolyzuje prakticky nepodléhá a bude v ní stálý.

Vedle primárních reakcí, vyjádřených rovnicí ( 6 ) mohou probíhat další děje.

Kyseliny chlorná a ionty chlormanové vzniklé disociací kyseliny chlorné mohou společně reagovat za vzniku chlorečnanu :



nebo podle celkové reakce, vycházející z chloru



Rovnovážná konstanta této rovnice je

$$K^{25^\circ} = 5,9 \cdot 10^{-12}$$

Průběh a rychlost reakcí závisí na pH roztoku .

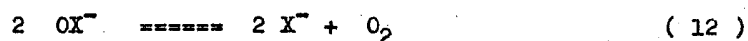
V kydelém roztoku jsou koncentrace chlormanu a kyseliny chlorné malé a rychlost reakce je velmi malá.

Podobně pro vznik bromičnanu a jodičnanu jsou rovnovážné konstanty dány hodnotami .

$$K^{25^\circ} = 7,3 \cdot 10^{-34}$$

$$K^{25^\circ} = 2,8 \cdot 10^{-46}$$

Posledním stupněm, spojeným s největším úbytkem volné enthalpie je rozpad halogenanových iontů na volný kyslík a halogenid



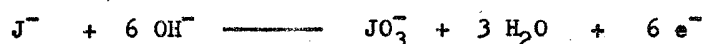
Tato reakce probíhá pomaleji než tvorba halogeničnanů, ale může být katalysována některými kysličníky, např. kobaltu, niklu, mědi, železa atd., nebo platinaovou černí, což vede k rychlé spotřebě halogenidů a halogeničnany nevznikají.

Podstata způsobu úpravy léčivé vody pro balneoterapeutické účely anodickou oxidací podle vynálezu spočívá v elektrolyze stejnosměrným elektrickým proudem o napětí 0,9 - 40 V mezi elektrodami z materiálu odolného minerální vodě za podmínek prevozu. Optimální průběh anodické oxidace závisí na koncentraci a složení upravované přírodní léčivé jedové minerální vody. Spočívá ve velbě teploty, kvality, rozměru, tvaru a prostorovém uspořádání elektrod, způsobu a intenzitě míchání, případně cirkulací vody, vzdálenosti elektrod, vloženém napětí a hustotě proudu na jednotku plochy povrchu elektrody.

Základní děj směřuje k uvolňování elementárního jodu podle reakce



Vedlejší, nežádoucí a potlačované reakce vedou k oxidaci jodidů na jodnany a vyšší oxidační stupeň - jodičnany, podle reakce



**a k elektrolýze vody na vodík a kyslík.**

Vyšší účinnost uvedeného způsobu úpravy přírodních léčivých jedových minerálních vod anodickou oxidací jodidů spočívá v tom, že v léčivé vodě se k uvolňování elementárního jodu nepřidávají žádná cizorodá chemická činidla. Celý proces úpravy lze provádět v uzavřeném cyklu s možností volby konečné koncentrace elementárního jodu ve vodě podle požadavku v širokém rozmezí. Způsob úpravy umožňuje plnou automatizaci procesu.

Podle vynálezu jodová minerální voda proudí mezi systémem elektrod z nichž jedna část je připojena ke kladnému polu zdroje stejnosměrného napětí 1,8 až 24 V. Druhá část k zápornému polu zdroje. Jodová minerální voda proudí kolem elektrod jednou nebo opakovaně až se dosáhne žádané koncentrace elementárního jodu ve vodě.

Plynů kyslíku a vodíku, vznikajících při elektrolyze na elektrodách se s výhodou využije pro odstranění ev. přítomných nežádoucích organických látek, zvláště naftového původu z jedové vody.

### Příklad využití

Příkladem provedení vynálezu v praxi je způsob uvolňování elementárního jodu v balneoterapii pro přípravu koupělí z přírodní jedobromové minerální vody následujícího složení ( uvedeno ve formě vzorce chemického složení, obvyklého v balneologii )

|                |      |                 |      |                  |     |   |       |                 |    |                               |    |                                          |
|----------------|------|-----------------|------|------------------|-----|---|-------|-----------------|----|-------------------------------|----|------------------------------------------|
| J <sup>-</sup> | 39,4 | Br <sup>-</sup> | 35,4 | HBO <sub>2</sub> | 128 | M | 324   | Cl <sup>-</sup> | 80 | HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | 19 | při 6,8 T 11,9 °C                        |
|                |      |                 |      |                  |     |   | 10436 | Na <sup>+</sup> | 90 |                               |    | M = celk.mineralisace v mg.              |
|                |      |                 |      |                  |     |   | (     | v mval          | %  | )                             |    | l <sup>-1</sup> a mval . l <sup>-1</sup> |

Oxidace může být v podstatě provedena dvěma základními způsoby :

A - v míchaném roztoku do kterého jsou elektrody ponořeny

B - elektrody jsou vloženy do pouzdra, kterým minerální voda jednosměrně protéká jednou nebo opakovaně.

Příklad výsledků :

| Způsob | Vložené napětí<br>( V ) | Intensita<br>( mA. cm <sup>-1</sup> ) | Doba působení<br>( sek. ) | Konc.element.J <sub>2</sub><br>( mg J <sub>2</sub> .l <sup>-1</sup> ) |
|--------|-------------------------|---------------------------------------|---------------------------|-----------------------------------------------------------------------|
| A      | 1,8                     | 11                                    | 30                        | 1,3                                                                   |
| A      | 15,0                    | 680                                   | 30                        | 32,8                                                                  |
| B      | 5,0                     | 110                                   | 300                       | 3,8                                                                   |
| B      | 5,0                     | 110                                   | 600                       | 11,8                                                                  |
| B      | 9,8                     | 450                                   | 30                        | 2,4                                                                   |
| B      | 9,8                     | 450                                   | 150                       | 16,55                                                                 |
| B      | 9,8                     | 450                                   | 270                       | 25,2                                                                  |
| B      | 24                      | 400                                   | 3,5                       | 21,95                                                                 |

#### PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob úpravy přírodních léčivých jedových minerálních vod pro balneoterapeutické účely uvelňováním elementárního jodu z jodidů anodickou oxidací, vyznačený tím, že na jedovou minerální vodu se působí stejnosměrným elektrickým proudem o napětí 1,8 až 24 V , přičemž jedová minerální voda v okolí elektrod se udržuje v neustálém intenzivním pohybu.