

POCKET GUIDE

IOD

Copyright © 2018 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany.
Alle Rechte vorbehalten.

Veröffentlicht von Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA,
Boschstraße 12, 69469 Weinheim.
Ein Unternehmen der John Wiley & Sons Inc.

Jod ist ein wesentliches Element für die optimale Entwicklung des Wachstums bei Mensch und Tier. Darüber hinaus sind Jod und seine Derivate in einer Vielzahl von pharmazeutischen und industriellen Anwendungen unverzichtbar. Jod und seine Verbindungen sind beispielsweise sehr aktive Katalysatoren für viele Reaktionen und spielen eine wichtige Rolle bei der Synthese von Zwischenprodukten für die Herstellung von Polymeren. Organische Jodderivate finden breite Verwendung als End- oder Zwischenreagenzien in zahlreichen organischen Synthesen zur Herstellung von Pharmazeutika, Agrochemikalien und Farbstoffen, sowie in der Synthese weiterer organischer Spezialchemikalien.

Jod wird hauptsächlich in Japan und Chile produziert, was es zu einer äußerst begrenzten und wertvollen Ressource macht. Daher ist seine Rückgewinnung aus jodhaltigen Stoffen, die bei Produktionsprozessen entstehen – sei es als Elementarsubstanz oder als organische oder anorganische Verbindungen – unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten sehr attraktiv. Darüber hinaus setzen regulatorische Beschränkungen und die wachsende Sorge um die Nachhaltigkeit der Produktionsprozesse die Industrie zunehmend unter Druck, Rahmenbedingungen für eine Kreislaufwirtschaft zu schaffen, in der Recycling, Wiederverwendung und Ressourceneffizienz im Vordergrund stehen.

Dieser Pocket Guide fasst die wichtigsten Fakten und wirtschaftlichen Entwicklungen im Jodrecycling zusammen.

INHALT

06

IODINE RECYCLING

Auszug aus dem Fachbuch
"Iodine Chemistry and Applications"
von Tatsuo Kaiho

12

INVESTITION INS IOD-RECYCLING

Interview mit Florian Grandel

15

RECYCLING VON IODHALTIGEN PRODUKTIONS-RÜCKSTÄNDEN

Kreislaufschema

16

LIEFERPROGRAMM IODIDE

IOD RECYCLING

Dr. Tatsuo Kaiho

Technischer Berater von Godo Shigen Co., Ltd. (Tokio, Japan), Gastprofessor an der Chiba Universität und Direktor der Society of Iodine Science



EINFÜHRUNG

Iod findet in einer Vielzahl von Industrien Verwendung. Rund die Hälfte kommt jedoch in Anwendungen zum Einsatz, die in direktem Zusammenhang mit der menschlichen Gesundheit stehen, beispielsweise Röntgenkontrastmittel, Biozide und Pharmazeutika. Ein Großteil des restlichen Iods wird in industriellen Anwendungen verwendet, darunter optisch polarisierende Folie für Flüssigkristallanzeigen (LCDs), Katalysatoren, Hitzestabilisatoren und die Herstellung von Fluorderivaten. Iod wird hauptsächlich in zwei Ländern produziert, Japan und Chile in Südamerika, was es zu einer äußerst begrenzten und wertvollen Ressource macht. Daher ist die Rückgewinnung von teurem Iod aus iodhaltigen Altstoffen oder Iodverbindungen und ferner aus dem Produktionsschritt von iodhaltigen Stoffen wie Röntgenkontrastmitteln und Flüssigkristallschichten unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten, im Hinblick auf Umweltschutz und den Schutz von natürlichen Ressourcen sehr attraktiv. Viele Iodhersteller haben zuletzt im Hinblick auf die Nachhaltigkeit den Fokus auf die Sammlung und das Recycling von Iod aus Abfallströmen gelegt. Iodhaltige Stoffe, die bei Produktionsprozessen entstehen, enthalten Iod in Form einer Elementarsubstanz oder als verschiedene organische oder anorganische Verbindungen. Auch seine Zustandsformen sind unterschiedlich, wie zum Beispiel Abwasser, Altöl und Abwasserschlamm. Die Wiederherstellung von Iod wird durch Nutzung der geeigneten Aufbereitung entsprechend dem Abfallstrom und der Iodform (Tabellen 1 und 2) ermöglicht. Das recycelte Iod wird dann zur Herstellung von Iod und chemischen Derivaten genutzt. Die folgenden Beispiele zeigen die Verfahren zur Rückgewinnung von Iod aus Abfall.

Tabelle 1: Iodabfallstrom und Rückgewinnungsverfahren

Iodabfallströme	Vorbehandlung	Deiodierung	Nachbehandlung und Iodrückgewinnung	Iodproduktionsprozess
Iodvermittelte chemische Reaktion	Fest-Flüssig-Trennung	Hochtemperaturverbrennung	Mineralisierung Neutralisierung	Ausblausvorgang
Röntgenkontrastmittel	Lösemittelrückgewinnung	Katalytische Zersetzung	Ionenaustausch	Ionenaustauschharzvorgang
Fluorhaltiges Polymer	Konzentration	Mehrfache Zersetzung	Konzentration Ausfällung	
Polarisationsfolie	Trennung von ungebundenem Stoff		Membranfiltration (MF, UF, NF) Destillation Extraktion Elektrodialyse	

Tabelle 2: Abfalliodform und Rückgewinnungsverfahren

Nr.	Iodhaltiger Abfall	Iodform	Methode	Rückgewonnenes Iod
1	Röntgenkontrastmittel	ArI	Mineralisierung, Ionenaustausch	NaI
2	Polarisationsfolie	KI	Nanofiltration Elektrodialyseaustausch	KI
3	Organische Iodide	RI	Verbrennung	NaI
4	Anorganische Iodide	MetI	Filtration, Ionenaustausch	NaI

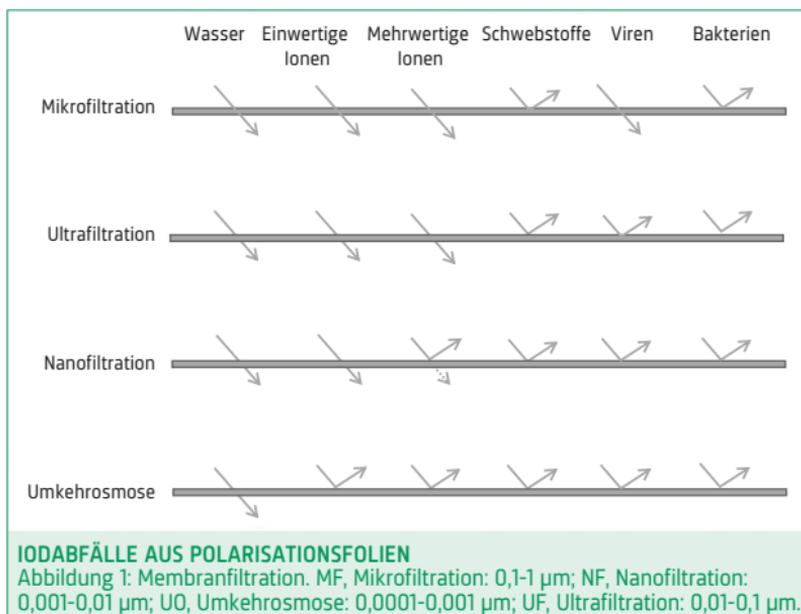
IODABFÄLLE AUS RÖNTGENKONTRASTMITTEL

Die meisten modernen Kontrastmittel, das heißt nicht-ionische Kontrastmittel, sind gewöhnlich 2,4,6-Triiod-1,3-Benzoldicarbonsäure-Derivate [1], charakterisiert durch eine starke Bindung der Iodatome mit dem aromatischen Ring. Die Stärke der Iodbindung wird jedoch auch durch die Struktur der betreffenden Verbindung beeinflusst. Iod muss aus Umweltschutzgründen aus Schmutzwässern und Abfallströmen für die Produktion von 2,4,6-Triiod-1,3-Benzoldicarbonsäure-Derivaten rückgewonnen werden. Die Abfalllösung aus dem Herstellungsverfahren des Röntgenkontrastmittels [1] wird zuerst unter Verwendung von CuSO_4 mineralisiert. Die Lösung wird dann mit NaOH alkalisiert und mehrere Stunden erhitzt. Nach der Mineralisierung wird

die Lösung konzentriert, bis das Lösungsgewicht der Hälfte des Ausgangsgewichts entspricht. Die entstandene Lösung wird mit einer Nanofiltrationsmembran gefiltert (Abb. 1), um die Iodide im Permeat zu erhalten, während das Kupfer im Retentat zurückgehalten wird. Die Rückgewinnung des Iods nach der Mineralisierung erfolgt durch Oxidation von Iodiden zu molekularem Iod entsprechend den bekannten Methoden, die für die Iodproduktion genutzt werden. Das resultierende Retentat wird auf einem chelatbildenden Austauscherharz wie Amberlite IRC748,¹ versickert, um Kupferionen zu entfernen, und wird dann ausgetragen.

IODABFÄLLE AUS POLARISATIONSFOLIEN

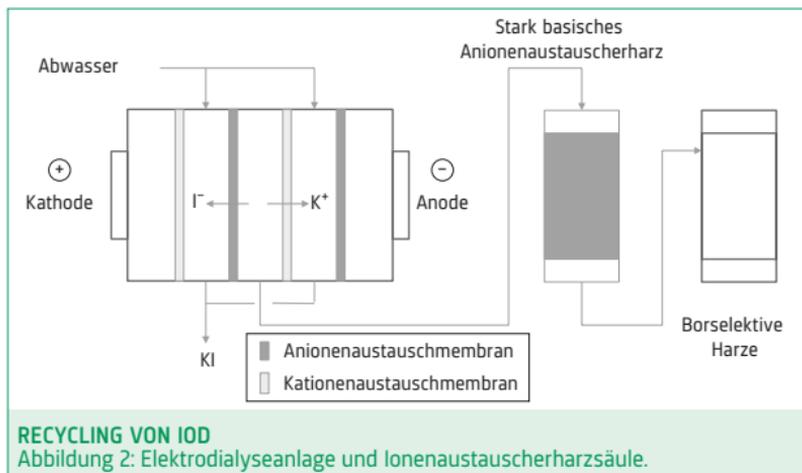
Handelsübliche Polarisationsfolien werden aus Polyvinylalkohol (PVA) gefertigt und werden gewöhnlich durch Vorquellen von PVA-Folien in einer I₂/KI-Lösung mit Borsäure und anschließendem Verstrecken, um ein hohes Maß an monoaxialer Orientierung zu erhalten, hergestellt. Die PVA/I₂-Komplexfolie wird als optische Polarisationsfolie für LCDs hoher Qualität ver-



wendet. Das Abwasser in der Fertigung von Polarisationsfolien enthält Iod, Kaliumiodid und Borsäuren [2]. Das Abwasser wird auf pH7 oder weniger neutralisiert oder angesäuert und durchläuft dann eine Elektrodialyse zur Abscheidung von Iod als Kaliumiodid, um die Gesamtmenge an Iod im Abwasser zu reduzieren. Im Anschluss an die Elektrodialyse wird das Abwasser durch ein stark basisches Anionenaustauscherharz gepumpt, um die Gesamtmenge an Iod im Abfall weiter zu reduzieren. Iod wird danach aus dem Eluent der Elektrodialyse und dem Eluent des Ionenaustauscherharzes rückgewonnen. Die Rückgewinnung des Iods aus dem Eluent der Elektrodialyse und des Ionenaustauscherharzes erfolgt durch Oxidation von Iodiden zu molekularem Iod entsprechend den bekannten Methoden, die für die Iodproduktion genutzt werden (siehe Kapitel 13, Abb. 14.2). 1 AMBERLITE™ IRC748 ist ein chelatbildendes Kationenaustauscherharz vom Iminodisigsäuretyp mit hoher Selektivität für Kalzium, Magnesium, Kupfer (II) und Strontium in Chlor-Alkali-Solen zum Entfernen von Metallen aus Lösungen.

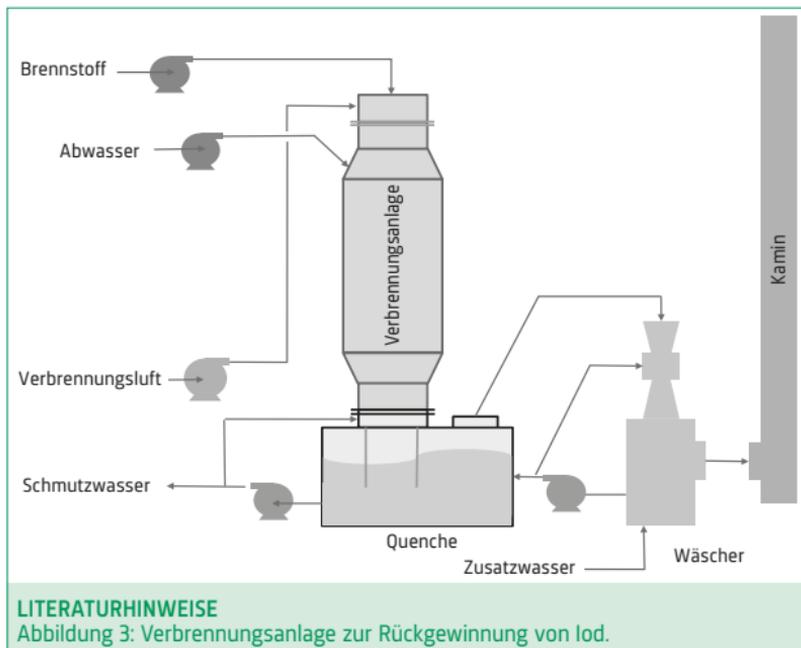
IODABFÄLLE AUS DER INDUSTRIE

Iod und Iodverbindungen finden häufig als Katalysator in der Dehydrierung, Entschützung oder Isomerisierung organischer Stoffe Verwendung. Es ist wohl bekannt, dass Iod bei Aufnahme in das menschliche System



RECYCLING VON IOD

Abbildung 2: Elektrodialyseanlage und Ionenaustauscherharzsäule.



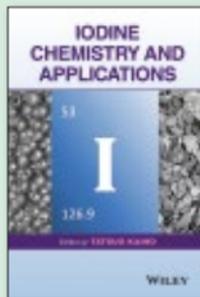
verschiedene Vergiftungserscheinungen hervorrufen kann, und Iodverbindungen, wie Methyljodid und Ethyljodid, die gewöhnlich während verschiedener chemischer Reaktionen unter Anwesenheit von Iod erzeugt werden, sind giftig für den menschlichen Körper.

In chemischen Werken, die Iod als Katalysator für die Reaktion von organischen Stoffen verwenden, bestehen daher Probleme, die der sofortigen Aufmerksamkeit bedürfen. Iod sollte wirtschaftlich rückgewonnen werden. Diese Rückgewinnung aus Anlagenabfällen dient als Abhilfe für und zur Kontrolle von Verschmutzungsproblemen. Ein herkömmliches Verfahren zur Rückgewinnung von Iod aus Abfallstoffen, die Iod oder Iodverbindungen enthalten, besteht aus der Verbrennung des Abfallstoffes in einem Brennraum [3]. Dadurch entsteht ein iodhaltiges Verbrennungsgas. Dieses Verbrennungsgas wird durch eine basische wässrige Lösung aus Natriumthiosulfat gefördert, um das Iod unter Entstehung von Natriumiodid zu reagieren, und molekula-

res Iod aus Iodid rückgewonnen. Dies erfolgt anhand bekannter Methoden, die für die Iodproduktion genutzt werden (siehe Kapitel 13, Abb. 14.3).

ZUSAMMENFASSUNG

Die Nachfrage nach Iod ist in den vergangenen 10 Jahren erheblich gestiegen. Dies ist zum größten Teil auf optisch polarisierenden Folien für LCDs zurückzuführen. Ebenfalls ist der medizinische Bedarf in jüngsten Jahren in aufstrebenden Volkswirtschaften wie China und Indien immer mehr gestiegen. Ein bedeutender Anstieg der Produktion von Iod ist wegen der Bodensenkungen, die mit der Iodgewinnung in Japan einhergehen, jedoch nicht zu erwarten. Um die neue großtechnische Iodproduktion in Chile umzusetzen, muss aufgrund der großen Menge entnommenen Grundwassers eine Pipeline von der Küste bis zur inländischen Wüste, in der Iodmineral zu finden ist, verlegt werden.



Literaturhinweise

- [1] Desantis N, Peretto I, Incandela S, Viscardi CF. Verfahren zur Wiedergewinnung von Kupfer aus iodierter organische Verbindungen enthaltenden wässrigen Lösungen. Deutsches Patent 2000606718. 28. Okt. 2004. Mailand: Bracco Imaging S.p.A.
- [2] Ezawa H, Otani Y. Method for recovering iodine from waste fluid in polarizing film production. JP Patent 2008-013379. 24. Jan. 2008. Tokio: Godo Shigen Sangyo Co. Ltd.
- [3] Shoji S, Hijihira H, Kanbe S. Method of recovering iodine. US-Patent 7736617. 15. Juni 2010. Tokio: Nippon Chemicals Co. Ltd.

Iodine Chemistry and Applications, First Edition.
Herausgeber Tatsuo Kaiho.
© 2015 John Wiley & Sons, Inc.
Veröffentlicht 2015 von John Wiley & Sons, Inc

INVESTITION INS IOD-RECYCLING

Interview mit Florian Grandel über eine neu entwickelte Iod-Recycling-Anlage



Häffner hat im Jahr 2014 ein Distributionszentrum in Marbach am Neckar eröffnet. Teil des Zentrums ist eine im Unternehmen selbst entwickelte Iod-Recycling-Anlage, die Anfang 2017 in Betrieb genommen wurde. Zugelassen ist diese Anlage im aktuellen Zustand für die Verarbeitung von 500 t iodhaltiger Rückstände und Abfälle. Die Branchenzeitung CHEManager befragte Florian Grandel, Verkaufsleiter bei Häffner, zur Technik der Recyclinganlage und zu den wirtschaftlichen Hintergründen.

CHEManager: Herr Grandel, wie ist die Idee entstanden, eine eigene Iod-Recycling-Technologie zu entwickeln und die Anlage zu bauen?

F. Grandel: Uns war seit Langem die Entsorgungsproblematik von diversen iodhaltigen Produktionsrückständen bekannt. Die gängigen Entsorgungswege führten fast immer Richtung Verbrennung. Die Iodfracht ging somit dem Wirtschaftskreislauf verloren. Ein geordnetes Recycling mit gekoppelter Produktion hochwertiger Iodverbindungen war uns in Deutschland sowie auch europaweit unbekannt. Da Iod ein seltenes und wertvolles Element ist, entstand durch Kontakte mit einigen Recyclingexperten die Idee zur Errichtung einer Versuchsanlage für eine Machbarkeitsstudie. Gleichzeitig fand eine Marktsondierung in punkto Qualität und Quantität der potenziellen Produkte statt.

Können Sie kurz erläutern, wie das jetzige Verfahren funktioniert?

F. Grandel: Wir arbeiten zurzeit ausschließlich nasschemisch im wässrigen Medium. Somit können nur Rückstände im Flüssigzustand direkt

verarbeitet werden. Durch verschiedene chemische Reaktionen wird zuerst das elementare Iod gewonnen, das nach der Reinigung chemisch zur verschiedenen Verbindungen veredelt wird. Materialien, die nicht direkt in unsere Prozesse passen, müssen vorpräpariert werden. Hierbei kommen Verfahren wie Destillation, thermische Zersetzung, Ionenaustausch und Mikrofiltration zum Einsatz.

Was passiert mit anfallenden Nebenprodukten bzw. Abfällen?

F. Grandel: Die Nebenprodukte sind völlig unterschiedlich und werden, sofern möglich, in einer eigenen Abwasseranlage behandelt. Abfälle, die wir nicht behandeln können, werden extern entsorgt.

Aus welchen Branchen kommt die Ware, die Sie recyceln?

F. Grandel: Die Hauptlieferanten stammen aus der Pharmaindustrie und dem Bereich der Spezialitätenchemie. Zusätzlich erhalten wir auch Fehlchargen, abgelaufene beziehungsweise verbrauchte Chemikalien und Abfälle aus der metallbearbeitenden Industrie.

Welchen Vorteil haben Ihre Kunden/Lieferanten davon, das Recycling außer Haus zu geben und nicht im eigenen Betrieb durchzuführen?

F. Grandel: Für die chemische Industrie ist das Iod-Recycling am Ort des Entstehens mit einem zu hohen apparativen Aufwand verbunden und meistens unwirtschaftlich, weil die Rückstände nicht kontinuierlich anfallen. Auch die Vorpräparation des Rückstands vor dem Recycling ist sehr speziell.

Wie lange dauert es von der Bereitstellung der Abfälle bis zur Lieferung des recycelten Iodprodukts?

F. Grandel: Das ist sehr stark abhängig von der Konzentration und Zusammensetzung der Eingangsstoffe. Auch die Reinheit des Produktes spielt eine große Rolle für die Verweilzeit innerhalb der Anlage. Eine pauschale Aussage macht hier keinen Sinn. Auf jeden Fall ist es so, dass wir bei der Herstellung eines Produkts mit Pharmaqualität bis zur Konfektionierung sechs Produktionsschritte benötigen, die zum Teil in einem 24-Stunden-Rhythmus erfolgen.

Wer sind die Abnehmer für Ihre iodhaltigen Produkte?

F. Grandel: Zum größten Teil nimmt auch dieselbe Industrie die Produkte ab, die die Rückstände liefert. Aber auch Großhändler, und Hersteller von Katalysatoren oder speziellen Mischungen gehören zu unseren Kunden. Obwohl wir es geplant haben und durchaus in der Lage dazu wären, stellen wir keine Lebensmittel- oder Futtermittelzusatzstoffe her. Die Nachfrage im technischen Bereich ist dafür einfach zu groß.

Wie viele Mitbewerber gibt es auf dem Gebiet? Haben Sie einen Überblick, welche Mengen an Iod weltweit recycelt werden?

F. Grandel: Der Wettbewerb ist nicht groß. Weltweit relevante Primärerzeuger lassen sich an einer Hand abzählen, das Gleiche gilt für das echte stoffliche Recycling in der EU. Der Markt wird durch die Primärerzeuger dominiert, die auch die Abfälle verarbeiten. Daten zur Recyclingquote sind meines Erachtens sehr unsicher, da eine große Menge der recycelten Ware an die Primärerzeuger zurückgeführt wird.

Wie sieht es mit der Auslastung Ihrer Anlage aus? Planen Sie einen weiteren Ausbau der Geschäfte mit iodhaltigen Produkten?

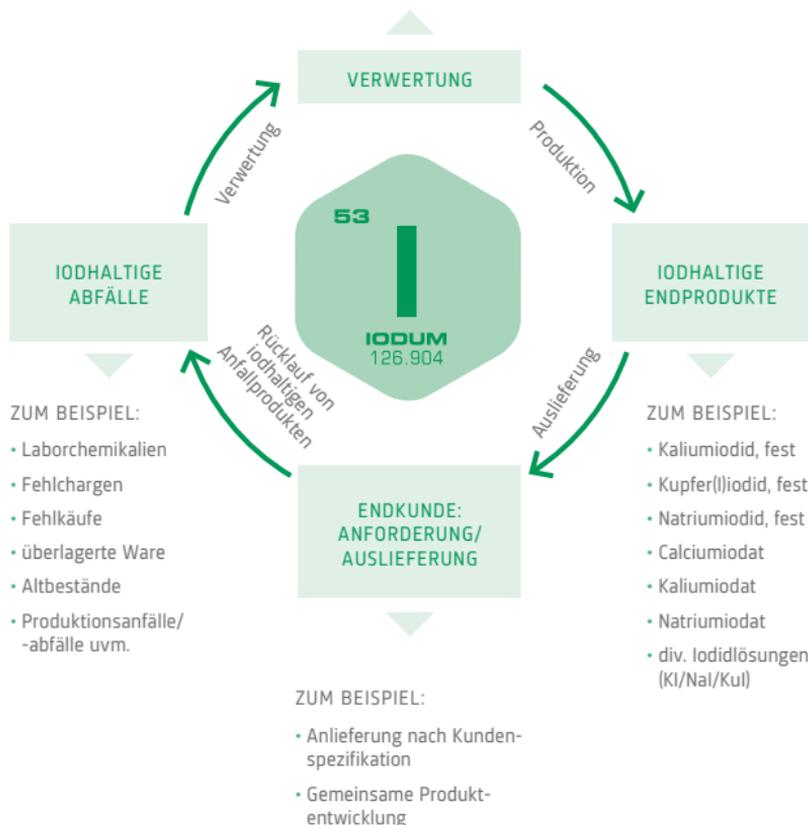
F. Grandel: Die Auslastung ist sehr hoch. Unsere Produktion in 2017 war bereits restlos verkauft. Insofern wäre ein Ausbau sehr erwünscht. Wir sind aktuell an mehreren anderen Iod-Projekten aktiv beteiligt und dies zum Teil sehr erfolgreich. Die größte Problematik liegt jedoch in der Genehmigungssituation in Deutschland: Anlagen für chemische Erzeugnisse – also auch unsere Iod-Recycling-Anlage – müssen nach dem Bundesimmissionsschutzgesetz genehmigt und einer Umweltverträglichkeitsprüfung unterzogen werden. Dahinter verbirgt sich ein teures und langwieriges Genehmigungsverfahren mit Öffentlichkeitsbeteiligung. Leider ist diese Genehmigung unabhängig von der Menge der erzeugten Produkte. Das hat zur Folge, dass die Anforderungen für Kleinanlagen die gleichen sind wie für großchemische Anlagen, in denen die tausendfache Menge oder mehr hergestellt wird. Da von der Antragstellung bis zur Realisierung in der Regel zwei bis drei Jahre vergehen, sind wir momentan an unsere Anlagenbedingungen gebunden. Die Zukunft wird zeigen, welche Projekte noch realisiert werden können.

RECYCLING VON IODHALTIGEN PRODUKTIONSRÜCKSTÄNDEN

Kreislaufschema

REC53 GMBH | HÄFFNER GMBH & CO. KG

- BlmSchG-genehmigte Anlage
- Produktionsanlage für zahlreiche Iodverbindungen
- zertifizierter Entsorgungsfachbetrieb



LIEFERPROGRAMM

IODIDE (DIV. VERBINDUNGEN)

Feststoffe: Kaliumiodid · Kupfer(I)iodid · Natriumiodid · Silberiodid · Methyliodid

Lösungen: Kaliumiodidlösung (diverse Konzentrationen) · Natriumiodidlösung (diverse Konzentrationen) · Silberiodidlösung in Aceton (diverse Konzentrationen; für die Hagelabwehr). Sämtliche Lösungen bieten wir im Kanister, Fass und Container an.

IODATE (DIV. VERBINDUNGEN)

Feststoffe: Calciumiodat · Kaliumiodat · Natriumiodat

Sollten Sie die von Ihnen gewünschte Iodverbindung nicht in unserem Lieferprogramm finden, so zögern Sie nicht uns hierzu anzusprechen.

RECYCLING VON IODHALTIGEN PRODUKTIONS-RÜCKSTÄNDEN

Wir verwerten jegliche Art von iodhaltigen Anfall- und Abfallprodukten: Bei Konzentrationen größer 5% I/kg bieten wir je nach Zusammensetzung eine angemessene Vergütung an. Beispiele: Laborchemikalien, Fehlchargen, überlagerte Ware, allgemeine iodhaltige Chargen.

Dienstleistungen

Produktberatung und Produktentwicklung im Anlagenbau sowie Beratung bzgl. Verwertungsmöglichkeiten.

INFORMATIONEN ODER WEITERE FRAGEN

Vertrauen Sie auf unsere jahrzehntelange Erfahrung im Bereich Recycling und Entsorgung. Bei Rückfragen wenden Sie sich bitte vertrauensvoll an Herrn Florian Grandel:

E: florian.grandel@hugohaeffner.com

T: +49 (0)7141 67-290

W: hugohaeffner.com