



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 07.06.77 (P. 198773)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 15.01.79

Opis patentowy opublikowano: 20.02.1982

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Int. Cl.² C22B 61/00

Twórcy wynalazku: Irena Pająk, Franciszek Grzesiek, Zbigniew Śmieszek, Witold Kowal, Anna Bojanowska, Ewa Lach, Barbara Kwarcinińska, Stanisław Drzymała, Władysław Sołtyszewski, Władysław Wroński

Uprawniony z patentu: Instytut Metali Nieżelaznych, Gliwice (Polska)

Sposób odzyskiwania renu i arsenu z roztworów kwaśnych, zwłaszcza z obiegowego roztworu kwasu siarkowego powstającego w procesie produkcji miedzi

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób odzysku renu i arsenu z roztworów kwaśnych, zwłaszcza z obiegowego roztworu kwasu siarkowego powstającego w procesie produkcji miedzi, w wyniku mokrego oczyszczania gazów konwertorowych, wydzielających się w trakcie świeżenia kamieniem miedziowego.

Ren i arsen to metale towarzyszące miedzi. Przeciętna ich zawartość w złożach jest niska, jednak skala wydobycia rud i hutniczy przerób koncentratów jest tak znaczny, że tworzące się w tym procesie półprodukty i odpady stanowią poważną bazę surowcową renu i arsenu.

Dotychczas przeważnie otrzymywano towarzyszący rudom miedzi ren z pyłów szybowych i narostów piecowych powstających w procesie hutniczej przeróbki rud i koncentratów miedziowych.

Z praktyki przemysłowej wiadomo, że od 50 do 60% renu zawartego we wsadzie pieca szybowego przechodzi do pyłów szybowych, a 40 do 50% gromadzi się w kamieniu miedziowym. W procesie świeżenia kamienia następuje utlenienie renu do siedmiotlenku Re_2O_7 .

Prawie cała ilość renu zawartego w kamieniu miedziowym przechodzi do gazów konwertorowych. Nieznaczna jego część po przejściu przez układ odpylający pozostaje w pyłach konwertorowych, a prawie cała ilość renu zaawrtego w gazach konwertorowych przechodzi do dalszych urządzeń od-

2

pylających, zraszanych roztworem obiegowym, w którym związki renu i arsenu ulegają rozpuszczeniu.

W przypadku, gdy gazy konwertorowe wykorzystywane są do produkcji kwasu siarkowego, stężenie dwutlenku i trójtlenku siarki jest w nich wysokie. Zanieczyszczony roztwór kwasu siarkowego koncentruje się do 60 a nieraz do 70% co odpowiada zawartości około 1000 g H_2SO_4/dm^3 .

Stężenie renu i arsenu w roztworze obiegowym wzrasta w miarę cyrkulacji. Stężenie renu dochodzi do 0,1 a nawet do 0,25 g Re/dm^3 roztworu, a arsenu do 2,0 a nawet do 4,0 g As/dm^3 roztworu.

Znany jest cały szereg metod odzysku renu z roztworów kwasu siarkowego. Nadają się one jednak do roztworów zawierających od 20 do 500 g H_2SO_4/dm^3 .

Z roztworu kwasu siarkowego o zawartości około 20 g H_2SO_4/dm^3 , można odzyskać ren metodą sorpcji na węglach aktywnych. Z roztworów zawierających 100—300 g H_2SO_4/dm^3 można odzyskać ren stosując metodę sorpcji na specjalnie do tego celu syntezowanych wymienniczkach jonowych. Z roztworów zawierających około 500 g H_2SO_4/dm^3 można odzyskać ren metodą ekstrakcji ekstrahentami organicznymi.

Jedyny znany sposób odzysku renu z roztworu kwasu siarkowego o stężeniu ponad 500 g $H_2SO_4/$

/dm³, znany jest z polskiego opisu patentowego nr 53 995. Zgodnie z tym opisem ren utleniony w procesie świeżenia kamienia miedziowego do siedmiotlenku renu, przechodzi wraz z gazami konwertorowymi do wieży płuczącej, a następnie do wieży wypełnionej pierścieniami Raschiga, gdzie jest wymywany przez roztwór obiegowy.

Część roztworu obiegowego odprowadza się okresowo, przy czym ilość odprowadzanego roztworu odpowiada przeważnie przyrostowi tworzącego się kwasu siarkowego i siarkawego, przy jednoczesnym utrzymaniu w nim zawartości renu w ilości do 0,25 g Re/dm³ roztworu. Okresowe usuwanie roztworu obiegowego uzależnione jest także od ilości zawiesiny stałej w roztworze obiegowym. Siedmiotlenek renu może być także wymywany w innych mokrych odpylaczach, a w szczególności przez roztwór obiegowy wieży nawilżającej przed elektrofiltrem.

Odprowadzany z obiegu roztwór poddaje się dekantacji, w której usuwany jest osad złożony z nierozpuszczalnych składników. Oczyszczony z zawiesiny roztwór przedmuchuje się powietrzem w celu usunięcia rozpuszczonego w roztworze dwutlenku siarki, po czym poddaje się roztwór przedmuchaniu siarkowodorem w celu wytrącenia siedmiosiarczku renu i siarczków innych metali.

Otrzymany w wyniku siarkowodorowania osad, po przemyciu wodą, ługuje się roztworem wodorotlenku sodowego lub węgla sodowego w temperaturze od 50 do 70°C. Ilość wodorotlenku sodowego lub węgla sodowego dodaje się w takiej proporcji, aby końcowe pH roztworu wynosiło od 8 do 9. W procesie ługowania do roztworu przechodzą głównie: arsenian sodu, antymonian sodu, tioarsenian sodu, tioantymonian sodu.

Otrzymałą gęstwą poddaje się filtracji, a uzyskany roztwór zawierający arsen może być kierowany do odsiarczania gazu koksowniczego. Pozostałe w osadzie siarczki stanowią koncentrat renowy, który poddaje się utlenieniu w roztworze wodorotlenku sodowego w aparacie beczkiśnieniowym przy pomocy perhydrolu w temperaturze około 80—100°C, bądź w autoklawie tlenem pod ogólnym ciśnieniem 30 atmosfer i przy temperaturze od 150 do 160°C. W czasie utleniania do roztworu przechodzi ren w postaci nadrenianu sodu, molibden w postaci molibdenianu sodu oraz pewna ilość arsenu, antymonu i cyny w postaci związków tlenowych i tiosoli.

Stałą pozostałość w czasie operacji utleniania stanowią związki miedzi i ołowiu w postaci tlenków i wodorotlenków. Następnie z roztworu usuwa się trudnorozpuszczalne związki wapnia przez dodanie do roztworu chlorku wapnia z 50% wagowym nadmiarem. Utworzone siarczany, arseniany, antymoniany i molibdeniany wapnia przechodzą do osadu. Pozostały roztwór oczyszcza się przez dodanie chlorku lub wodorotlenku barowego z 20% wagowym nadmiarem. Dodatek związków baru powoduje prawie całkowite oczyszczenie roztworu, przy czym otrzymany osad przemycany wodą, a roztwór przemycający zawraca się do roztworu podstawowego.

Oczyszczony roztwór zawierający nadrenian sodu NaReO₄ i nadrenian wapnia Ca(ReO₄)₂ zakwasa się kwasem solnym do pH od 0 do 0,8 i nasycy gazowym siarkowodorem powodując wytrącenie technicznego siedmiosiarczku renu. Po czym tak otrzymany siarczek renu rozpuszcza się w stężonym kwasie azotowym lub w perhydrolu w obecności NaOH, odfiltrowuje wydzieloną siarkę i w przypadku stosowania kwasu azotowego, po dodaniu stężonego kwasu solnego odparowuje w temperaturze około 100°C aż do momentu odpędzenia tlenków azotu. Z kolei tak oczyszczony roztwór rozcieńcza się wodą destylowaną i zobojętnia wodorotlenkiem amonowym lub gazowym amoniakiem do osiągnięcia pH = 8 i po odfiltrowaniu osadu oraz zakwaszeniu HCl do pH = 0,6, ponownie wysycy gazowym siarkowodorem lub traktuje nasyconym roztworem wodnym tiosiarczku sodowego na gorąco powodując wytrącenie czystego siedmiosiarczku renu.

Czysty siarczek renu przemycany się 2n kwasem solnym oraz wodą destylowaną, suszy się a następnie redukuje w piecu rurowym strumieniem wodoru w temperaturze od 900 do 950°C uzyskując metaliczny proszek renu.

Niedogodnością wyżej opisanego sposobu jest uciążliwość procesu polegająca na bardzo trudnej filtracji i konieczność przeprowadzania wielu operacji technologicznych, co w konsekwencji musi prowadzić do dużych strat renu oraz konieczności stosowania aparatury z tworzyw odpornych na działanie silnie agresywnych środowisk kwaśnych i alkalicznych. Ponadto wymaga stosowania silnie toksycznego siarkowodoru stwarzającego warunki zagrożenia zdrowia i życia załogi. Nie określa również parametrów odzysku arsenu.

Sposób odzyskiwania renu i arsenu z roztworów kwaśnych, zwłaszcza z obiegowego roztworu kwasu siarkowego powstającego w procesie redukcji miedzi w wyniku mokrego oczyszczania gazów konwertorowych, wydzielających się w trakcie świeżenia kamienia miedziowego po uprzednim uwolnieniu go od zawiesiny i dwutlenku siarki, polegający na tym, że ren i arsen wytrąca się z kwaśnego roztworu za pomocą wodnych roztworów reagentów, a otrzymany koncentrat renowo-arsenowy przemycany się, a następnie poddaje się go procesowi filtracji, suszenia i prażenia w piecu ogrzewanym przeponowo, według wynalazku polega na tym, że koncentrat renowo-arsenowy wytrąca się za pomocą wodnych roztworów rodanku amonowego lub rodanku potasowego, a następnie po wysuszeniu poddaje się go procesowi trójstopniowego prażenia, przy czym z gazów z pierwszego stopnia prażenia wydziela się w kondensatorze elementarną siarkę. Z gazów z drugiego stopnia prażenia wydziela się arseniany sodu, które kieruje się do odrębnego układu w celu odzysku arsenu, natomiast prażonkę z drugiego stopnia prażenia, uwolnioną od arsenu i siarki kieruje się do trzeciego stopnia prażenia, a ren odpędzony z gazami jako siedmiotlenek renu Re₂O₇ odzyskuje się w postaci nadrenianu amonowego.

Do wytrącania koncentratu renowo-arsenowego

ilość wodnych roztworów reagentów dobiera się tak, aby na 1 g renu zawartego w roztworze padało nie mniej niż 200 g rodanku amonowego lub nie mniej niż 225 g rodanku potasowego.

Pierwszy i drugi stopień prażenia wydzielonego koncentratu renowo-arsenowego przeprowadza się w jednym agregacie. Pierwszy stopień prażenia prowadzi się w czasie 3—5 godzin, w atmosferze obojętnej i przy niewielkim podciśnieniu, w temperaturze 400—450°C.

Następnie temperaturę podnosi się i rozpoczyna się drugi stopień prażenia w temperaturze 500—550°C. W czasie drugiego stopnia prażenia do pieca doprowadza się sprężone powietrze, a proces prowadzi się w czasie 3—5 godzin.

Gazy z drugiego stopnia prażenia przepuszcza się przez płuczki wypełnione roztworem wodorotlenku sodowego o stężeniu 150 g NaOH/dm³, a wydzieloną mieszaninę arsenianów sodu wykrystalizowuje się poprzez oziębienie roztworu do temperatury 15—20°C, po czym wydzielone z roztworu kryształy arsenianów sodu miesza się z koksikiem w ilości 15% w stosunku do masy wsadu i umieszcza się w obrotowym piecu destylacyjnym, w którym utrzymuje się temperaturę 900°C i ciśnienie 13,32—19,2 kPa 100—140 mm Hg, a odpędzony z pieca arsen wykrystalizowuje się przez ochłodzenie do temperatury 300—350°C.

Do krystalizacji arsenianów sodu stosuje się roztwór wycofany z obiegu pierwszej płuczki, zawierający nie mniej niż 50 g As/dm³. Roztwór po oddzieleniu wykrystalizowanym arsenianów, uzupełnia się wodorotlenkiem sodu i zawraca do obiegu.

Uwolnioną od siarki i arsenu prażonkę po drugim stopniu prażenia umieszcza się w oddzielnym piecu, w którym przeprowadza się trzeci stopień prażenia. Trzeci stopień prażenia przeprowadza się w czasie 3—5 godzin, przy temperaturze 800—900°C, stosując przedmuchiwanie tlenem. Ren utleniony w tym procesie do siedmiotlenku renu Re₂O₇ kieruje się do płuczek połączonych szeregowo, z których pierwszą wypełnia się 15% roztworem wody amoniakalnej, a ostatnią 10% roztworem wodorotlenku sodu, po czym roztwór z pierwszej płuczki po uzyskaniu w nim zawartości renu nie mniej niż 50 g/dm³ wycofuje się z obiegu i kieruje się go do zagęszczenia i krystalizacji, a wykrystalizowany nadrenian amonowy po wydzieleniu z roztworu rekrystalizuje się po uprzednim rozpuszczeniu go w gorącej wodzie destylowanej, a następnie przemywa się alkoholem etylowym i suszy na powietrzu, natomiast roztwór pokryształacyjny oraz roztwór po rekrystalizacji uzupełnia się wodą amoniakalną i zawraca się do obiegu.

Sposób według wynalazku jest prosty i niezawodny technologicznie oraz umożliwia wydzielenie renu i arsenu w postaci cennych produktów handlowych za pomocą prostych metod w łatwo dostępnych agregatach.

Zastosowanie sposobu według wynalazku do wydzielenia renu i arsenu z obiegowego roztworu kwasu siarkowego, powstającego w procesie pro-

dukcji miedzi, umożliwia pełne zamknięcie obiegu roztworów, co pozwala na uniknięcie toksycznych ścieków i ogranicza do minimum straty cennych składników. Ponadto w procesie powstaje bardzo 5 znikoma ilość odpadów. Są to wypalki z pieca do destylacji arsenu i wypalki po trzecim stopniu prażenia. Przy czym pierwsze z nich mogą być 10 zużyte łącznie z arsenem do produkcji stopów ołowiu-arsenowo-antymonowych, a drugie, zawierające głównie miedź i molibden oraz około 0,01% renu można zawracać do cyklu produkcyjnego miedzi.

Przykład. Do 1 m³ obiegowego, zdekarbowanego (pozbawionego PbSO₄) kwasu siarkowego, 15 zawierającego 1200 g H₂SO₄/dm³, 0,0938 g Re/dm³ i 1,62 g As/dm³, wprowadza się stopniowo przy ciągłym mechanicznym mieszaniu 30 dm³ wodnego roztworu rodanku amonowego zawierającego 700 g 20 NH₄CNS/dm³. Wytrącenie prowadzi się bez podgrzewania gęstwy, lecz wskutek wprowadzenia wodnego roztworu reagentów i egzotermicznego 25 przebiegu reakcji następuje wzrost temperatury o 10 do 15°C. Aby przebieg reakcji nie był zbyt burzliwy, stosuje się szybkość dozowania roztwo- 30 rów nie większą jak 15 dm³/godz.

Po skończonym dozowaniu gęstwę miesza się 35 jeszcze przez 1 godzinę, po czym dodaje się do niej 10 dm³ 0,5% wodnego roztworu rokrysolu (polimer akryloamidu) co 10 krotnie skraca czas dekantacji. Wylęża się mieszadło i pozostawia gęstwą na 2,5 godziny dla dekantacji. Do klarownego roztworu kwasu siarkowego w ilości 0,7 m³, zlewarowanego do przewidzianego na ten cel zbiornika, zawierającego niewielkie ilości produktów 40 rozkładu rodaników, dodaje się 20 dm³ zużytego elektrolitu z elektrolitycznej rafinacji miedzi, roztwór miesza się przez 15 minut i pozostawia do dekantacji. Po dekantacji kwas o zawartości 1000 g 45 H₂SO₄/dm³ nadaje się do produkcji stężonego kwasu siarkowego.

Wytrącony z kwasu koncentrat renowo-arsenowy przemywa się dwukrotnie wodą. Do pierwszego 50 mycia dodaje się 0,70 m³, a do drugiego mycia 0,75 m³ wody. Gęstwę filtruje się i uzyskuje 45 się 36 kg koncentratu renowo-arsenowego, zawierającego 70% wody. W przeliczeniu na masę suchą uzyskuje się 10,8 kg koncentratu renowo-arsenowego zawierającego 0,7% Re, 14,9% As, 39% 55 S, 3,5% C.

Wilgotny koncentrat umieszcza się w obrotowym piecu, ogrzewanym przeponowo i suszy się go w temperaturze 200°C przez 1 godzinę. Następnie podwyższa się temperaturę do 430°C i praży 55 w czasie 5 godzin. Podczas prażenia następuje odpędzenie siarki, którą krystalizuje się w kondensatorze umieszczonym za piecem.

Po prażeniu w podanych warunkach uzyskuje się 3,8 kg siarki elementarnej i 4,8 kg prażonki I 60 zawierającej 1,52 Re i 30% As. Po zakończeniu pierwszego stopnia prażenia, temperaturę w piecu podwyższa się do 500°C i kontynuuje prażenie przez dalszych 5 godzin stosując w tym czasie przedmuchiwanie powietrzem.

Po zakończeniu prażenia uzyskuje się 2 kg pra-

łonki II zawierającej 3,4% Re i 5,2% As. Tlenki odpędzane w czasie prażenia, głównie tlenki arsenu wychwytuje się w układzie składającym się z 3 płuczek o pojemności 25 dm³. Dwie pierwsze płuczki wypełnione są roztworem zawierającym 150 g NaOH/dm³, a ostatnia płuczka wypełniona jest wodą.

W czasie sorpcji tlenków arsenu w roztworze NaOH utrzymuje się w płuczce temperaturę 90°C w celu zabezpieczenia dobrej rozpuszczalności tworzącego się arsenianu sodu.

Stężony roztwór z pierwszej płuczki po osiągnięciu w nim zawartości 50 g As/dm³ wycofuje się z obiegu i oziębia do temperatury otoczenia. Wydziela się w ten sposób 2,5 kg kryształów arsenianu sodu o zawartości 18% As, co stanowi około 40% arsenu zawartego w roztworze alkalicznym. Kryształy arsenianu sodu filtruje się, przemywa, suszy w temperaturze 70°C i kieruje się je do dalszego przerobu, natomiast roztwór wraz z popłuczynami koryguje się przez dodatek NaOH do zawartości 150 g/dm³ i zwraca się go do obiegu w płuczках.

Arsenian sodu w ilości 2,5 kg miesza się z 375 g koksiku i umieszcza się w piecu do destylacji arsenu, w którym w temperaturze 950°C przy ciśnieniu 15,6 kPa 120 mm Hg oddestylowuje się arsen. Oddestylowany arsen wychwytuje się w układzie, składającym się z kondensatora i dwóch płuczek o pojemności 10 dm³ każda, wypełnionych 10% roztworem NaOH.

W kondensatorze w temperaturze około 320°C wydzielają się kryształy metalicznego arsenu o czystości 98%. Otrzymany arsen posiada zanieczyszczenia w postaci ołowiu, antymonu i cyny.

Otrzymany arsen po ponownej destylacji nadaje się do produkcji stopów ołowiu-antymonowo-arsenowych. Po dwóch stopniach prażenia stopień odpędzania siarki i arsenu wynosił odpowiednio 95% i 93%. Straty renu wynoszą około 3%.

Trzeci stopień prażenia prowadzi się w odrębnym piecu obrotowym w temperaturze 850°C stojąc w czasie procesu przedmuchiwaniem tlenem. Czas prażenia wynosi 5 godzin, a stopień odpędzania renu wynosi 99%. Odpędzany w procesie utleniającego prażenia siedmiotlenek renu kieruje się do układu absorpcyjnego, składającego się z trzech płuczek o pojemności 2 dm³ każda. Dwie pierwsze płuczki napełnia się 15% roztworem NH₃H₂O a trzecią 10% roztworem NaOH.

W wyniku trzeciego stopnia prażenia otrzymuje się 1,85 kg prażonki III, zawierającej 0,01% Re i 0,44% As oraz stężony roztwór nadrenianu amonu w płuczce pierwszej. Roztwór z pierwszej płuczki wycofuje się z obiegu i kieruje się go do zagęszczenia i krystalizacji, w wyniku której otrzymuje się 100 g nadrenianu amonu.

Nadrenian amonu rozpuszcza się w cieplej wodzie w celu rekrytalizacji i uzyskuje się 90 g nadrenianu amonu w gatunku — czysty. Ługi pokrytalizacyjne i wody z przemywania nadrenianu koryguje się do zawartości 15% NH₃·H₂O i zwraca do płuczek absorbujących Re₂O₇.

W procesie jednostopniowym uzyskuje się około

65% wydajności renu i około 40% wydajności arsenu.

Znaczne ilości renu i arsenu pozostały w krążących roztworach. W ciągłej produkcji przy zamknięciu obiegu roztworów możliwy będzie wzrost uzysku obu metali.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób odzyskiwania renu i arsenu z roztworów kwaśnych, zwłaszcza z obiegowego roztworu kwasu siarkowego powstającego w procesie produkcji miedzi w wyniku mokrego oczyszczania gazów konwentorowych, wydzielających się w trakcie świeżenia kamienia miedzianego po uprzednim uwolnieniu go od zawiesiny i dwutlenku siarki, polegający na tym, że ren i arsen wytrąca się z kwaśnego roztworu za pomocą wodnych roztworów reagentów, a otrzymany koncentrat renowo-arsenowy przemywa się, a następnie poddaje się go procesowi filtracji, suszenia i prażenia w piecu ogrzewanym przeponowo, **znamienny tym**, że koncentrat renowo-arsenowy wytrąca się za pomocą wodnych roztworów rodanku amonowego lub rodanku potasowego, a następnie po wysuszeniu poddaje się go procesowi trójstopniowego prażenia, przy czym z gazów z pierwszego stopnia prażenia wydziela się w kondensatorze elementarną siarkę, z gazów z drugiego stopnia prażenia wydziela się arsenian sodu, które kieruje się do odrębnego układu w celu odzysku arsenu, natomiast prażonkę z drugiego stopnia prażenia, uwolnioną od arsenu i siarki kieruje się do trzeciego stopnia prażenia, a ren odpędzony z gazami jako siedmiotlenek renu Re₂O₇ odzyskuje się w postaci nadrenianu amonowego.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do wytrącenia koncentratu renowo-arsenowego ilość wodnych roztworów reagentów dobiera się tak, aby na 1g renu zawartego w roztworze przypadło nie mniej niż 200 g rodanku amonowego lub nie mniej niż 225 g rodanku potasowego.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że pierwszy i drugi stopień prażenia przeprowadza się w jednym agregacie.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że pierwszy stopień prażenia prowadzi się w czasie 3—5 godzin, w atmosferze obojętnej i przy niewielkim podciśnieniu, w temperaturze 400—450°C.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w czasie drugiego stopnia prażenia do pieca doprowadza się sprężone powietrze, a proces prowadzi się w temperaturze 500—550°C w czasie 3—5 godzin.

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że gazy z drugiego stopnia prażenia przepuszcza się przez płuczki wypełnione roztworem wodorotlenku sodowego o stężeniu 150 g NaOH/dm³, a wydzieloną mieszaninę arsenianów sodu wykrytalizowuje się poprzez oziębienie roztworu do temperatury 15—20°C, przy czym wydzielone z roztworu kryształy arsenianów sodu miesza się z koksikiem w ilości 15% w stosunku do masy wsadu i umieszcza się w obrotowym piecu destyla-

cyjnym, w którym utrzymuje się temperaturę 950°C i ciśnienie 13,32—19,2 kPa (100—140 mmHg), a odpędzony z pieca arsen wykryształizowuje się przez ochłodzenie do temperatury 300—350°C.

7. Sposób według zastrz. 6, **znamienny tym**, że do krystalizacji arsenianów sodu stosuje się roztwór wycofany z obiegu z pierwszej płuczki, zawierający nie mniej niż 50 g As/dm³.

8. Sposób według zastrz. 7, **znamienny tym**, że roztwór po oddzieleniu wykryształizowanych arsenianów, uzupełnia się wodorotlenkiem sodu i zwraca do obiegu.

9. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że trzeci stopień prażenia przeprowadza się w oddzielnym piecu w czasie 3—5 godzin, przy temperaturze 800—900°C, stosując przedmuchiwanie

tlenem, a ren utleniony w tym procesie do siedmiotlenku Re₂O₇ kieruje się do płuczek połączonych szeregowo, z których pierwszą wypełnia się 15% roztworem wody amoniakalnej, a ostatnią 10% roztworem wodorotlenku sodu, po czym roztwór z pierwszej płuczki po uzyskaniu w nim zawartości renu nie mniej niż 50g/dm³ wycofuje się z obiegu i kieruje się go do zagęszczenia i krystalizacji, a wykryształizowany nadrenian amonowy po wydzieleniu z roztworu rekryształizuje się po uprzednim rozpuszczeniu go w gorącej wodzie destylowanej, a następnie przemywa się alkoholem etylowym i suszy na powietrzu, natomiast roztwór pokryształizacyjny oraz roztwór po rekryształizacji uzupełnia się wodą amoniakalną i zwraca się do obiegu.