



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

215 751

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 25 08 78
(21) (PV 5593-78)
(89) WP 143 361, DD
(32)(31)(33) Právo přednosti od 27 09 77
(WP C 01 G/201 221) DD

(51) Int. Cl.³ C 01 G 47/00

(40) Zveřejněno 30 11 81
(45) Vydáno 01 05 84

(75)
Autor vynálezu

HERING RUDOLF prof.dr., GÜSTROW,
BECKER KARL dr., BAD KÖSEN
NEUBAUER HANS DIETER dr., MERSEBURG (DD)

(54) Způsob získávání rhenia

Vynález se týká způsobu získání rhenia ve formě kyseliny rhenisté a případně dalších kovů z roztoku, obsahujícího rhenium, s různou hodnotou pH použitím aniontoměničových pryskyřic. Po absorpci rhenistanových aniontů, s výhodou na silně bárickém aniontoměniči, následuje eluce rhenistanových aniontů kyselinou halogenovodíkovou. Eluce rhenistanových aniontů se s výhodou provádí při teplotě 70 až 110 °C s použitím 4 až 8 molárního roztoku kyseliny chlorovodíkové.

НАЗВАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Способ получения рениевых соединений из рениевосодержащих растворов.

ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Изобретение относится к способу получения рениевых соединений из кислых, нейтральных и основных рениевосодержащих растворов, в случае надобности, в комбинации с получением других ценных металлов, путем применения основных анионообменных смол.

ХАРАКТЕРИСТИКА ИЗВЕСТНЫХ ТЕХНИЧЕСКИХ РЕШЕНИЙ

Получаемые в различных производственных процессах рениевосодержащие растворы содержат рений, как правило, в качестве перрената. Получение перрената раньше осуществлялось путем осаждения в качестве перрената калия, для чего, однако, вследствие незначительной концентрации был нужен значительный объем подготовительных работ. В настоящее время, почти исключительно, применяют адсорбцию на ионообменных смолах или на активном угле, или экстракцию, или электролиз. Оба последних упомянутых способа, главным образом, применяются для очистки растворов перрената.

Для сорбции перрената патенты US 2 876 065, 2 945 743 и 3 672 874 рекомендуют сильно основные анионообменники. При этом, однако, необходимо удаления ряда других ионов металлов путем дополнительных рабочих процессов. По патенту US 2 876 065, например, кроме перрената адсорбирует также молибдат-VI-ионы, которые сначала надо элиминировать раствором едкой щелочи, прежде, чем можно освободить рениевую кислоту с помощью хлорной кислоты. Кроме дополнительной ступени обработки другим недостатком является тот факт, что рениевую кислоту получают в смеси с избыточной хлорной кислотой и что необходимы другие, частично трудоемкие ступени выделения. Для технического способа далее является невыгодным, что перхлорат почти необратимо

связывается на сильно основных анионообменниках и, таким образом, обменник полностью действует только в первом процессе сорбции или что его можно применять только для одной сорбции перрената.

По патенту US 3 672 874 элюирование перрената осуществляют с 5 до 8 н галогеноводородной кислоты. Недостаток этого метода состоит в том, что концентрация полученного рения с макс. 4 г Re /л очень незначительна, что элюирование проходит медленно и вследствие этого нужны более длительные сроки элюирования, а также большие количества средств элюирования.

По патенту US 163 359 адсорбция перрената из сильно сернокислого раствора также осуществляют на сильно основном анионообменнике и элюирование равным образом проводят посредством хлорной кислоты. Чтобы уменьшить связанные с хлорной кислотой проблемы, в патенте SU 193 724 в качестве средства элюирования предлагают восьмипроцентный раствор гидразинхлорида, посредством чего улучшается регенерируемость анионообменника. Очистка перрената осуществляется в дополнительной рабочей ступени путем экстракции трибутилфосфатом.

Одну возможность, чтобы удалять перренат из промышленных щелочных растворов при pH 7,5 - 9, описывают в патенте SU 196 326. Перренат осаждают метилвиолетом и осадок обрабатывают дальше ионообменником. Таким образом, перренат связывают со слабоосновным анионообменником и метилвиолет с катионообменником. Кроме органического, вследствие относительно узкого предела pH, применения способа, остаются уже описанные недостатки последующей ступени переработки и очистки.

В патенте DD 67 108 предлагают адсорбцию перрената на активном угле или на слабо основных амин-конденсационных смолах. Удаление перрената затем осуществляют с помощью сильного основания, например, раствора едкого калия, причем одновременно регенирируют фильтрующий слой. Находящийся в элюате перренат потом после добавки хлорида калия путем глубокого охлаждения осаждают как перренат калия. Так как этот способ при содержании рения, меньше, чем 100 мг /л, уже не успешно можно применять, нужна предварительная концентрация исходного раствора, которая требует много энергии.

Удаление перрената раствором едкого калия приводит к большому объему элюата, вследствие чего переработка осложняется и требует больших расходов. Другой возможностью в патенте DD 97 226 описывают адсорбцию перрената на ионообменниках, образующих внутрикомплексные соединения, из кислого раствора и последующее элюирование посредством раствора аммиака в качестве перрената аммония, содержащего соль аммониевого основания, или согласно патенту DD 120 761 горячей водой в качестве содержащей минеральную кислоту рениевой кислоты. Этот способ ограничивается, однако, на кислые растворы и мощность адсорбции хлоратных обменников достигает только 10-20% мощности сильно основных анионообменников.

ЦЕЛЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Целью изобретения является разработка способа получения соединений рения из рениевосодержащих растворов любого значения pH путем адсорбции перрената на ионообменниках и элюирование перрената со значительно повышенной с известными до сих пор способами, концентрацией, при одновременном регенерировании смолы, получение перрената путем простых операций осаждения, а также при случае, получение других металлов, в частности молибдена и вольфрама из маточного раствора.

ИЗЛОЖЕНИЕ СУЩНОСТИ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Эта задача, согласно предложенному изобретению, решается способом получения рениевых соединений из кислых, нейтральных и основных рениевосодержащих растворов, в случае необходимости в комбинации с получением других ценных металлов, путем применения основных, предпочтительно сильно основных анионообменных смол, что сорбированный перренат с помощью галогеноводородной кислоты, предпочтительно 4-8 мол. хлороводородной кислоты элюируют из них при более высоких температурах.

Неожиданно оказалось, что галогеноводородные кислоты или их галогенидные ионы при достаточно высокой концентрации не менее 1 молярного, предпочтительно 4-8 молярного раствора и при более высоких температурах, предпочтительно 70-110°C, подобным образом вытесняюще влияют на связанный перренат,

как применяемый в известном способе перхлорат. Так как перхлорат более селективное связан, чем перренат, он уже при незначительных концентрациях имеет вытесняющее влияние на перренат. В противоположность этому ионы галогенида связываются неселективнее, чем перренат, вследствие чего соответствующие галогеноводородные кислоты имеют вытесняющее влияние в достаточной мере только при высоких концентрациях и предпочтительно при высоких температурах, предпочтительно 70-110°C. Предлагаемый, согласно изобретению, способ имеет еще то преимущество, что вместе с элюированием связана регенерация смолы при полной повторной применимости. Из элюата после осаждения перрената в случае надобности можно получить еще другие ценные металлы, в частности молибдат и вольфрам.

Предполагаемый, согласно изобретению, способ таким путем решает все, поставленные задачей, проблемы. Он позволяет сорбцию ионов перрената на основном ионообменнике из растворов любого значения pH и последующее элюирование перрената в качестве ренийевой кислоты из этого обменника при технологически относительно простых условиях. Удаление ренийевой кислоты одновременно связано с регенерацией ионообменника.

ПРИЕМ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ ИЗОБРЕТЕНИЯ

В качестве исходного раствора применяют раствор алюмината натрия с 62 г Al_2O_3 /л и 85 г NaOH/л, содержащий 0,3 г рения на л. В качестве ионообменника применяют сильно основной ионообменник торгового качества. Адсорбцию осуществляют при комнатной температуре со скоростью течения около 5 см/мин. Мощность обмена составляет 91 г рения/л смолы.

Элюирование осуществляют при температуре в слое обмена 85°C, при скорости элюирования 0,5 см/мин. и при применении 6 н соляной кислоты. В четырехкратном количестве элюата, в расчете на объем обмена, содержались 95% рения, концентрация рения составляет около 20 г/л. Нагрузка и элюирование пятикратно повторяют с тем же самым слоем обмена, не изменяя при этом свойств применяемой обменной смолы.

215 751

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

Способ получения соединений рения из кислых, нейтральных и основных рениевосодержащих растворов, в случае надобности, в комбинации с получением других ценных металлов, путем применения основных, предпочтительно сильно основных анионообменных смол и сорбированный перренат элюируют с помощью галогеноводородной кислоты, предпочтительно 4-8 молярной хлороводородной кислоты, отличающейся тем, что элюирование осуществляют при более высоких температурах, предпочтительно 70 -- 110 ° С.

АННОТАЦИЯ

215 751

Предлагаемое изобретение относится к способу получения ренийской кислоты из ренийсодержащих растворов любого pH значения, в случае надобности, в комбинации с получением других ценных металлов, путем применения анионообменных смол. После адсорбции ионов перрената на предварительно сильно основных ионообменных смолах, элюирование перрената проводят с помощью галогеноводородных кислот, предпочтительными видами проведения являются элюирование перрената в пределах температуры 70-110°C и применение 4 - 8 молярного раствора кислоты.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

215 751

Způsob získávání rhenia a případně dalších kovů z kyselých, neutrálních a zásaditých roztoků, obsahujících rhenium, uvedením ve styk uvedených roztoků s bázeickým, s výhodou se silně bázeickým aniontoměničem, na bázi pryskyřice, vyznačený tím, že adsorbovaný rhenistan se eluuje kyselinou halogenovodíkovou, s výhodou 4 až 8 molární kyselinou chlorovodíkovou, při vyšších teplotách, s výhodou při teplotě 70 až 110 °C.

Uznáno vynálezem na základě výsledků expertizy, provedené Úřadem pro vynálezeectví a patentnictví, Berlín, DD.