

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

**Egz. SŁUŻBOWY
OPIS PATENTOWY 67 876**

Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 12n,47/00

Zgłoszono: 16.VII.1969 (P. 134 848)

Pierwszeństwo: _____

MKP C01g 47/00

Opublikowano: 19.VII.1973

UKD

Twórca wynalazku: Irena Pająk

Właściciel patentu: Instytut Metali Nieżelaznych, Gliwice (Polska)

**Sposób otrzymywania metalicznego renu z roztworów
uzyskiwanych w procesie przerobu rud i koncentratów miedzi**

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania metalicznego renu z roztworów uzyskiwanych w procesie przerobu rud i koncentratów miedzi.

W rudach miedzi ren występuje w nieznacznych ilościach rzędu 0,0006% wagowych. W procesach technologicznych przerobu tych rud następuje wzbogacenie w ren niektórych odpadów i półproduktów, takich jak np. pyły szybowe, pyły konwertorowe, wody płuczące z elektrofiltrów i wody obiegowe po zraszaniu gazów piecowych.

Znany dotychczas sposób otrzymywania renu z pyłów według opisu patentowego nr 58060 polega na tym, że pyły poddaje się przetapianiu w piecu wahadłowo-obrotowym. Uzyskane w tym piecu pyły wtórne zawierające do 0,03% wagowych renu poddaje się ługowaniu wodą. Powstałe w wyniku ługowania roztwory zawierają w jednym litrze 15—100 miligramów renu. Roztwory te kieruje się do kolumn jonitowych wypełnionych anionitem zasadowym, po czym ren z tych kolumn wymywa się za pomocą kwasów nieorganicznych np. kwasem siarkowym, azotowym lub solnym. Roztwory uzyskane z wymywania kolumn jonitowych zawierają w jednym litrze do 3 gramów renu. Do roztworów tych dodaje się chlorek potasu, siarczek sodu lub gazowy siarkowodór, skutkiem czego wytrąca się nadrenian potasu lub siarczek renu. Z wód uzyskanych po płukaniu elektrofiltrów i wód obiegowych ze zraszania gazów pie-

2

cowych ren wytrąca się w postaci siarczku renu.

Inny znany sposób otrzymywania renu z roztworów polega na ekstrakcji prostych związków renu np. kwasu nadrenowego lub jego soli za pomocą odczynników organicznych np. pirydyny i następnej reekstrakcji fazy organicznej, w wyniku czego uzyskuje się nadreniany.

Uzyskane znanymi sposobami związki renu poddaje się redukcji i uzyskuje metaliczny proszek renu.

Znane sposoby otrzymywania metalicznego renu są długotrwałe, wieloetapowe i wielostopniowe, zastosowanie siarkowodoru stwarza stan zagrożenia z powodu jego właściwości trujących, a uzyskane związki renu są zanieczyszczone, co wymaga kolejnego oczyszczania. Ren metaliczny uzyskany z nadrenianu potasu jest zanieczyszczony potasem obniżającym właściwości plastyczne renu, co uniemożliwia tym samym jego plastyczną przeróbkę.

Celem wynalazku jest uniknięcie wad i niedogodności stosowania znanych sposobów otrzymywania metalicznego renu z roztworów uzyskiwanych w procesie przerobu rud i koncentratów miedzi i uzyskanie renu metalicznego o wysokiej czystości przy minimalnych stratach zarówno renu jak i użytych odczynników.

W sposobie według wynalazku z roztworów otrzymywanych w procesie przerobu rud i koncentratów miedzi a zwłaszcza z kwaśnych roztworów siarczanowych i chlorkowych, jony renu prze-

prowadza się w tiocyjanianowy kompleks, po czym kompleks ten ekstrahuje się odczynnikami organicznymi np. alkoholem izoamylovym, alkoholem izooktylovym, przy stosunku objętościowym fazy organicznej do fazy wodnej równym 1:4 — 1:5. Następnie uzyskaną fazę organiczną przemywa się wodą przy stosunku objętościowym tej fazy do fazy wodnej jak 2:1, po czym za pomocą perhydrolu rozkłada się kompleks renu zawarty w fazie organicznej, reekstrahuje wodą amoniakalną i drogą krystalizacji otrzymuje nadrenian amonu. Następnie w znany sposób nadrenian amonu redukuje się do metalicznego proszku renu.

Otrzymywanie metalicznego renu sposobem według wynalazku jest proste i posiada zamknięty cykl, co zmniejsza do minimum straty renu, kwasu i odczynnika organicznego. Ren metaliczny uzyskany tym sposobem posiada wysoką czystość i jest łatwo przerabiany plastycznie.

Do kwaśnych roztworów wodnych otrzymywanych w procesie przerobu rud i koncentratów miedzi zawierających w jednym litrze 0,1—5 gramów renu dodaje się rozpuszczony w wodzie rodanek amonu, rodanek potasu lub rodanek sodu w takich ilościach, aby stosunek wagowy renu zawartego w roztworze do rodanku wynosił 1:2,5, dodaje się również rozpuszczony w kwasie solnym chlorek cynawy w takiej ilości, aby stosunek wagowy renu zawartego w roztworze do chlorku cynawego wynosił 1:1,5. Potas z rodanku potasu nie wywiera ujemnego wpływu na właściwości renu, gdyż podczas całego procesu pozostaje w roztworze, nie wchodząc w skład końcowego produktu. W wyniku reakcji powstaje tiocyjanianowy kompleks renu o zabarwieniu czerwonym.

Tiocyjanianowy kompleks renu można również otrzymać bez dodawania chlorku cynawego z tym, że do roztworu zawierającego ren wprowadza się rodanek amonu, rodanek potasu lub rodanek sodu w takiej ilości, aby ich stężenie w roztworze wynosiło co najmniej 25 gramów na litr. Roztwór pozostawia się na 24 godziny i w tym czasie ren wiąże się w kompleks tiocyjanianowy.

Uzyskany zarówno przy użyciu chlorku cynawego jak i bez niego kompleks tiocyjanianowy renu w roztworze w którym jest on rozpuszczony poddaje się ekstrakcji odczynnikami organicznymi np. alkoholem izoamylovym w takiej ilości, aby stosunek objętościowy fazy organicznej do fazy wodnej wynosił 1:4 — 1:5. Obie fazy miesza się przez 10 minut a następnie mieszaninę pozostawia do odstania, po czym wolną od renu fazę wodną zawraca się do obiegu np. przemywania gazów piecowych, kolumn jonitowych itp. Do fazy organicznej przechodzi 98—100% wagowych renu, dzięki czemu jego zawartość w jednym litrze tej fazy wynosi 0,4—20 gramów. Najkorzystniej ekstrakcja przebiega w środowisku 2—6 normalnego kwasu solnego. Następnie fazę organiczną przemywa się wodą, zachowując objętościowy stosunek alkoholu do wody jak 2:1, przy ciągłym mieszaniu przez 10 minut. Fazę tę poddaje się dwustadialnej reekstrakcji za pomocą perhydrolu i wody amoniakalnej w zamkniętych reaktorach dla uniknięcia strat parowania odczynnika organicznego. Re-

ekstrakcję tę prowadzi się w temperaturze 50—70°C. W pierwszym stadium do fazy organicznej dodaje się porcjami perhydrol w takiej łącznej ilości, aby stosunek objętościowy alkoholu do perhydrolu wynosił 5:1. W drugim stadium reekstrakcji do fazy organicznej dodaje się 20% wodę amoniakalną w takiej ilości, aby stosunek objętościowy fazy organicznej do wody amoniakalnej wynosił 6:1. Do fazy wodnej po przeprowadzeniu obu stadiów reekstrakcji przechodzi około 90% wagowych renu, zatem w celu odzyskania reszty, do fazy organicznej pozostałej z drugiego stadium dodaje się 20% wodę amoniakalną w ilości zapewniającej objętościowy stosunek fazy organicznej do wody amoniakalnej jak 6:1. O ile zawartość renu w jednym litrze uzyskanej stąd fazy wodnej przekracza 2 gramy, fazę tę łączy się z fazą wodną z drugiego stadium reekstrakcji i poddaje dalszej, wspólnej przeróbce, a w przeciwnym przypadku kieruje się ją ponownie do reekstrakcji świeżej porcji alkoholu. Jeżeli ekstrakcję przeprowadza się bez użycia chlorku cynawego, należy w czasie reekstrakcji dodawać równocześnie perhydrol i wodę amoniakalną w ilościach uprzednio podanych, w przeciwnym razie proces reekstrakcji przebiegać będzie powoli i wydzieli się elementarna siarka. Pozostałą po reekstrakcji fazę organiczną przemywa się wodą i kieruje do ekstrakcji świeżej porcji kwaśnego roztworu zawierającego ren. Fazę wodną pochodzącą z drugiego stadium reekstrakcji oraz fazę wodną z dodatkowej reekstrakcji wodą amoniakalną zawierającą teraz łącznie w jednym litrze 2—50 gramów renu wygrzewa się w temperaturze 90—100°C w czasie około 10 minut i na gorąco odsąca wodorotlenek cyny stanowiący szlam odpadowy. Pozostały roztwór zagęszcza się w temperaturze 80°C tak długo aż na jego powierzchni ukażą się pierwsze kryształy nadrenianu amonu. Następnie roztwór ten pozostawia się na 24 godziny celem wykrystalizowania całej ilości nadrenianu amonu. Ługi pokryształizacyjne zawierające w jednym litrze około 200 gramów chlorku amonu oraz 2—3 gramów renu poddaje się ekstrakcji analogicznie jak w przypadku ekstrakcji opisanej uprzednio a fazę wodną odprowadza się do ścieków.

Uzyskane kryształy nadrenianu amonu przepłukuje się zimną wodą destylowaną i suszy je w temperaturze 60—70°C. Metaliczny ren otrzymuje się z tych kryształów znanymi sposobami redukcji.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania metalicznego renu z roztworów uzyskiwanych w procesie przerobu rud i koncentratów miedzi a zwłaszcza kwaśnych roztworów siarczanowych i chlorkowych zawierających w jednym litrze 0,1—5 gramów renu **znamienny tym**, że obecne w roztworze jony renu przeprowadza się w tiocyjanianowy kompleks renu przez wprowadzenie do tego roztworu rodanku amonu, rodanku potasu lub rodanku sodu, zachowując stosunek wagowy renu zawartego w roztworze do rodanku równy 1:2,5, oraz chlorku cynawego, zachowując stosunek wagowy renu do

chlorku cynawego równy 1:1,5 lub do roztworu wprowadza się wyłącznie rodanek amonu, rodanek potasu lub rodanek sodu, w ilości co najmniej 25 gramów na litr roztworu, po czym roztwór ten pozostawia się na 24 godziny i następnie tiocyjanianowy kompleks renu ekstrahuje się alkoholem izoamylowym, zachowując objętościowy stosunek fazy organicznej do fazy wodnej 1:4 — 1:5, w czasie 10 minut, po czym po rozdzieleniu faz, związek kompleksowy renu utworzony w obecności chlorku cynawego zawarty w fazie organicznej rozkłada się perhydrolem w temperaturze 50—60°C, zachowując stosunek objętościowy alkoholu do perhydrołu jak 5:1 a następnie poddaje działaniu wody amoniakalnej, zachowując stosunek objętościowy alkoholu do wody amoniakalnej jak 6:1, lub związek kompleksowy renu obecny w fazie organicznej i utworzony bez udziału chlorku cynawego traktuje się równocześnie perhydrolem

i wodą amoniakalną przy zachowaniu takich samych stosunków objętościowych jak podano wyżej, po czym po rozdzieleniu faz, z fazy wodnej po uprzednim wytrąceniu i odsączeniu wodorotlenku cyny wydziela się nadrenian amonu, po czym sól tę w znany sposób redukuje się do renu metalicznego.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że po ekstrakcji kompleksu tiocyjanianowego renu za pomocą alkoholu izoamylowego i po oddzieleniu fazy wodnej od fazy organicznej, fazę wodną zawraca się do obiegu produkcyjnego.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2 **znamienny tym**, że po rozkładzie kompleksu tiocyjanianowego renu za pomocą perhydrołu i po oddzieleniu fazy wodnej od fazy organicznej, fazę organiczną przemycwa się wodą amoniakalną i zawraca do ekstrakcji świeżej porcji kwaśnego roztworu zawierającego ren.