

URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

Eg. SŁUŻBOWY
68 950Patent dodatkowy
do patentu

Kl. 12n, 47/00

Zgłoszono: 12.VIII.1967 (P 122 166)

Pierwszeństwo: 16.VIII.1966 Niemiecka
Republika
Demokratyczna

MKP C01g 47/00

Opublikowano: 10.XI.1973

UKD

Współtwórcy wynalazku: Siegfried Ziegenbalg, Siegfried Gerisch
Właściciel patentu: Forschungsinstitut für NE-Metalle, Freiberg
(Niemiecka Republika Demokratyczna)

Sposób otrzymywania nadrenianu amonowego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania nadrenianu amonowego z wodnych roztworów, które powstają przy wyługowywaniu rud, koncentratów rud, pyłów lotnych i innych produktów pośrednich, otrzymywanych w procesach metalurgicznych. Roztwory takie obok niewielkich ilości renu zawierają z reguły duże stężenia metalicznych i niemetalicznych zanieczyszczeń, które przy otrzymywaniu renu na skalę techniczną należy selektywnie oddzielić, aby umożliwić otrzymywanie czystych związków renu lub renu metalicznego z wysoką wydajnością, nawet gdy zawartość renu w surowcu jest stosunkowo niewielka.

Znane są sposoby otrzymywania renu z wodnych roztworów przez ekstrakcję za pomocą fosforanu trójbutylowego i nierozpuszczalnych w wodzie alkoholi, np. alkoholu izoamylowego. Wadą tych sposobów jest niedostateczna selektywność stosowanych środków ekstrakcyjnych oraz wysokie stężenie kwasu w fazie wodnej ($6\text{ n H}_2\text{SO}_4$), konieczne przy ekstrahowaniu alkoholem izoamylowym.

Znana jest także metoda polegająca na ekstrahowaniu renu za pomocą czystych trzeciorzędowych amin alifatycznych, np. trójizooktyloaminy rozpuszczonej w czterochlorowku węgla i powtórnej ekstrakcji związków renu z fazy wodnej, np. w postaci nadrenianu amonowego. Sposób ten nie nadaje się jednak do stosowania na skalę przemysłową, ponieważ stosowane czyste aminy są zbyt kosztowne.

Sposób według wynalazku nie ma tych wad i umożliwia ekonomiczne odzyskiwanie renu na drodze mokrej również i z dużych ilości cieczy o małej zawartości renu.

W sposobie według wynalazku kwaśny roztwór zawierający związki renu, o $\text{pH} = 1-5$, poddaje się procesowi pierw-

2

szej ekstrakcji za pomocą mieszaniny drugorzędowych amin alifatycznych o 10-12 atomach węgla, rozpuszczonej w obojętnym rozpuszczalniku organicznym. Jako rozpuszczalnik korzystnie stosuje się wyższe ketony, takie jak keton dwuizopropylowy lub dwuizobutyłowy, ale można też stosować benzynę o temperaturze wrzenia $150-200^\circ\text{C}$, węglowodory aromatyczne, takie jak benzen lub toluen, a także etery, takie jak eter dwuizopropylowy lub dwuizobutyłowy. W celu zwiększenia rozpuszczalności związków renu, do mieszaniny dodaje się 10-40% wagowych alifatycznego alkoholu lub mieszaniny alifatycznych alkoholi o 6-10 atomach węgla. Po zakończonej ekstrakcji oddziela się fazę wodną i organiczny wyciąg oczyszcza od zanieczyszczeń rozpuszczonych podczas procesu ekstrakcji.

W tym celu wyciąg przemycia się $0,01-0,02\text{ n}$ roztworem wodnym wodorotlenku amonowego, którego wartość pH po płukaniu wynosi 5-6. Przemity wyciąg organiczny poddaje się drugiemu procesowi ekstrakcji, prowadzonemu w znany sposób za pomocą wodnego roztworu amoniaku o stężeniu amoniaku wyższym niż w roztworze 1-normalnym. Podczas drugiej ekstrakcji związki renu zawarte w roztworze organicznym przechodzą ilościowo do fazy wodnej w postaci nadrenianu amonowego. Przez odparowanie tego roztworu otrzymuje się roztwór stężony, z którego krystalizuje się nadrenian amonowy. Surowy produkt można oczyścić przez ponowną krystalizację, przy czym ługi macierzyste zwraca się do procesu ekstrakcji, co umożliwia zmniejszenie strat renu.

Sposób według wynalazku umożliwia otrzymywanie nadrenianu amonowego o wysokiej czystości, przy czym jako

produkty wyjściowe można stosować roztwory zawierające jony SO_4^{2-} , Cl^- i NO_3^- . Dzięki odpowiedniemu doborowi proporcji fazy wodnej do fazy organicznej, w obydwu stopniach ekstrakcji następuje wzbogacanie renu. Można np. prowadzić pierwszą ekstrakcję przy stosunku fazy organicznej do fazy wodnej wynoszącym 1 : 10, a ponowną ekstrakcję przy stosunku odwrotnym, to jest 10 : 1, uzyskując stężenie związków renu w roztworze otrzymanym po powtórnej ekstrakcji około 100 razy wyższe od stężenia renu w wyjściowym roztworze wodnym, przy czym objętość wyciągu po drugim procesie ekstrakcji wynosi tylko 1% objętości wyjściowego roztworu wodnego.

Proces według wynalazku prowadzony sposobem ciągłym obejmuje następujące stopnie: ekstrakcja, przemycanie fazy ekstrakcyjnej, ponowna ekstrakcja i zagęszczanie ponownego ekstraktu. Procesy wymiany między ciekłymi fazami prowadzi się korzystnie w przeciuprądzie, w urządzeniach takich jak kolumny ekstrakcyjne z mieszałkami, pulsacyjne kolumny ekstrakcyjne, kolumny z wypełniaczami i wielostopniowe urządzenia mieszająco-rozdziające.

P r z y k ł a d. Jako surowiec stosuje się wodny roztwór o składzie podanym w tablicy 1, otrzymany w procesie hutniczym po przeróbce lotnych pyłów zawierających ołów i cynk.

Tablica 1

Składnik	Stężenie g/litr
cynk	8–12
kadm	1–2
ołów	< 0,005
tal	0,05–0,15
arsen	0,02–0,05
ren	0,03–0,08
żelazo	< 0,01
molibden	< 0,001
siarka siarczanowa	4–6
fluorek	0,2–0,4
chlorek	8–12
bromek	< 0,03
jodek	0,01–0,02

Obojętny roztwór zakwasza się kwasem siarkowym do wartości pH 3 i w kolumnie z mieszałką tarczową ekstrahuje fazą organiczną o następującym składzie w procentach wagowych:

1% mieszaniny drugorzędowych amin alifatycznych o 10–12 atomach węgla,
30% mieszaniny alkoholi o 6–9 atomach węgla
69% benzyny o temperaturze wrzenia 150–200°C,
przy czym stosunek objętościowy fazy organicznej do fazy wodnej wynosi 1 : 10.

Prowadząc ekstrakcję systemem ciągłym uzyskuje się ilościowe oddzielenie renu z wodnego roztworu. Skład otrzymanego wyciągu organicznego podano w tablicy 2. Wyciąg ten przemycany w kolumnie z mieszałką tarczową w sposób ciągły za pomocą wodnego roztworu zawierającego niewielkie stężenie amoniaku, przy czym stosunek objętości wyciągu organicznego do roztworu przemycającego wynosi 2 : 1. W rubryce 3 tablicy 2 podano w procentach wagowych ilości składników, które zostają usunięte podczas jednego procesu przemycania.

Tablica 2

Składnik	Stężenie mg/litr przed przemycaniem	Wymyta zawartość (%)
ren	770	—
arsen	55	50
kadm	48	98
cynk	33	95
tal	3	35
ołów	5	98
żelazo	5	95
siarka siarczanowa	20	70
fluorek	111	45
chlorek	385	80
bromek	125	95
jodek	44	—

Roztwór otrzymany po przemyciu ekstrahuje się za pomocą 4 n wodnego roztworu amoniaku przy proporcji fazy organicznej do fazy wodnej 10 : 1, uzyskując dalsze 10-krotne zwiększenie zawartości renu. Wyciąg amoniakalny o stężeniu renu 7,7 g/litr zagęszcza się i przez krystalizację otrzymuje surowy nadrenian amonowy. Po przekrystalizowaniu surowego produktu otrzymuje się czysty nadrenian amonowy, w którym rodzaj i ilość zanieczyszczeń podano w tablicy 3.

Tablica 3

Składnik	Zawartość w częściach/milion
tal	39
żelazo	7,1
cynk	1,3
kadm	< 0,1
miedź	< 0,3
ołów	< 0,1
arsen + fosfor	< 0,1
siarka	200
Proces pierwszej ekstrakcji, oczyszczania i drugiej ekstrakcji prowadzi się w temperaturze 15–20°C.	

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania nadrenianu amonowego przez ekstrakcję kwaśnych roztworów zawierających związki renu za pomocą nierozpuszczalnych w wodzie amin, rozpuszczonych w organicznych rozpuszczalnikach, przemycie fazy organicznej, zawierającej związki renu, rozcieńczonym roztworem amoniaku i następnie ekstrakcję tych związków za pomocą wodnego roztworu amoniaku o stężeniu większym od 1 normalnego i krystalizację nadrenianu amonowego, znamienny tym, że roztwór zawierający związki renu i wykazujący wartość pH = 1–5 poddaje się procesowi pierwszej ekstrakcji za pomocą mieszaniny drugorzędowych amin alifatycznych o 10–12 atomach węgla, rozpuszczonej w obojętnym rozpuszczalniku organicznym, korzystnie w wyższym ketonie i zawierającej dodatek 10–40% wagowych alifatycznego alkoholu lub mieszaniny alifatycznych alkoholi o 6–10 atomach węgla i otrzymany wyciąg organiczny, przed poddaniem go drugiemu procesowi ekstrakcji, oczyszcza się przez przemycanie 0,01–0,02 n roztworem wodorotlenku amonowego.

2. Sposób według zastr. 1, znamienny tym, że proces pierwszej ekstrakcji, przemycanie wyciągu organicznego i ponowną ekstrakcję prowadzi się w przeciuprądzie systemem ciągłym.