

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 246329 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **444211**

(22) Data zgłoszenia: **2023.03.23**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2024.09.30 BUP 40/2024**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2025.01.07 WUP 01/2025**

(51) MKP:

C01G 53/00 (2006.01)

C01G 47/00 (2006.01)

- (73) Uprawniony z patentu:
**SIEĆ BADAWCZA ŁUKASIEWICZ – INSTYTUT
METALI NIEŻELAZNYCH, Gliwice, PL**
- (72) Twórca(-y) wynalazku:
**KATARZYNA LESZCZYŃSKA-SEJDA,
Zabrze, PL
JULITA SZTANDERA, Zabrze, PL
GRZEGORZ BENKE, Gliwice, PL
MICHAŁ OCHMAŃSKI, Gliwice, PL
DOROTA KOPYTO, Gliwice, PL
MATEUSZ CISZEWSKI, Katowice, PL
SZYMON ORDA, Pyskowice, PL**
- (74) Pełnomocnik:
rzecz. pat. Justyna Duda, Gliwice, PL

(54) Tytuł:

Sposób wytwarzania wysokiej czystości bezwodnego renianu(VII) niklu(II) z półproduktów pochodzących z przemysłu miedziowego

PL 246329 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania wysokiej czystości bezwodnego renianu(VII) niklu(II) przy użyciu półproduktów pochodzących z przemysłu miedziowego, gdzie źródłem niklu jest tlenek niklu(II), wytworzony poprzez prażenie stałego, siarczanowego półproduktu niklowego, zawierającego: >16% Ni, – w postaci $\text{NiSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, z dodatkiem lub nie: NiO_2 , NiO , NiS_2 i/lub Ni_3S_4 oraz do 5% zanieczyszczeń metalicznych. Natomiast źródłem renu jest kwas renowy(VII), pochodzący np. z przerobu ścieków kwaśnych z przemysłu Cu, znanymi sposobami. Tak wytworzony renian(VII) niklu(II) stosowany jest zwłaszcza do otrzymywania proszków stopowych zawierających ren i nikiel, jak również do wytwarzania katalizatorów oraz stanowi dogodne źródło renu i niklu do innych zastosowań np. elektrowydzielania stopów lub powłok.

W literaturze znajdują się informacje w postaci patentów, publikacji i innych doniesień dotyczących wytwarzania i zastosowania przedmiotu niniejszego rozwiązania.

Pierwsze doniesienia, dotyczące otrzymywania renianu(VII) niklu(II) w reakcji kwasu renowego(VII) z węglanem lub wodorotlenkiem niklu(H), pochodzą z lat trzydziestych XX wieku. Zostały opisane przez dwie grupy naukowców, tj.: P. Robinsona i A. Rudge w 1931 r. oraz E. Wilke-Dorfurt i T. Gunzert w 1933 r. w Z. Anorg. Allg. Chem.

Właściwości fizykochemiczne i krystalograficzne renianu(VII) niklu(II) badano także w latach pięćdziesiątych XX wieku. W 1996 r., T. Torardi i jego zespół, określili stabilność termiczną tego związku oraz skład produktów jego rozkładu, strukturę krystalograficzną i temperaturę Curie. I tak, o właściwościach renianu(VII) niklu(II) wiadomo, że posiada strukturę ortoromboedryczną w czterowodnej postaci, a po wysuszeniu w temperaturze 160°C , można uzyskać jego formę bezwodną (silnie higroskopijną), krystalizującą w sieć trygonalną. Z literatury wiadomo, że renian(VII) niklu(II) występuje również w postaci dwuwodnej. W przypadku $\text{Ni}(\text{ReO}_4)_2$ znane są jego właściwości ferromagnetyczne i temperatura Curie wynosząca 12,5K.

W 1949 r. W. Smith i G. Maxwell w artykule w J. Am Chem. Soc. przedstawili szczegółowe informacje dotyczące renianu(VII) niklu(II) wskazując, że związek ten można otrzymywać poprzez neutralizację kwasu renowego(VII) węglanem lub wodorotlenkiem niklu(II), a otrzymany w ten sposób $\text{Ni}(\text{ReO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ należy suszyć, w temperaturze 105°C , dla uzyskania jego bezwodnej formy. Metoda ta jest wystarczająca do otrzymywania soli potrzebnej do prowadzonych badań, nie nadaje się jednak do produkcji w większej skali, ponieważ nie rozwiązuje problemu zagospodarowania odpadów, a także stanowi sposób wytwarzania przy użyciu handlowych substratów renu i niklu.

Natomiast 1950 r. w pracy N. C. Bowen opisał proces redukcji renianu(VII) niklu(II), prowadzony w 300°C , w atmosferze tlenu, dla otrzymania kwasu renowego(VII) z uwalnianych oparów.

W patencie GB1319191A przyznanym w 1973 r. istnieją informacje o możliwości wytworzenia przy użyciu renianu(VII) niklu(II) katalizatora stosowanego w reformingu u parowym węglowodorów.

W literaturze są również doniesienia na temat możliwości zastosowania renianu(VII) niklu(II) – jako katalizatora, na przykład do otrzymywania γ -butyrolactonu. I tak, w amerykańskim patencie Nr 4,968,818 ujawniono, że proces syntezy γ -butyrolactonu prowadzi się z zastosowaniem bezwodnika maleinowego lub bursztynowego, przy użyciu $\text{Ni}(\text{ReO}_4)_2$ naniesionego na żel krzemionkowy.

W 1975 r. D. Shultze, na podstawie analizy krzywych DTA, przedstawił, że w trakcie stapiania następuje rozkład renianu(VII) niklu(II).

W 1978 r. rosyjscy naukowcy, L. L. Zajtseva, A. V. Velichko, V. A. Zotov w Russ. J. Inorg. Chem., opisali otrzymywanie czterowodnego i bezwodnego renianu(VII) niklu(II), w wyniku reakcji węglanu niklu(II) z kwasem renowym(VII), z zastosowaniem analizy termicznej, jako metody odwadniania.

W 1990 r. w Zh. Neorg. Khim opublikowano wyniki badań rentgenografii strukturalnej wskazujące parametry sieciowe renianu(VII) niklu(II). Uznano tam, że renian(VII) niklu(II) charakteryzuje się budową heksagonalną, o strukturze typu $\text{Zr}(\text{MoO}_4)_2$ i jest zarazem izostrukturny z $\text{Mg}(\text{ReO}_4)_2$.

W polskim patencie PL 209878, autorstwa K. Leszczyńskiej-Sejdy i zespołu, został opisany sposób przemysłowej produkcji bezwodnego renianu(VII) niklu(II), według którego $\text{Ni}(\text{ReO}_4)_2$ można otrzymywać w reakcji kwasu renowego(VII), zawierającego $15\text{--}500\text{ g/dm}^3$ Re, z handlowymi związkami niklu, użytymi z dużym nadmiarem stechiometrycznym, takimi jak: NiO , $\text{Ni}(\text{OH})_2$ i $\text{Ni}(\text{CO}_3)_2$. Uzyskany w ten sposób roztwór, o pH minimum 5 (zgodnie z patentem) kieruje się do odparowywania do sucha, w celu wydzielenia uwodnionej formy renianu(VII) niklu(II), przy zachowaniu temperatury $80\text{--}100^\circ\text{C}$ i zmniejszonego ciśnienia $0,03\text{--}0,05\text{ MPa}$. Uwodnioną formę renianu(VI) niklu(II) kieruje się do suszenia w zakresie temperatury wynoszącym $100\text{--}160^\circ\text{C}$. Opisana metoda charakteryzuje się zagospodarowaniem

wszystkich roztworów odpadowych oraz odpadów stałych i pozwala na otrzymywanie bezwodnego renianu(VII) niklu(II), zawierającego minimum 10,5% Ni i 66,5% Re, praktycznie bez strat niklu i renu. W tym przypadku źródłem niklu są handlowe związki.

W kolejnym polskim patencie PL 211592 ujawniono sposób wytwarzania proszku stopowego Ni-Re, z wykorzystaniem renianu(VII) niklu(II), w odmianach $\text{Ni}(\text{ReO}_4)_2$, $\text{Ni}(\text{ReO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i/lub $\text{Ni}(\text{ReO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Przeznaczenie renianu(VII) niklu(II) do produkcji proszków stopowych, znajdujących swoje zastosowanie w przemyśle lotniczym i zbrojeniowym, czy w katalizie – stwarza konieczność otrzymywania $\text{Ni}(\text{ReO}_4)_2$ wysokiej czystości, o zawartości zanieczyszczeń ograniczonej przeznaczeniem związku.

W innym, polskim patencie PL 223066, autorstwa K. Leszczyńskiej-Sejdy i zespołu, opisano sposób produkcji bezwodnego renianu(VII) niklu(II), z zastosowaniem wymiany jonowej. Zgodnie z opisem jony niklu(II) pochodzące z soli niklu(II) (siarczanowych i azotanowych) sorbuje się z zastosowaniem silnie kwaśnej żywicy i kolejno eluuje się kwasem renowym(VII), o stężeniu 400–900 g/dm³ Re. Metoda ta umożliwia otrzymywanie produktu o zawartości 10,5% Ni i 66,6% Re i jest jednak czasochłonna i wieloetapowa; tutaj również źródłem niklu są handlowe sole.

W publikacji, w *Materials* z roku 2017 r. (doi: 10.3390/ma10040448), autorstwa K. Leszczyńskiej-Sejdy, G. Benke, D. Kopyto, T. Majewskiego, M. Drzazgi, przedstawiono metodę produkcji bezwodnego renianu(VII) niklu(II) o wysokiej czystości. Według opisu jony niklu(II), pochodzące z roztworów powstałych z rozpuszczania handlowego azotanu(V) niklu(II) sorbuje się, przy użyciu silnie kwaśnej żywicy jonowymiennej C160, a następnie eluuje kwasem renowym(VII) o zawartości Re w zakresie 400–900 g/dm³. Powstały roztwór poddaje się neutralizacji, wprowadzając dodatkowo nikiel w postaci handlowego tlenku niklu(II). W dalszych etapach roztwór odparowuje się i kolejno suszy, dla otrzymywania bezwodnej postaci. Bezwodny renian(VII) niklu(II) kieruje się do otrzymania proszku Re-Ni. Proszek ten stanowi materiał do produkcji stopów ciężkich 77W-20Re-3Ni.

W 2013 r. w materiałach konferencyjnych, tj. *Proceedings of the European Metallurgical Conference EMC*, ukazał się artykuł pt. *Hydrometallurgical methods for production of Ni(ReO₄)₂ and Co(ReO₄)₂*, autorstwa K. Leszczyńskiej-Sejdy i zespołu, dotyczący zastosowania wymiany jonowej do wytwarzania między innymi $\text{Ni}(\text{ReO}_4)_2$. Artykuł ten został przedrukowany w *World of Metallurgy – ERZ-METALL*, również w tym samym roku.

W 2016 r. T. Majewski i K. Leszczyńska-Sejda, w artykule w *Solid State Phenomena*, opisali możliwość wytwarzania proszków stopowych Re-Ni z renianu(VII) niklu(II).

W 2013 r. A. Wrona z zespołem, w czasopiśmie *Rudy i Metale Nieżelazne*, opisali wytwarzanie sferycznych proszków renu z dodatkiem niklu techniką rozpylania plazmowego. Materiałem wyjściowym były stopowe proszki na bazie renu otrzymane na drodze redukcji między innymi renianu(VII) niklu(II). Związek ten otrzymuje się poprzez sorpcję niklu z kwaśnych roztworów siarczanowych lub azotanowych i kolejno elucję zasorbowanego Ni wodnym roztworem kwasu renowego(VII). Powstałe w wyniku elucji roztwory zawierające ren i nikiel kieruje się do zateżnienia. W wyniku zateżnienia roztworu powstają uwodnione formy renianu(VII) niklu(II), które w wyniku suszenia przekształcają się w bezwodny renian(VII) niklu(II).

Z kolei w artykule z 2014 r. K. Leszczyńska-Sejda z zespołem, w czasopiśmie *Rudy i Metale Nieżelazne*, przedstawili sposób otrzymywania renianów(VII), w tym niklu(II), z zastosowaniem wymiany jonowej.

Istotą niniejszego wynalazku jest sposób wytwarzania wysokiej czystości bezwodnego renianu(VII) niklu(II), przy użyciu półproduktów pochodzących z przemysłu miedziowego. Źródłem niklu jest tlenek niklu(II), wytworzony poprzez prażenie stałego, siarczanowego półproduktu niklowego, a źródłem renu jest kwas renowy(VII).

Sposób wytwarzania wysokiej czystości bezwodnego renianu(VII) niklu(II) poprzez reakcję NiO i kwasu renowego(VII), w wyniku której uzyskuje się roztwór niklowo-renowy, który odparowuje się do sucha i kolejno suszy, oraz przechowywuje się w szczelnie zamkniętym pojemniku szklanym pod argonem charakteryzuje się tym, że siarczanowy półprodukt niklowy zawierający: >16% Ni w postaci $\text{NiSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ z dodatkiem lub nie: NiO_2 , NiO, NiS_2 i/lub NbS_4 oraz do 5% zanieczyszczeń metalicznych, przemywa się na filtrze mieszaniną alkoholi zawierającą: etanol i metanol albo etanol, metanol i glikol etylenowy albo etanol, metanol i glicerol albo etanol, metanol, glicerol i glikol etylenowy, z dodatkiem lub bez dodatku popłuczyn alkoholowych i popłuczyn metanolowych, w temperaturze poniżej 20°C, stosując na 1 g siarczanowego półproduktu niklowego do 5 cm³ każdego wymienionego rodzaj składu

mieszaniny alkoholi, uzyskując popłuczyny alkoholowe stanowiące roztwór, który zawraca się do przemywania innej partii siarczanowego półproduktu niklowego lub kieruje się do zagospodarowywania znanymi metodami, pozostały osad praży się w atmosferze azotu, stosując przepływ gazu na poziome 2–7 dm³/min, w zakresie wartości temperatury od 800 do 1500°C, przez 0,5–3,0 godzin, tak otrzymany tlenek niklu(II), zawierający ≥75,0% Ni, miesza się z wodą w zakresie temperatury 30–40°C, stosując 3–5 cm³ wody destylowanej na każdy 1 g NiO w czasie do 1 godziny i kolejno filtruje, a uzyskane popłuczyny wodne zagospodarowuje się znanymi metodami, natomiast pozostały osad, czyli NiO, kolejno dodaje się porcjami w ilości stechiometrycznej do wodnego roztworu kwasu renowego(VII), zawierającego ren o stężeniu od 250 do 310 g/dm³ Re, do momentu całkowitego rozpuszczania się NiO i równocześnie uzyskania pH roztworu w zakresie 5,7–6,8, reakcję prowadzi się w temperaturze 40–60°C, w czasie 2–6 h, intensywnie mieszając. Następnie uzyskany roztwór filtruje się od ewentualnych zanieczyszczeń, po czym roztwór odparowuje się do sucha, również w temperaturze nieprzekraczającej 60°C, uzyskując w ten sposób osad uwodnionego renianu(VII) niklu(II), który przemywa się na filtrze bezwodnym metanolem w ilości 0,5–1,0 cm³, na każdy 1 g gotowego produktu, uzyskane metanolowe popłuczyny zawraca się do etapu oczyszczania uwodnionego renianu(VII) niklu(II) lub łączy się z popłuczynami alkoholowymi, a powstały osad uwodnionego renianu(VII) niklu(II) suszy się dla uzyskania jego bezwodnej formy o zawartości: Co, Cu, Fe, Na, Pb, Ca, Mg <70 ppm.

Gdy zawartość kobaltu i/lub miedzi w siarczanowym półprodukcie niklowym będzie wynosić ≥1,0% to oczyszczanie prowadzi się z zastosowaniem ≤50% objętościowych etanolu i ≥50% objętościowych metanolu, a gdy zawartość kobaltu i/lub miedzi nie przekroczy sumarycznie 1,0% to oczyszczanie prowadzi się z zastosowaniem ≥50% objętościowych etanolu i ≤50% objętościowych metanolu.

Gdy zawartość wapnia i sodu w siarczanowym półprodukcie niklowym przekroczy sumarycznie 0,5% to oczyszczanie prowadzi się z zastosowaniem etanolu i metanolu z dodatkiem do 10% glicerolu.

Gdy zawartość żelaza w siarczanowym półprodukcie niklowym przekroczy 0,5% to oczyszczanie prowadzi się z zastosowaniem etanolu i metanolu z dodatkiem do 10% glikolu etylenowego.

Gdy roztwory z oczyszczania osadu renianu(VII) niklu(II), stanowiące popłuczyny metanolowe, zawierają sumarycznie ≤1,0 g/dm³ zanieczyszczeń, takich jak: Co, Cu, Fe, Na, Pb, Ca, Mg, zawraca się do oczyszczania innej partii osadu renianu(VII) niklu(II).

Gdy roztwory, z oczyszczania siarczanowego półproduktu niklowego, stanowiące popłuczyny alkoholowe, zawierają sumarycznie ≤4,0 g/dm³ zanieczyszczeń, takich jak: Co, Cu, Fe, Na, Pb, Ca, Mg, zawraca się do innej partii oczyszczania siarczanowego półproduktu niklowego.

Gdy roztwory z oczyszczania osadu renianu(VII) niklu(II), stanowiące popłuczyny metanolowe, zawierają sumarycznie >1,0 g/dm³ zanieczyszczeń, takich jak: Co, Cu, Fe, Na, Pb, Ca, Mg łączy się je z roztworami z oczyszczania siarczanowego półproduktu niklowego, stanowiącymi popłuczyny alkoholowe. Przedmiot wynalazku został uwidoczniony w poniższych przykładach wykonania i na rysunku, na którym fig. 1 przedstawia schemat wytwarzania wysokiej czystości bezwodnego renianu(VII) niklu(II) z półproduktów pochodzących z przemysłu miedziowego.

Przykład 1

Przemywanie 100,00 g siarczanowego półproduktu niklowego, zawierającego: 22,30% Ni, 0,019% Co, <0,005% Cu, 0,003% Zn, 0,039% Mg, <0,0005% Fe, 0,18% Na, 0,007% Ca, <0,0005% Pb prowadzi się na filtrze, stosując 200 cm³ mieszaniny zawierającej: 150 cm³ etanolu oraz 50 cm³ metanolu, w temperaturze 19°C. W ten sposób otrzymuje się popłuczyny alkoholowe z przemywania siarczanowego półproduktu niklowego, o objętości 189 cm³, zawierające: 0,66 g/dm³ Ni, 0,09 g/dm³ Co, 0,016 g/dm³ Cu, 0,015 g/dm³ Zn, 0,01 g/dm³ Mg, 0,0007 g/dm³ Fe, 0,03 g/dm³ Na, 0,005 g/dm³ Ca, 0,0005 g/dm³ Pb, które kieruje się do przemywania innej partii siarczanowego półproduktu niklowego, a także osad, który kieruje się do etapu prażenia. Prażenie prowadzi się w atmosferze azotu, stosując przepływ gazu na poziome 5 dm³/min, przy wartości temperatury wynoszącej 1200°C, przez 1 godzinę. W wyniku tej operacji uzyskuje się 28,26 g tlenku niklu(II), który zawiera: 78,06% Ni, 0,007% Co, 0,007% Cu, 0,0006% Zn, 0,13% Mg, 0,001% Fe, 0,61% Na, 0,21% Ca, 0,001% Pb. Tak uzyskany tlenek niklu(II) miesza się z wodą, przy wartości temperatury 40°C, stosując 100 cm³ wody destylowanej i kolejno filtruje przez 30 minut. Uzyskane popłuczyny wodne, o objętości 98 cm³, zawierające: 0,01 g/dm³ Ni, 0,001 g/dm³ Co, 0,019 g/dm³ Cu, 0,002 g/dm³ Zn, 0,36 g/dm³ Mg, 0,004 g/dm³ Fe, 1,75 g/dm³ Na, 0,06 g/dm³ Ca, 0,004 g/dm³ Pb zagospodarowuje się znanymi metodami. Pozostały osad (28,00 g) dodaje się porcjami do wodnego roztworu kwasu renowego(VII), o objętości 466 dm³ i stężeniu 300 g/dm³ Re, przez 6,0 h, w temperaturze 40°C, intensywnie mieszając, uzyskując pH roztworu wynoszące 6,0. Uzyskany roztwór filtruje się na gorąco i kolejno odparowuje się do sucha, w temperaturze nieprzekraczającej

55°C. Otrzymuje się w ten sposób osad uwodnionego renianu(VII) niklu(II) o masie 235,00 g, który zawiera: 9,39% Ni, 59,10% Re oraz 8 ppm Co, <10 ppm Cu, <10 ppm Zn, 16 ppm Mg, <10 ppm Fe, <10 ppm Na, 10 ppm Ca i <10 ppm Pb i który przemywa się 170 cm³ bezwodnego metanolu i kieruje się do etapu suszenia w temperaturze 160°C, do uzyskania stałej masy, a popłuczyny metanolowe, o objętości 169 cm³, zawierające: 0,01 g/dm³ Ni, 0,001 g/dm³ Co i po <0,0001 g/dm³ Cu, Zn, Mg, Fe, Na, Ca i Pb, zawraca się do przemywania innej partii uwodnionego renianu(VII) niklu(II). W ten sposób uzyskuje się bezwodny renian(VII) niklu(II) o masie 210,00 g i następującym składzie: 10,51% Ni i 66,61% Re oraz <10 ppm Co, <10 ppm Cu, <10 ppm Zn, <10 ppm Mg, <10 ppm Fe, <10 ppm Na, <10 ppm Ca, <10 ppm Pb. Związek ten przechowuje się w szczelnie zamkniętym, szklanym pojemniku w atmosferze argonu.

Przykład 2

Przemywanie 100,00 g siarczanowego półproduktu niklowego, zawierającego: 26,60% Ni, 1,32% Co, 1,35% Cu, 0,23% Zn, 0,071% Mg, 0,51% Fe, 0,045% Na, 0,69% Ca, 0,095% Pb, prowadzi się na filtrze, stosując 500 cm³ mieszaniny zawierającej: 200 cm³ etanolu oraz 250 cm³ metanolu, 25 cm³ glicerolu i 25 cm³ glikolu etylenowego, w temperaturze 18°C. W ten sposób otrzymuje się popłuczyny alkoholowe z przemywania siarczanowego półproduktu niklowego, o objętości 489 cm³, zawierające: 0,12 g/dm³ Ni, 2,60 g/dm³ Co, 2,20 g/dm³ Cu, 0,30 g/dm³ Zn, 0,01 g/dm³ Mg, 0,30 g/dm³ Fe, 0,03 g/dm³ Na, 0,05 g/dm³ Ca, 0,05 g/dm³ Pb, które kieruje się do zagospodarowania znanymi metodami, a także osad, który kieruje się do etapu prażenia. Prażenie prowadzi się, w atmosferze azotu, stosując przepływ gazu na poziome 7 dm³/min, przy wartości temperatury wynoszącej 800°C, przez 3 godziny. W wyniku tej operacji uzyskuje się 33,79 g tlenku niklu(II), który zawiera: 78,16% Ni, 0,14% Co, 0,81% Cu, 0,25% Zn, 0,20% Mg, 1,07% Fe, 0,09% Na, 1,31% Ca, 0,21% Pb. Tak uzyskany tlenek niklu(II) miesza się z wodą, przy wartości temperatury 30°C, stosując 130 cm³ wody destylowanej i kolejno filtruje przez 30 minut. Uzyskane popłuczyny wodne, o objętości 125 cm³, zawierające: 0,01 g/dm³ Ni, 0,38 g/dm³ Co, 2,00 g/dm³ Cu, 0,40 g/dm³ Zn, 0,42 g/dm³ Mg; 2,20 g/dm³ Fe, 0,17 g/dm³ Na, 3,30 g/dm³ Ca, 0,04 g/dm³ Pb zagospodarowuje się znanymi metodami. Pozostały osad (32,56 g) dodaje się porcjami do wodnego roztworu kwasu renowego(VII), o objętości 540 dm³ o stężeniu 310 g/dm³ Re, przez 2,0 h, w temperaturze 60°C, intensywnie mieszając, uzyskując pH roztworu wynoszące 5,7. Roztwór filtruje się na gorąco i kolejno odparowuje się do sucha, w temperaturze nieprzekraczającej 50°C. Uzyskuje się w ten sposób osad uwodnionego renianu(VII) niklu(II) o masie 278,00 g, który zawiera: 9,49% Ni, 59,11% Re oraz <10 ppm Co, 82 ppm Cu, 118 ppm Zn, 48 ppm Mg, 311 ppm Fe, 32 ppm Na, 111 ppm Ca i 235 ppm Pb, a który kolejno przemywa się 170 cm³ bezwodnego metanolu i kieruje się do etapu suszenia w temperaturze 160°C, do uzyskania stałej masy, a popłuczyny metanolowe, o objętości 168 cm³, zawierające: 0,01 g/dm³ Ni, 0,001 g/dm³ Co, 0,13 g/dm³ Cu, 0,19 g/dm³ Zn, 0,07 g/dm³ Mg, 0,51 g/dm³ Fe, 0,05 g/dm³ Na, 0,18 g/dm³ Ca, 0,38 g/dm³ Pb, łączy się z popłuczynami alkoholowymi z siarczanowego półproduktu niklowego i zagospodarowuje się znanymi metodami. W ten sposób uzyskuje się bezwodny renian(VII) niklu(II) o masie 251,00 g i następującym składzie: 10,52% Ni i 66,61% Re oraz <10 ppm Co, <10 ppm Cu, <10 ppm Zn, <10 ppm Mg, <10 ppm Fe, <10 ppm Na, <10 ppm Ca i <10 ppm Pb. Związek ten przechowuje się w szczelnie zamkniętym, szklanym pojemniku w atmosferze argonu.

Przykład 3

Przemywanie 100,00 g siarczanowego półproduktu niklowego, zawierającego: 26,60% Ni, 0,80% Co, 0,80% Cu, 0,23% Zn, 0,071% Mg, 0,05% Fe, 0,045% Na, 0,69% Ca, 0,095% Pb, prowadzi się na filtrze, stosując 500 cm³ mieszaniny zawierającej: 200 cm etanolu oraz 255 cm metanolu, 45 cm glicerolu, w temperaturze 18°C. W ten sposób otrzymuje się popłuczyny alkoholowe z przemywania siarczanowego półproduktu niklowego, o objętości 460 cm³, zawierające: 0,12 g/dm³ Ni, 2,50 g/dm³ Co, 1,60 g/dm³ Cu, 0,30 g/dm³ Zn, 0,01 g/dm³ Mg, 0,06 g/dm³ Fe, 0,03 g/dm³ Na, 0,50 g/dm³ Ca, 0,05 g/dm³ Pb, które kieruje się do zagospodarowania znanymi metodami, a także osad, który kieruje się do etapu prażenia. Prażenie prowadzi się przy użyciu pieca, w atmosferze azotu, stosując przepływ gazu na poziome 2 dm³/min, przy wartości temperatury wynoszącej 1500°C, przez 1 godzinę. W wyniku tej operacji uzyskuje się 33,66 g tlenku niklu(II), który zawiera: 78,46% Ni, 0,33% Co, 0,19% Cu, 0,27% Zn, 0,20% Mg, 0,07% Fe, 0,09% Na, 1,36% Ca, 0,21% Pb. Tak uzyskany tlenek niklu(II) miesza się z wodą, przy wartości temperatury 40°C, stosując 100 cm³ wody destylowanej i kolejno filtruje przez 30 minut. Uzyskane popłuczyny wodne, o objętości 92 cm³, zawierające: 0,01 g/dm³ Ni, 0,38 g/dm³ Co, 0,10 g/dm³ Cu, 0,40 g/dm³ Zn, 0,42 g/dm³ Mg, 0,10 g/dm³ Fe, 0,17 g/dm³ Na, 3,30 g/dm³ Ca, 0,04 g/dm³ Pb, zagospodarowuje się znanymi metodami. Pozostały osad (33,21 g) dodaje się porcjami do wodnego roztworu kwasu renowego(VII), o objętości 558 dm³ o stężeniu 300 g/dm³ Re, przez 3,0 h, w temperaturze 52°C,

intensywnie mieszając, uzyskując pH roztworu wynoszące 6,2. Roztwór filtruje się na gorąco i kolejno odparowywuje się do sucha, w temperaturze nieprzekraczającej 55°C. Uzyskuje się w ten sposób osad uwodnionego renianu(VII) niklu(II) o masie 281,00 g, który zawiera: 9,40% Ni, 59,10% Re oraz 265 ppm Co, 193 ppm Cu, 194 ppm Zn, 98 ppm Mg, 46 ppm Fe, 55 ppm Na, 548 ppm Ca i 242 ppm Pb, a który przemywa się 170 cm³ bezwodnego metanolu i kieruje się do etapu suszenia w temperaturze 160°C, do uzyskania stałej masy, a popłuczyny metanolowe, o objętości 169 cm³, zawierające: 0,01 g/dm³ Ni, 0,44 g/dm³ Co, 0,32 g/dm³ Cu, 0,32 g/dm³ Zn, 0,16 g/dm³ Mg, 0,07 g/dm³ Fe, 0,09 g/dm³ Na, 0,91 g/dm³ Ca, 0,39 g/dm³ Pb, łączy się z popłuczynami alkoholowymi z przemywania siarczanowego półproduktu niklowego i zagospodarowuje znanymi metodami. W ten sposób uzyskuje się bezwodny renian(VII) niklu(II) o masie 251,00 g i następującym składzie: 10,52% Ni i 66,61% Re oraz <10 ppm Co, <10 ppm Cu, <10 ppm Zn, <10 ppm Mg, <10 ppm Fe, <10 ppm Na, <10 ppm Ca i <10 ppm Pb. Związek ten przechowuje się w szczelnie zamkniętym, szklanym pojemniku w atmosferze argonu.

Przykład 4

Przemywanie 100,00 g siarczanowego półproduktu niklowego, zawierającego: 26,50% Ni, 0,50% Co, 0,60% Cu, 0,03% Zn, 0,04% Mg, 0,60% Fe, 0,18% Na, 0,007% Ca, 0,0005% Pb, prowadzi się na filtrze, stosując 500 cm³ mieszaniny zawierającej: 200 cm³ etanolu oraz 255 cm³ metanolu, 45 cm³ glikolu etylenowego, w temperaturze 15°C. W ten sposób otrzymuje się popłuczyny alkoholowe z przemywania siarczanowego półproduktu niklowego, o objętości 499 cm³, zawierające: 0,01 g/dm³ Ni, 0,90 g/dm³ Co, 1,10 g/dm³ Cu, 0,006 g/dm³ Zn, 0,05 g/dm³ Mg, 0,71 g/dm³ Fe, 0,30 g/dm³ Na, 0,005 g/dm³ Ca, 0,0005 g/dm³ Pb, które kieruje się do przemywania innej partii siarczanowego półproduktu niklowego, a także osad, który kieruje się do etapu prażenia. Prażenie prowadzi się, w atmosferze azotu, stosując przepływ gazu na poziome 6 dm³/min, przy wartości temperatury wynoszącej 1450°C, przez 1 godzinę. W wyniku tej operacji uzyskuje się 33,82 g tlenku niklu(II), który zawiera: 75,01% Ni, 0,15% Co, 0,15% Cu, <0,0001% Zn, 0,04% Mg, 0,72% Fe, 0,09% Na, 0,01% Ca, 0,007% Pb. Tak uzyskany tlenek niklu(II) miesza się z wodą, przy wartości temperatury 40°C, stosując 150 cm³ wody destylowanej i kolejno flirtuje przez 30 minut. Uzyskane popłuczyny wodne, o objętości 149 cm³, zawierające: 0,01 g/dm³ Ni, 0,001 g/dm³ Co, 0,02 g/dm³ Cu, <0,0001 g/dm³ Zn, 0,09 g/dm³ Mg, 0,39 g/dm³ Fe, 0,10 g/dm³ Na, 0,009 g/dm³ Ca, <0,0001 g/dm³ Pb, zagospodarowuje się znanymi metodami. Pozostały osad (33,71 g) dodaje się porcjami do wodnego roztworu kwasu renowego(VSS), o objętości 643 dm³ i o stężeniu 250 g/dm³ Re, przez 2,5 h, w temperaturze 58°C, intensywnie mieszając, uzyskując pH roztworu wynoszące 6,8. Roztwór filtruje się na gorąco i kolejno odparowywuje się do sucha, w temperaturze nieprzekraczającej 55°C. Uzyskuje się w ten sposób osad uwodnionego renianu(VII) niklu(II) o masie 270,00 g, który zawiera: 9,39% Ni, 59,12% Re oraz 187 ppm Co, 178 ppm Cu, <10 ppm Zn, <10 ppm Mg, 690 ppm Fe, 55 ppm Na, 12 ppm Ca i <5 ppm Pb i który przemywa się 170 cm³ bezwodnego metanolu i kieruje się do etapu suszenia w temperaturze 160°C, do uzyskania stałej masy, a popłuczyny metanolowe, o objętości 169 cm³, zawierające: 0,01 g/dm³ Ni, 0,29 g/dm³ Co, 0,27 g/dm³ Cu, <0,0001 g/dm³ Zn, <0,0001 g/dm³ Mg, 1,10 g/dm³ Fe, 0,08 g/dm³ Na, 0,01 g/dm³ Ca, <0,0001 g/dm³ Pb, łączy się z popłuczynami alkoholowymi z przemywania siarczanowego półproduktu niklowego. W ten sposób uzyskuje się bezwodny renian(VII) niklu(II) o masie 240,00 g i następującym składzie: 10,56% Ni i 66,62% Re oraz <10 ppm Co, <10 ppm Cu, <10 ppm Zn, <10 ppm Mg, <10 ppm Fe, <10 ppm Na, <10 ppm Ca i <10 ppm Pb. Związek ten przechowuje się w szczelnie zamkniętym, szklanym pojemniku w atmosferze argonu.

Przykład 5

Przemywanie 100,00 g siarczanowego półproduktu niklowego, zawierającego: 16,60% Ni, 0,019% Co, <0,005% Cu, 0,003% Zn, 0,039% Mg, <0,0005% Fe, 0,180% Na, 0,007% Ca, <0,0005% Pb, prowadzi się na filtrze, stosując 389 cm³ mieszaninę zawierającą: 150 cm³ etanolu, 50 cm³ metanolu i 189 cm³ popłuczyn alkoholowych i metanolowych, zawierających: 0,66 g/dm³ Ni, 0,09 g/dm³ Co, 0,016 g/dm³ Cu, 0,015 g/dm³ Zn, 0,01 g/dm³ Mg, 0,0007 g/dm³ Fe, 0,03 g/dm³ Na, 0,005 g/dm³ Ca, 0,0005 g/dm³ Pb, w temperaturze 18°C. W ten sposób otrzymuje się popłuczyny alkoholowe z przemywania siarczanowego półproduktu niklowego, o objętości 389 cm³, zawierające: 0,001 g/dm³ Ni, 0,09 g/dm³ Co, 0,02 g/dm³ Cu, 0,02 g/dm³ Zn, 0,001 g/dm³ Mg, <0,0001 g/dm³ Fe, 0,001 g/dm³ Na, <0,0001 g/dm³ Ca, <0,0001 g/dm³ Pb, które kieruje się do przemywania innej partii siarczanowego półproduktu niklowego, a także osad, który kieruje się do etapu prażenia. Prażenie prowadzi się, w atmosferze azotu, stosując przepływ gazu na poziome 2 dm³/min, przy wartości temperatury wynoszącej 1450°C, przez 1 godzinę. W wyniku tej operacji uzyskuje się 21,18 g tlenku niklu(II), który zawiera: 78,57% Ni, 0,0004% Co, <0,0001% Cu, <0,0001% Zn, <0,0001% Mg, <0,0001% Fe, 0,007% Na, 0,0004% Ca, <0,0001%

Pb. Tak uzyskany tlenek niklu(II) miesza się z wodą, przy wartości temperatury 40°C, stosując 100 cm³ wody destylowanej i kolejno flirtuje przez 30 minut. Uzyskane popłuczyny wodne, o objętości 99 cm³, zawierające: 0,01 g/dm³ Ni, 0,001 g/dm³ Co, 0,001 g/dm³ Cu, <0,0001 g/dm³ Zn, <0,0001 g/dm³ Mg, <0,0001 g/dm³ Fe, 0,001 g/dm³ Na, <0,0001 g/dm³ Ca, <0,0001 g/dm³ Pb, zagospodarowuje się znanymi metodami. Pozostały osad (21,18 g) dodaje się porcjami do wodnego roztworu kwasu renowego(VII), o objętości 350 dm³ o stężeniu 300 g/dm³ Re, przez 3,0 h, w temperaturze 50°C, intensywnie mieszając, uzyskując pH roztworu wynoszące 5,9. Uzyskany roztwór filtruje się na gorąco i kolejno odparowuje się do sucha, w temperaturze nieprzekraczającej 55°C. Uzyskuje się w ten sposób osad uwodnionego renianu(VII) niklu(II) o masie 178,00 g, który zawiera: 9,34% Ni, 59,00% Re oraz <5 ppm Co, <5 ppm Cu, <5 ppm Zn, 5 ppm Mg, <5 ppm Fe, <5 ppm Na, <5 ppm Ca i <5 ppm Pb i który przemywa się roztworem metanolu, powstającym z oczyszczania innej partii uwodnionego renianu(VII) niklu(II), o objętości 169 cm³, zawierającym: 0,01 g/dm³ Ni, 0,001 g/dm³ Co i po <0,0001 g/dm³ Cu, Zn, Mg, Fe, Na, Ca i Pb. I tak, uzyskuje się popłuczyny metanolowe, o objętości 168 cm³, zawierające: 0,01 g/dm³ Ni, 0,001 g/dm³ Co i po <0,0001 g/dm³ Cu, Zn, Mg, Fe, Na, Ca i Pb, które zawraca się do przemywania kolejnej partii uwodnionego renianu(VII) niklu(II). W konsekwencji działań otrzymuje się bezwodny renian(VII) niklu(II) o masie 155,00 g i następującym składzie: 10,51% Ni i 66,61% Re oraz <10 ppm Co, <10 ppm Cu, <10 ppm Zn, <10 ppm Mg, <10 ppm Fe, <10 ppm Na, <10 ppm Ca i <10 ppm Pb. Związek ten przechowuje się w szczelnie zamkniętym, szklanym pojemniku w atmosferze argonu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania wysokiej czystości bezwodnego renianu(VII) niklu(II) poprzez reakcję NiO i kwasu renowego(VII), w wyniku której uzyskuje się roztwór niklowo-renowy, który odparowuje się do sucha i kolejno suszy, oraz przechowywuje się w szczelnie zamkniętym pojemniku szklanym pod argonem **znamienny tym**, że siarczanowy półprodukt niklowy zawierający: >16% Ni w postaci NiSO·xH₂O z dodatkiem lub nie: NiO₂, NiO, NiS₂ i/lub Ni₃S₄ oraz do 5% zanieczyszczeń metalicznych, przemywa się na filtrze mieszaniną alkoholi zawierającą: etanol i metanol albo etanol, metanol i glikol etylenowy albo etanol, metanol i glicerol albo etanol, metanol, glicerol i glikol etylenowy, z dodatkiem lub bez dodatku popłuczyn alkoholowych i popłuczyn metanolowych, w temperaturze poniżej 20°C, stosując na 1 g siarczanowego półproduktu niklowego do 5 cm³ każdego wymienionego rodzaj składu mieszaniny alkoholi, uzyskując popłuczyny alkoholowe stanowiące roztwór, który zawraca się do przemywania innej partii siarczanowego półproduktu niklowego lub kieruje się do zagospodarowywania znanymi metodami, pozostały osad praży się w atmosferze azotu, stosując przepływ gazu na poziome 2–7 dm³/min, w zakresie wartości temperatury od 800 do 1500°C, przez 6,5–3,0 godzin, tak otrzymany tlenek niklu(II), zawierający ≥75,0% Ni, miesza się z wodą w zakresie temperatury 30–40°C, stosując 3–5 cm³ wody destylowanej na każdy 1 g NiO w czasie do 1 godziny i kolejno filtruje, a uzyskane popłuczyny wodne zagospodarowuje się znanymi metodami, natomiast pozostały osad, czyli NiO, kolejno dodaje się porcjami w ilości stechiometrycznej do wodnego roztworu kwasu renowego(VII), zawierającego ren o stężeniu od 250 do 310 g/dm³ Re, do momentu całkowitego rozpuszczania się NiO i równocześnie uzyskania pH roztworu w zakresie 5,7–6,8, reakcję prowadzi się w temperaturze 40–60°C, w czasie 2–6 h, intensywnie mieszając, a następnie uzyskany roztwór filtruje się od ewentualnych zanieczyszczeń, po czym roztwór odparowuje się do sucha, również w temperaturze nieprzekraczającej 60°C, uzyskując w ten sposób osad uwodnionego renianu(VII) niklu(II), który przemywa się na filtrze bezwodnym metanolem w ilości 0,5–1,0 cm³, na każdy 1 g gotowego produktu, uzyskane metanolowe popłuczyny zawraca się do etapu oczyszczania uwodnionego renianu(VII) niklu(II) lub łączy się z popłuczynami alkoholowymi, a powstały osad uwodnionego renianu(VII) niklu(II) suszy się dla uzyskania jego bezwodnej formy o zawartości: Co, Cu, Fe, Na, Pb, Ca, Mg < 70 ppm.
2. Sposób według zastrzeżenia 1 **znamienny tym**, że gdy zawartość kobaltu i/lub miedzi w siarczanowym półprodukcie niklowym będzie wynosić ≥1,0% to oczyszczanie prowadzi się z zastosowaniem ≤50% objętościowych etanolu i ≥50% objętościowych metanolu, a gdy zawartość kobaltu i/lub miedzi nie przekroczy sumarycznie 1,0% to oczyszczanie prowadzi się z zastosowaniem ≥50% objętościowych etanolu i ≤50% objętościowych metanolu.

3. Sposób według zastrzeżenia 1, 2 **znamienny tym**, że gdy zawartość wapnia i sodu w siarczanowym półprodukcie niklowym przekroczy sumarycznie 0,5% to oczyszczanie prowadzi się z zastosowaniem etanolu i metanolu z dodatkiem do 10% glicerolu.
4. Sposób według zastrzeżenia 1–3 **znamienny tym**, że gdy zawartość żelaza w siarczanowym półprodukcie niklowym przekroczy 0,5% to oczyszczanie prowadzi się z zastosowaniem etanolu i metanolu z dodatkiem do 10% glikolu etylenowego.
5. Sposób według zastrzeżenia 1–4, **znamienny tym**, że gdy roztwory z oczyszczania osadu renianu(VII) niklu(II), stanowiące popłuczyny metanolowe, zawierają sumarycznie $\leq 1,0 \text{ g/dm}^3$ zanieczyszczeń, takich jak: Co, Cu, Fe, Na, Pb, Ca, Mg, zwraca się do oczyszczania innej partii osadu renianu(VII) niklu(II).
6. Sposób według zastrzeżenia 1–5, **znamienny tym**, że gdy roztwory, z oczyszczania siarczanowego półproduktu niklowego, stanowiące popłuczyny alkoholowe, zawierają sumarycznie $\leq 4,0 \text{ g/dm}^3$ zanieczyszczeń, takich jak: Co, Cu, Fe, Na, Pb, Ca, Mg, zwraca się do innej partii oczyszczania siarczanowego półproduktu niklowego.
7. Sposób według zastrzeżenia 1–6, **znamienny tym**, że gdy roztwory z oczyszczania osadu renianu(VII) niklu(II), stanowiące popłuczyny metanolowe, zawierają sumarycznie $> 1,0 \text{ g/dm}^3$ zanieczyszczeń, takich jak: Co, Cu, Fe, Na, Pb, Ca, Mg łączy się je z roztworami z oczyszczania siarczanowego półproduktu niklowego, stanowiącymi popłuczyny alkoholowe.

Rysunek

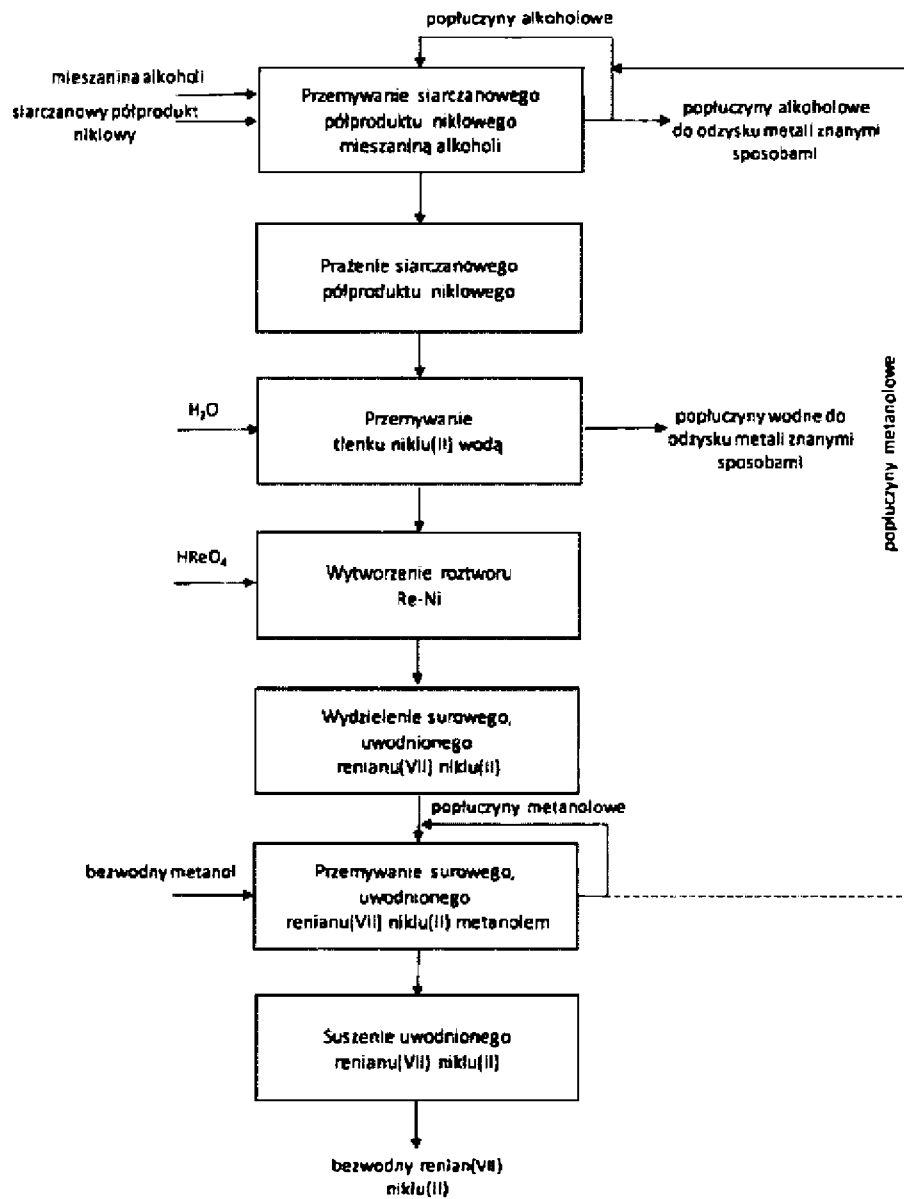


Fig. 1