



**Politechnika
Śląska**

**Wydział Chemiczny
Katedra Inżynierii Chemicznej i Projektowania Procesowego**

ROZPRAWA DOKTORSKA

**Badania krystalizacji renianu(VII) amonu w celu poprawy wydajności procesu
oraz właściwości końcowych produktu**

mgr inż. Szymon ORDA

Nr albumu 5030

Dyscyplina naukowa: Inżynieria Chemiczna

Szkoła Doktorów

PROMOTOR

dr hab. inż. Marcin Lemanowicz, prof. PŚ

OPIEKUN POMOCNICZY

dr inż. Michał Drzazga

GLIWICE 2025

Praca doktorska została zrealizowana w ramach V edycji Programu „Doktorat Wdrożeniowy” Nr DWD/5/0572/2021, finansowanego przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego.



**Ministerstwo Nauki
i Szkolnictwa Wyższego**



Łukasiewicz

Instytut Metali Nieżelaznych

Praca była również współfinansowana ze środków subwencyjnych podmiotu zatrudniającego doktoranta Sieć Badawczą Łukasiewicz – Instytut Metali Nieżelaznych:

- sprawozdanie nr 8124/21, kod pracy 0334169001,
- sprawozdanie nr 8251/G/22, kod pracy 0334113002,
- sprawozdanie nr 37/G/S/2023, kod pracy 0334134003.

SPIS TREŚCI

| | |
|---|-----|
| 1. WYKAZ SYMBOLI I OZNACZEŃ..... | 4 |
| 2. STRESZCZENIE..... | 6 |
| 3. ABSTRAKT | 7 |
| 4. PRZEGLĄD LITERATURY..... | 8 |
| 4.1. Odzysk i produkcja renu ze źródeł pierwotnych..... | 14 |
| 4.1.1. Wymiana jonowa..... | 15 |
| 4.1.2. Ekstrakcja rozpuszczalnikowa | 22 |
| 4.1.3. Inne metody..... | 26 |
| 4.2. Recykling renu czyli odzysk metalu ze źródeł wtórnych..... | 28 |
| 4.3. Zanieczyszczenia w renianie(VII) amonu..... | 37 |
| 4.4. Techniki oczyszczania renianu(VII) amonu | 41 |
| 4.5. Podsumowanie przeglądu literaturowego | 52 |
| 5. CEL I ZAKRES PRACY..... | 56 |
| 6. METODYKA BADAWCZA..... | 58 |
| 6.1. Materiały | 58 |
| 6.1.1. Wykorzystane odczynniki chemiczne | 58 |
| 6.1.2. Synteza zanieczyszczonego potasem renianu(VII) amonu | 59 |
| 6.2. Opis wykonywanych analiz | 60 |
| 6.3. Metodologia i aparatura | 63 |
| 6.3.1. Rekrytalizacja | 63 |
| 6.3.2. Pomiary rozpuszczalności i gęstości | 65 |
| 6.3.3. Pomiary wzajemnej rozpuszczalności..... | 67 |
| 6.3.4. Morfologia kryształów renianu(VII) amonu | 69 |
| 6.4. Ramowy plan badań | 69 |
| 6.5. Wskaźniki procesu | 70 |
| 7. OMÓWIENIE WYNIKÓW..... | 72 |
| 7.1. Pomiary rozpuszczalności NH_4ReO_4 i KReO_4 | 72 |
| 7.2. Dobór soli amonowych – wstępne próby rekrytalizacji | 79 |
| 7.3. Pomiary wzajemnej rozpuszczalności..... | 88 |
| 7.3.1. Rekrytalizacja renianu(VII) amonu | 99 |
| 7.3.2. Morfologia kryształów renianu(VII) amonu | 117 |
| 8. ZAŁOŻENIA DO WDROŻENIA..... | 126 |
| 9. PODSUMOWANIE I WNIOSKI..... | 130 |
| 10. DOROBEK NAUKOWY | 133 |
| 11. LITERATURA..... | 139 |
| 12. SPIS RYSUNKÓW I TABEL..... | 149 |

1. WYKAZ SYMBOLI I OZNACZEŃ

A, B, C – współczynniki regresji w równaniu 12 [różne]

a, b – współczynniki regresji w równaniu 13 [różne]

APR – renian(VII) amonu (*ang. ammonium perrhenate*)

$AV - 17$ – silnie zasadowa żywica żelowa

$AV - 17 - 8; ZS70, ; 201X7$ – zasadowa żywica anionowymienna

$A101$ – ekstrahent z grupy amidów

$A170$ – zasadowa żywica anionowymienna formy Purolite

$C_{A_{SA}^{n-}}$ – stężenie anionu wybranej soli amonowej w roztworze eutonicznym [g/dm^3]

$CR - 57$ – słabo zasadowa żywica firmy Thermax Tulsion

C_{Re} – stężenie renu w roztworze eutonicznym [g/dm^3]

$CSMX - 4, CSMX - 10, PWA1484$ – superstopy zawierające ren

CV – współczynnik jednorodności

$DIDA$ – diizododecyloamina (*ang. didodecylamine*)

D_i – średnica cząstki w danej klasie wielkości [μm]

$D_v(3,2)$ – średnica Sautera [μm]

$D_v(4,3)$ – średnia średnica obliczana jako średnia ważona po udziale objętościowym cząstek [μm]

$D_v(10)$ – średnica, poniżej której w próbce znajduje się 10% cząstek według objętości [μm]

$D_v(50)$ – średnica, poniżej której w próbce znajduje się 50% cząstek według objętości (mediana) [μm]

$D_v(90)$ – średnica, poniżej której w próbce znajduje się 90% cząstek według objętości [μm]

$D2EHPA$ – kwas di(2-etyloheksylo) fosforowy (*ang. Di-(2-Ethyl Hexyl) Phosphoric Acid*)

EP – punkt eutoniczny

E_K – efektywność oczyszczania renianu(VII) amonu [%]

E_{KC} – całkowita efektywność usuwania potasu [%]

M_{APR} – masa molowa renianu(VII) amonu [g/mol]

$M_{A_{SA}^{n-}}$ – masa molowa anionu wprowadzonego z solą amonową [g/mol]

MC i MA – membrana kationo-anionowymienna

$MMTA$ – organizacja handlowa reprezentująca firmy zajmujące się handlem i produkcją metali ziem rzadkich i specjalnych (*ang. Minors Metal Trade Association*)

M_{Re} – masa molowa renu [g/mol]

M_{SA} – masa molowa wybranej soli amonowej [g/mol]
 $MTS9500$ – kationowymienna żywica firmy Purolite
 m_{APR} – masa renianu(VII) amonu w roztworze eutonicznym [g]
 $m_{K APR1}$ – masa potasu w soli APR przed procesem krystalizacji [mg]
 $m_{K APR2}$ – masa potasu w soli APR po procesie krystalizacji [mg]
 m_{SA} – masa soli amonowej w roztworze eutonicznym [g]
 O/A – stosunek fazy organicznej do wodnej
 R^2 – współczynnik korelacji danych [-]
 S – rozpuszczalność w wodzie [% m/m]
 SD – odchylenie standardowe (*ang. standard deviation*)
 S/L – stosunek fazy stałej do ciekłej [-]
 T – temperatura [K]
 TBP – fosforan tributyli (*ang. tributyl phosphate*)
 TOA – trioktyloamina (*ang. triethylamine*)
 $USGS$ – amerykańska agencja naukowa zajmująca się badaniem zasobów naturalnych, w tym metali i minerałów (*ang. U.S. Geological Survey*)
 V_i – objętość cząstki w danej klasie wielkości
 $VR - 5$ i $VR - 20$ – skrawki superstopów wolframowo-renowych
 V_r – objętość roztworu eutonicznego [dm³]
% m/m – procent masowy
% v/v – procent objętościowy
 ρ – gęstość [g/cm³]

2. STRESZCZENIE

Celem niniejszej pracy było zbadanie możliwości przeprowadzenia jednostopniowej rekrytalizacji renianu(VII) amonu, dla uzyskania kryształów spełniających przemysłowe standardy czystości. Analiza przeglądu literatury wykazała, że rekrytalizacja jest powszechnie stosowaną metodą oczyszczania renianu(VII) amonu (nadrenianu amonu, APR), jednakże wymaga wielostopniowego procesu aby osiągnąć pożądany stopień czystości. W badaniach skupiono się na eliminacji potasu, który tworzy trudnorozpuszczalny renian(VII) potasu. Praca miała na celu dobranie odpowiednich warunków procesowych, w szczególności równowagi fazowej układu wieloskładnikowego, poprzez dodatek różnych soli amonowych do roztworu rekrytalizowanego renianu(VII) amonu. Postawiono hipotezę, że dodatek wytypowanej soli amonowej zmienia równowagę w układzie, umożliwiając otrzymanie produktu o wysokiej czystości. W badaniach wyznaczono właściwości fizykochemiczne wzorcowej soli renianu(VII) amonu oraz renianu(VII) potasu, takie jak rozpuszczalność oraz gęstość nasyconych roztworów w zakresie temperatury od 10°C do 60°C. Wykorzystując renian(VII) amonu syntetycznie zanieczyszczony potasem przeprowadzono wstępne próby rekrytalizacji z dodatkiem sześciu różnych soli amonowych: azotanu(V) amonu, chlorku amonu, siarczanu(VI) amonu, tiosiarczanu amonu, octanu amonu oraz węglanu amonu. Kryterium porównawczym soli amonowych była skuteczność eliminacji potasu oraz wydajność procesu rekrytalizacji. Na podstawie wyników wytypowano trzy sole amonowe do dalszych badań. Następnie, przy użyciu metody izotermicznego nasycania roztworu sporządzono wykresy fazowe przedstawiające wzajemną rozpuszczalność renianu(VII) amonu w roztworach trzech wybranych soli amonowych w temperaturze 20°C. Wykorzystując wykresy fazowe zbadano wpływ dodatku wspólnego jonu amonowego na końcową zawartość potasu w produkcie oraz wydajność procesu. Określono kluczowe parametry procesu, takie jak rodzaj i ilość dodawanej soli amonowej, początkową ilość renianu(VII) amonu oraz stopień zanieczyszczenia potasem, wpływające na czystość produktu. W ostatniej części pracy zbadano morfologię kryształów oczyszczanej soli, uwzględniając wpływ prędkości mieszania oraz prędkości chłodzenia roztworu na strukturę i rozmiar kryształów renianu(VII) amonu.

Słowa kluczowe: ren, renian(VII) amonu, potas, rekrytalizacja, sole amonowa

3. ABSTRAKT

The aim of this study was to investigate the possibility of conducting a one-step recrystallization of ammonium perrhenate to obtain crystals meeting industrial purity standards. A literature review showed that recrystallization is a commonly used method for purifying ammonium perrhenate, but it requires a multi-step process to achieve the desired purity level. The experimental research focused on the elimination of potassium, which forms poorly soluble potassium perrhenate. The objective was to select appropriate process conditions, particularly the phase equilibrium of the multicomponent system, by adding various ammonium salts to the recrystallized ammonium perrhenate solution. The hypothesis was made that the addition of a selected ammonium salt would alter the equilibrium in the system, allowing the production of a high-purity product.

The studies determined the physicochemical properties of standard ammonium perrhenate and potassium perrhenate salts, such as solubility and density of saturated solutions in the temperature range of 10°C to 60°C. Using ammonium perrhenate synthetically contaminated with potassium, preliminary recrystallization trials were conducted with the addition of six different ammonium salts: ammonium nitrate, ammonium chloride, ammonium sulfate, ammonium thiosulfate, ammonium acetate, and ammonium carbonate. The comparison criterion for ammonium salts was the effectiveness of potassium elimination and the efficiency of the recrystallization process. Based on the results, three ammonium salts were selected for further studies.

Subsequently, using the isothermal saturation method, phase diagrams were prepared showing the mutual solubility of ammonium perrhenate in solutions of the three selected ammonium salts at 20°C. Using phase diagrams the effect of the addition of a common ammonium ion on the final potassium content in the product and the efficiency of the process was investigated. Key process parameters, such as the type and amount of added ammonium salt, the concentration of unprocessed ammonium perrhenate, and the degree of potassium contamination, affecting the product's purity were determined. In the final part of the study, the morphology of the purified salt crystals was measured, investigated the effect of stirring speed and cooling rate of the solution on the structure and size of ammonium perrhenate crystals.

Keywords: ammonium perrhenate, potassium, recrystallization, ammonium salt

4. PRZEGLĄD LITERATURY

Ren odkryto w 1925 roku gdy Ida i Walter Noddack oraz Otto Berg stwierdzili występowanie nowego pierwiastka w mineralu molibdenu (molibdenicie) [1]. Trzy lata później małżeństwo Noddack po raz pierwszy wyekstrahowało 1 gram renu z 660 kg kolumbitu, zawierającego od 2 do 4 ppm metalu [1–5]. Ren należy do pierwiastków rzadko występujących w skorupie ziemskiej. Szacowana zawartość metalu w skorupie ziemskiej, według *Roskill Rhenium: Outlook to 2029*, wynosi 1 ppb [6]. Występowanie renu w formie rodzimej jako minerału siarczkowego – renitu [7], jest stosunkowo rzadko spotykane [6]. Ponad 70% renu pierwotnego jest odzyskiwane z gazów odlotowych powstających podczas prażenia koncentratów molibdenowych otrzymywanych z porfirowych złóż miedziowo-molibdenowych [6]. Jednak z uwagi na spadek zawartości metalu w eksploatowanych złożach odzysk renu ze źródeł wtórnych jest coraz bardziej atrakcyjny pod względem ekonomicznym [4]. Na wtórną produkcję renu składa się recykling złomów superstopów, produktów renowych i renonośnych materiałów odpadowych [4,8]. Przetwarzanie złóż pierwotnych, jak i wtórnych zawierających ren w końcowym etapie procesu obejmuje zazwyczaj produkcję handlowej postaci renu – renianu(VII) amonu o wysokiej czystości. Z kolei dalsze etapy przetwarzania soli APR, a mianowicie wysokotemperaturowa redukcja gazowym wodorem, skutkuje otrzymaniem metalicznego proszku renu sprzedawanego w formie proszków lub peletek [3]. Czystość renianu(VII) amonu stanowi kluczowy aspekt w dalszych etapach przeróbki, wpływając tym samym na właściwości renu metalicznego, a zarazem na jego dalsze zastosowanie w przemyśle [6].

W porównaniu do innych metali, ren wyróżnia się kilkoma parametrami wpływającymi na jego obszar zastosowań. Ren charakteryzuje się drugą, najwyższą temperaturą topnienia ($>3180^{\circ}\text{C}$) po wolframie ($>3422^{\circ}\text{C}$), trzecim najwyższym modułem Younga z zakresu (461 – 471 GPa), po osmie i irydzie (mieszczącym się odpowiednio z zakresach 548 – 570 GPa oraz 525 – 545 GPa) oraz czwartą najwyższą gęstością ($21,02\text{ g/cm}^3$) po Os ($22,59\text{ g/cm}^3$), Ir ($22,56\text{ g/cm}^3$) i Pt ($21,45\text{ g/cm}^3$) [9]. Ze względu na wysoką temperaturę topnienia ren jest klasyfikowany do grupy metali ogniotrwałych [1,9]. W porównaniu do innych metali ogniotrwałych ren ma lepszą wytrzymałość na rozciąganie i pełzanie w zakresie temperatury do 2000°C . Przykładowo, od temperatury otoczenia do 1200°C wytrzymałość na rozciąganie renu jest w przybliżeniu dwukrotnie większa od wolframu. Dla renu mieści się w przedziale od 200 MPa do 550 MPa [10]. Ponadto w temperaturze 2500°C , wytrzymałość renu na rozciąganie jest porównywalna z wytrzymałością kompozytów węglowych, dla których ta wartość wynosi 250

MPa [9,11]. Podsumowanie podstawowych właściwości fizycznych renu zestawiono w **tabeli 1**. Ren charakteryzuje się również dużą odpornością chemiczną na: korozję, działanie kwasu chlorowodorowego oraz kwasu siarkowego(VI) [5]. Właściwości metalicznego renu powodują, że elementy oraz konstrukcje wykonane ze stopów z dodatkiem renu odznaczają się doskonałą wytrzymałością mechaniczną i termiczną. Umożliwia to tym samym projektowanie elementów o cienkich przekrojach, mogących pracować w wysokich temperaturach.

Tabela 1. Właściwości fizyczne renu [2,3,6,9,12,13].

| parametr | jednostka | wartość |
|-----------------------------|-------------------|----------------------------|
| temperatura topnienia | °C | >3180 |
| gęstość | g/cm ³ | 21,02 (dla 20°C) |
| wytrzymałość na rozciąganie | MPa | 200 – 550 (od 20 - 1200°C) |
| plastyczność | MPa | 220 – 260 (dla 20°C) |
| moduł ścinania | GPa | 155 (dla 20°C) |
| twardość w skali Mosha | - | 7 |
| moduł elastyczności | GPa | 463 (dla 20°C) |
| moduł Younga | GPa | 461- 471 (dla 20°C) |
| wytrzymałość na pełzanie | GPa | 10 (dla 2200°C) |

Jednym z głównych sektorów przemysłu wykorzystujących ren jest lotnictwo [2,5,9]. Obszar ten stanowi obecnie największy rynek zbytu metalu, w którym wykorzystanie renu szacuje się w zakresie od 77% do nawet 80% rocznego zapotrzebowania [2,4]. Ren jest stosowany jako dodatek głównie do stopów zawierających nikiel zaliczanych do grupy superstopów. Zawartość pierwiastka mieści się w zakresie od 1% m/m do nawet 10% m/m [14,15]. Dodatek renu znacznie poprawia odporność termiczną oraz wytrzymałość mechaniczną superstopów, co umożliwia pracę elementów wykonanych z tego typu materiałów w warunkach wysokiej temperatury. Do typowych właściwości superstopów można zaliczyć: gęstość 7,7 g/cm³– 9,0 g/cm³, temperatura topnienia 1320°C – 1450°C, moduł elastyczności: 160 GPa – 210 GPa w zakresie temperatury 20°C – 800°C, rozszerzalność cieplna 8·10⁻⁶/1°C – 18 ·10⁻⁶/1°C oraz przewodność cieplna 11 W/(mK) – 22 W/(mK) z zakresie temperatury 25°C – 800°C [16].

Wykorzystanie renu w przemyśle lotniczym obejmuje produkcję łopatek do silników odrzutowych i turbin gazowych [1,4,17]. Wśród głównych producentów silników odrzutowych

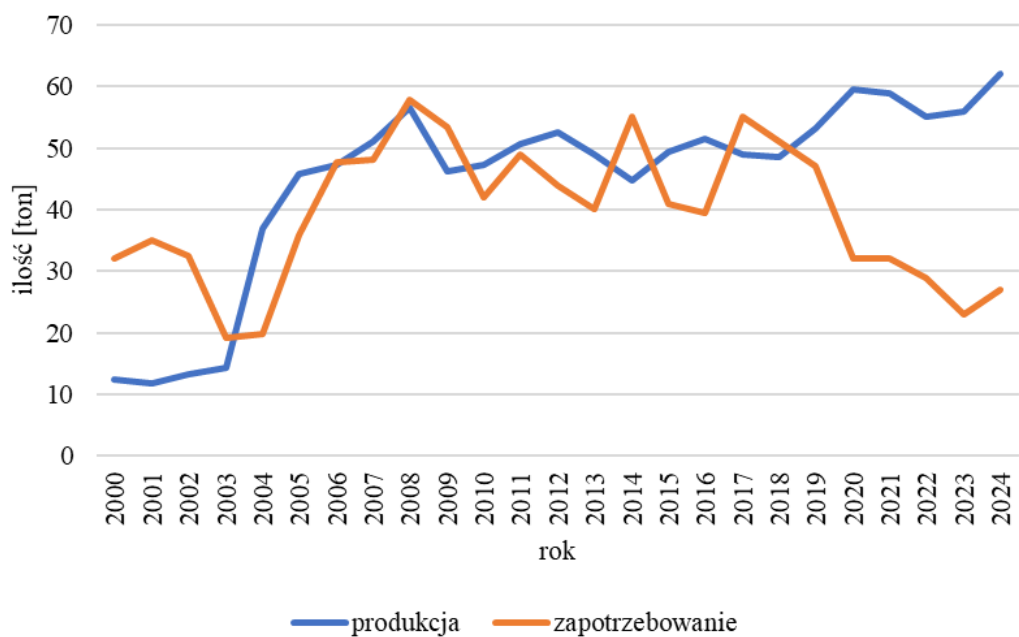
stosujących superstopy zawierające ren wymienić można firmy takie jak General Electric, Pratt & Whitney i Rolls Royce [17]. Zawartość renu w superstopach wykorzystywanych do produkcji silników odrzutowych może mieścić się od 3% m/m do nawet 7% m/m [6]. Od lat 80. XX wieku stopy na bazie niklu zostały zastąpione przez stopy drugiej generacji, zawierające od 2% m/m do 3% m/m renu [6]. Przykładami tego typu materiałów są takie superstopy jak: Rene N5, CSMX-4 i PWA 1484; stosowane do produkcji silników w odrzutowcach F-15 i F-16 [6,9]. Dalszy rozwój technologii związanych z produkcją superstopów spowodował, że zawartość renu w takich superstopach jak: Rene N6 i CSMX-10 wynosiła nawet do 6% m/m [6,18]. Od roku 2012 Japoński Narodowy Instytut Nauk o Materiałach opracował superstopy zawierające 7% m/m renu. Jednakże nie zostały one zaadoptowane na skalę komercyjną [6]. Oprócz superstopów Ni-Re ren służy jako dodatek stopowy do wolframu lub molibdenu [19,20]. Stopy W-Re są stosowane jako materiał elektrodowy w wysokotemperaturowych przetwornikach energii termojądrowej używanych w statkach kosmicznych [21]. Zawartość renu w stopach wolframowych może wynosić od 5% m/m do nawet 20% m/m [22]. Dodatek renu do stopów zwiększa ich temperaturę rekrytalizacji do temperatury z zakresu 1600°C – 1700°C, w porównaniu z czystym wolframem, którego temperatura rekrytalizacji wynosi 1200°C [18]. Tym samym ren w stopach W-Re znacząco redukuje ich kruchość oraz zwiększa wytrzymałość stopu na rozciąganie (3250 MPa w temperaturze otoczenia dla stopu (W-Re-Hf-C) [5].

Drugim obszarem wykorzystującym ren jest przemysł petrochemiczny i katalityczny [2,3,6,9,23]. Według danych literaturowych roczne zapotrzebowanie na ren do produkcji katalizatorów stanowi od 10% do 13% rocznego zapotrzebowania [2,4,6]. Katalizatory bimetaliczne Re-Pt/Al₂O₃ w głównej mierze są stosowane do produkcji benzyn wysokooktanowych w procesach reformingu ropy naftowej [9]. Dodatek renu zwiększa odporność katalizatora na „zatrucie” węglem lub siarką, poprawia selektywność i aktywność katalizatora oraz umożliwia jego pracę w niskich ciśnieniach i wysokiej temperaturze [23]. Przekłada się to tym samym na wzrost liczby oktanowej produkowanych benzyn [9,24]. Pozostała część renu jest stosowana w reakcjach katalizy, takich jak: utlenianie etylenu do tlenku etylenu, utrzymywanie propylenu z etenu i 2-butenu, uwodornienia kwasu oleinowego (katalizator Re-Sn), reakcje hydrodeoksydacji lub deoksyhydratacji oraz reakcje metatezy olefin [23].

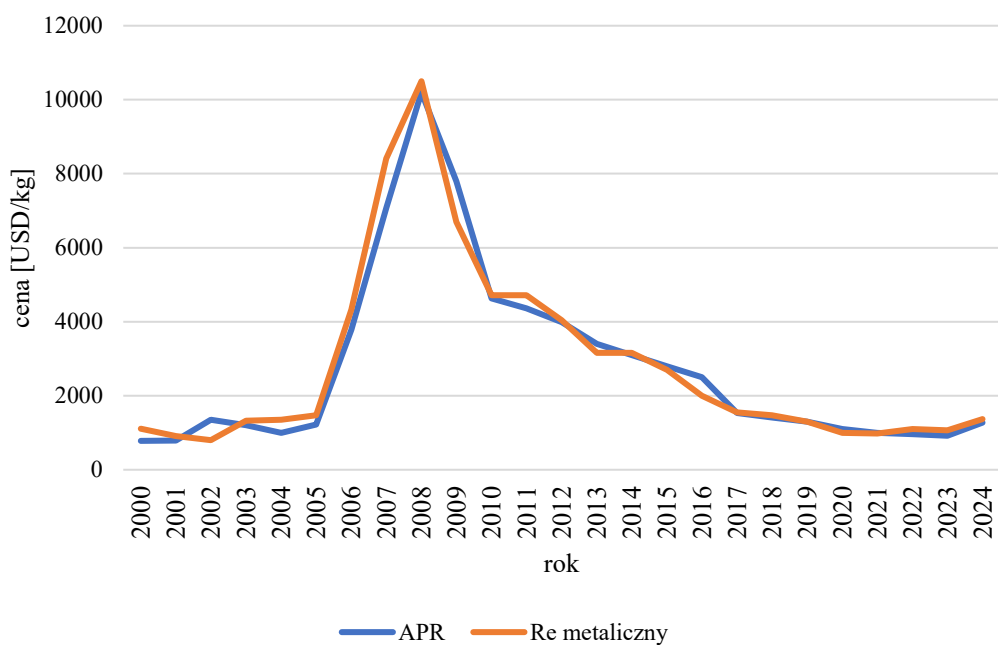
Trzeci obszar zastosowania renu metalicznego skupia się na przemyśle medycznym, farmaceutycznym, terapeutycznym oraz produkcyjnym [5,6,9,12]. Duża wytrzymałość stopów

Mo-Re umożliwia projektowanie elementów o cienkich przekrojach, które mają zastosowanie przy produkcji stentów w leczeniu choroby wieńcowej [6]. Z kolei druty wykonane ze stopów W-Re są stosowane w produkcji elementów medycznych, takich jak: lampy rentgenowskie oraz elementy do obrazowania laparoskopowego i endoskopowego [2]. Dodatkowo dwa izotopy renu ^{186}Re i ^{188}Re są wykorzystywane w medycynie terapeutycznej do leczenia nowotworów [2,6,12]. Pozostałe komponenty zawierające ren to: elektryczne punkty stykowe oraz elementy grzejne [14]. W literaturze można również znaleźć informacje odnośnie zastosowania renu w bateriach do samochodów elektrycznych [25].

Pierwsze zapotrzebowanie na ren w małej skali zaobserwowano już w połowie roku 1950 [26]. Metal ten zaczęto stosować w elementach zapłonowych silników okrętowych, lamp elektronowych a nawet stalówek [26]. Dopiero od roku 1960 zastosowanie renu w produkcji stopów Mo-Re oraz W-Re wywołało wzrost jego popytu. W latach 80. XX wieku przełomowym wydarzeniem kształtującym trendy zapotrzebowania na ren było opracowanie przez firmę Pratt&Whitney łopatek turbin w silnikach odrzutowych wykonanych ze stopu z dodatkiem renu [6]. Rozwój przemysłu lotniczego, a zarazem wzrost produkcji superstopów, wpłynął na zwiększenie zapotrzebowania na ren w początkach XXI wieku (**rysunek 1**). Na podstawie danych rządowej Służby Geologicznej Stanów Zjednoczonych (*ang. United States Geological Survey, USGS*), wzrost zapotrzebowania na ren w pierwszych latach XXI wieku przewyższał wielkość produkcji [27]. Poprawa efektywności pracy turbin silników jak również wzrost produkcji superstopów w znacznym stopniu wpłynęły na kształtowanie się ceny metalu. W okresie od roku 2007 do 2008, cena metalicznego proszku renu oraz renianu(VII) amonu osiągnęła najwyższą wartość, wynoszącą odpowiednio 10 400 USD/kg dla renu metalicznego oraz 10 300 USD/kg dla renianu(VII) amonu (**rysunek 2**) [13,27]. Według danych z *Roskill Rhenium: Outlook to 2029*, cena jednego kilograma renu metalicznego w sierpniu 2007 roku, wynosiła nawet 12 500 USD [6]. Wraz z biegiem lat rozwój technologii w obszarze możliwości zastąpienia oraz ograniczenia renu w produkcji superstopów, jak i recyklingu spowodowały spadek cen metalu przed wiosną 2009 roku. Pomimo spadkowej tendencji zapotrzebowania na ren oraz cen oferowanych produktów renowych, produkcja renu nadal odgrywa znaczącą rolę w światowej gospodarce. Według szacunków na podstawie *Roskill Rhenium: Outlook to 2029* w najbliższych latach nie przewiduje się wzrostu cen renu do poziomu z lat 2008-2013. Jednakże ren pozostanie dalej metalem strategicznym, wykorzystywanym szczególnie w sektorze wojskowym, co znajduje odzwierciedlenie w 20-letnim porozumieniu w zakresie jego dostaw pomiędzy Pratt&Whitney i największym, światowym producentem renu – firmą Molymet [6].



Rysunek 1. Produkcja i zapotrzebowanie na ren metaliczny w latach 2000-2024 [27].



Rysunek 2. Ceny renianu(VII) amonu oraz renu metalicznego w latach 2000-2024 [27].

Ren pozyskiwany ze źródeł pierwotnych jest produkowany w formie renianu(VII) amonu lub renu metalicznego. Według danych raportów *USGS*, produkcja renu pierwotnego jest skoncentrowana głównie w obszarze kilku krajów (**tabela 2**). Do czołowych producentów tego metalu należą: Chile, Polska oraz USA [2,6,27]. Szacowana wielkość produkcji w roku 2019, w trzech wymienionych krajach wynosiła 46,7 ton oraz stanowiła ponad 81% światowej produkcji (57,1 ton) [6]. Największym producentem renu jest chilijska firma Molymet, odzyskująca metal z własnych oraz importowanych koncentratów molibdenowych [6]. W latach od 2013 do 2018 sprzedaż renu metalicznego w chilijskiej firmie wzrosła z 17,4 do 26,1 ton rocznie. Od roku 2019 Molymet produkuje do 30 ton renu rocznie, uwzględniając zakłady zlokalizowane w Belgii, Peru oraz Meksyku [6].

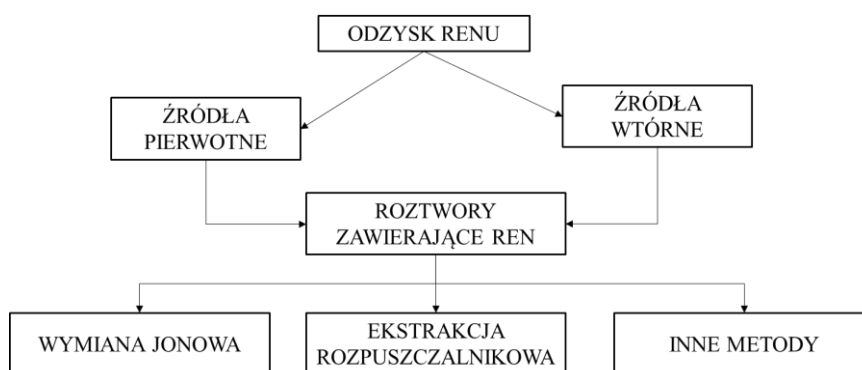
Tabela 2. Czołowi producenci renu na świecie ze źródeł pierwotnych w latach 2019 – 2024 [27].

| ton/rok | 2019 | 2020 | 2021 | 2022 | 2023 | 2024 |
|---------|------|------|------|------|------|------|
| Chile | 27,0 | 30,0 | 29,0 | 30,0 | 30,0 | 29,0 |
| Polska | 9,3 | 8,3 | 9,5 | 9,5 | 9,3 | 9,4 |
| USA | 8,4 | 7,8 | 9,1 | 9,0 | 9,1 | 9,5 |

Do roku 2019 Polska była drugim producentem na świecie renu pozyskiwanego ze źródeł pierwotnych oraz największym producentem w Europie [6,27]. W Polsce spółka KGHM Metraco S.A. odzyskuje ren z roztworów powstałych po procesie przeróbki koncentratów miedziowych. Od roku 2006 w oddziale Głogów II oraz od roku 2009 w oddziale Głogów I, uruchomione są instalacje do odzysku metalu z kwaśnego ścieku (zawartość: H_2SO_4 około 3% oraz Re 10 – 25 g/dm³), produkowanego w Fabryce Kwasu Siarkowego. Z kolei w oddziale w Legnicy od roku 2013 ren jest odzyskiwany z kwasu płuczkowego (zawartość: H_2SO_4 około 40%), również produkowanego w Fabryce Kwasu Siarkowego na terenie huty. W swojej ofercie KGMH Metraco S.A. posiada w sprzedaży ren metaliczny w postaci peletek (zawartość Re 99,9% m/m) oraz renian(VII) amonu czystości katalitycznej, według specyfikacji dostępnej na stronie firmy [28].

Metody odzysku renu można podzielić ze względu na źródło występowania metalu (**rysunek 3**). Niezależnie od tego czy ren jest odzyskiwany podczas prażenia koncentratów molibdenowych lub w procesach recyklingu odpadów renonośnych (roztwarzanie lub elektrochemiczne roztwarzanie), końcowy etap w większościach technologii sprowadza się do otrzymania roztworu zawierającego ren oraz inne metale stanowiące zanieczyszczenia [21,22,29–32]. Wykorzystując najczęściej takie metody jak wymianę jonową

lub ekstrakcję rozpuszczalnikową z roztworów poprocesowych można selektywnie odzyskać ren w formie handlowych produktów, do których należą: renian(VII) amonu lub kwas renowy(VII) [6,15,33,34]. Oprócz tego w dostępnej literaturze można znaleźć dane dotyczące sorpcji renu z wykorzystaniem różnych rodzajów sorbentów (węgla aktywnego, paramagnetycznych nanocząstek) oraz metod polegających na wytrącaniu renu w postaci związków, najczęściej trudnorozpuszczalnego renianu(VII) potasu [35,36].



Rysunek 3. Metody odzysku renu.

4.1. Odzysk i produkcja renu ze źródeł pierwotnych

Ren rzadko występuje jako pierwiastek rodzimy, częściej w postaci siarczkowej – renitu [1,5]. Występowanie tego minerału skupia się głównie w obrębie ekshalacji (wyziewów) wulkanicznych (wulkan Kurdiawy na wyspie Iturup w archipelagu Wysp Kurylskich – Rosja oraz wulkan Usu-Zan, wyspa Hokkaido - Japonia) [5]. Do siarczkowych minerałów renu można również zaliczyć tarkianit zidentyfikowany w złożu niklowo-miedziowym (Finlandia) oraz dżekazganit występujący w złożach miedziowych (Kazachstan) [5]. W tabeli 3 zestawiono minerały renonośne, występujące w skorupie ziemskiej.

Tabela 3. Minerały zawierające ren [5,13].

| nazwa minerału | formuła | zawartość renu [% m/m] |
|----------------|---|------------------------|
| renit | ReS ₂ | 74 |
| tarkianit | (Cu,Fe)(ReMo) ₄ S ₈ | od 49 do 56 |
| dżekazganit | ReMoCu ₂ PbS ₆ | 22 |
| molibdenit | MoS ₂ | od 0,001 do 11,5 |
| castaingit | CuMo ₂ S ₅ | > 1 |
| uraninit | UO ₂ | 0,27 |
| gadolinit | Y ₂ Fe ²⁺ Be ₂ Si ₂ O ₁₀ | > 0,0001 |

Najczęściej spotykaną formą zawierającą ren są rudy molibdenowe, będące pierwotnym źródłem metalu [30,31,37]. Z racji na duże powinowactwo renu do siarczków oraz zbliżony promień atomowy jonów Re^{4+} do jonów Mo^{4+} ren w molibdenicie występuje w postaci siarczku renu(IV) [30]. To właśnie molibdenity występujące w porfirowych złożach miedzi stanowią główne źródło pierwotne do odzysku renu [37,38]. Podczas prażenia koncentratów molibdenowych ren utlenia się do tlenku renu(VII), który w temperaturze ponad 600°C jest lotny, przechodząc tym samym do generowanych gazów technologicznych [3]. W wyniku ich oczyszczania i schładzania wodą Re_2O_7 oraz tlenki siarki (głównie SO_2 oraz małe ilości SO_3) ulegają rozpuszczeniu tworząc tym samym kwaśny ściek przemysłowy. Tak otrzymany roztwór zawierający ren w formie jonów ReO_4^- oraz jony SO_4^{2-} stanowi strumień wejściowy do kolejnych etapów związanych z odzyskiem i produkcją renu.

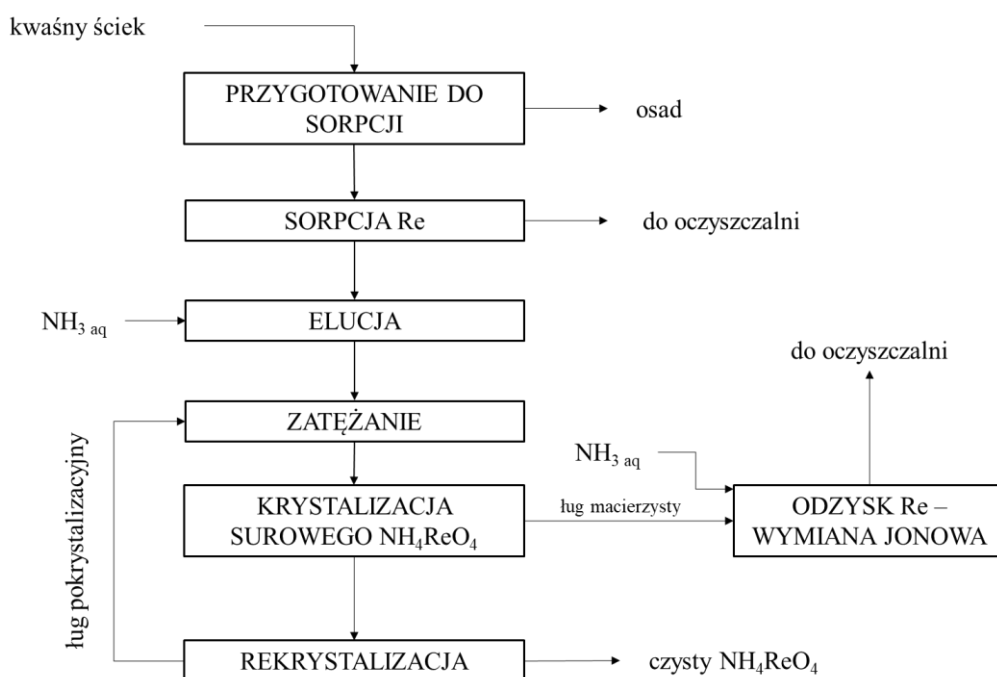
4.1.1. Wymiana jonowa

Dostępne źródła literaturowe w znacznej części obejmują badania związane z zastosowaniem wymiany jonowej, w celu odzysku renu z roztworów kwaśnych. Wymiana jonowa posiada kilka zalet, z których warto wymienić: wysoką wydajność, dużą selektywność procesu, niskoemisyjność oraz niskie zapotrzebowanie energii [39]. Z drugiej strony koszty związane z zakupem żywicy są często wysokie, a sam proces wymaga długiego czasu realizacji w celu osiągnięcia wysokich wydajności [40]. Pomimo tego stosowanie wymiany jonowej do odzysku renu z roztworów jest często opłacalnym rozwiązaniem. W szerokim zakresie pH ren w roztworze występuje w postaci jonów renianowych(VII) ReO_4^- [41]. Podobnie jak inne aniony, jony renianowe(VII) mają silne powinowactwo do żywic anionowymiennych. W porównaniu z anionami przedstawionymi w **tabeli 4**, jony ReO_4^- mają największy promień jonowy [42]. Dodatkowo większa energia hydratacji, w porównaniu z jonami dwuwartościowymi wskazuje na możliwość selektywnego odzysku renu z wykorzystaniem wymiany jonowej z kwaśnych roztworów zawierających jony siarczanowe(VI) [41].

Tabela 4. Promień atomowy i energia hydratacji anionów [43–45].

| anion | promień jonowy [nm] | energia hydratacji [kJ/mol] |
|-------------------------------|---------------------|-----------------------------|
| Cl ⁻ | 0,172 | -340 |
| CO ₃ ²⁻ | 0,189 | -1315 |
| SO ₄ ²⁻ | 0,230 | -1080 |
| NO ₃ ⁻ | 0,200 | -300 |
| MnO ₄ ⁻ | 0,240 | -235 |
| ReO ₄ ⁻ | 0,260 | -330 |

Po zaadsorbowaniu renu na złożu żywicy metal jest wmywany (eluowany) wodnym roztworem amoniaku, co skutkuje otrzymaniem amoniakalnego eluatu zawierającego ren. Po zateżeniu eluatu w wyparkach próżniowych krystalizowany jest zanieczyszczony renian(VII) amonu, który następnie jest oczyszczany przez rekrytalizację. Schemat odzysku renu z kwaśnego ścieku przedstawia **rysunek 4**.



Rysunek 4. Schemat wymiany jonowej stosowanej do odzysku renu z roztworów [6].

Podczas prażenia molibdenitów w generowanych gazach technologicznych, oprócz tlenku renu(VII), tworzy się lotna postać tlenku molibdenu(IV) [3]. Stąd w kwaśnym ścieku występują jony MoO_4^- , które podczas sorpcji jonów ReO_4^- również mogą zostać zaadsorbowane przez jonit, a w konsekwencji zanieczyszczać otrzymany produkt - renian(VII) amonu. Przykładem zastosowania wymiany jonowej w celu selektywnego rozdziału renu od molibdenu z kwaśnych roztworów jest praca Ma i współautorów [46]. W omawianej pracy kwaśny ściek powstały z prażenia koncentratów molibdenowych był przepompowywany przez złożę silnie zasadowej, żelowej żywicy anionowymiennej 201X7, co determinuje dynamiczny charakter procesu wymiany jonowej. Żywica ta znajduje zastosowanie w: oczyszczaniu wody, produktach biochemicznych oraz w sorpcji wolframu i molibdenu [47]. W pracy autorzy określili wartość pH roztworu, przy którym można uzyskać największą wydajność sorpcji jonów ReO_4^- , mieszczący się od 8 do 9. Jednakże utrzymując wartość pH na poziomie 9 zastosowana żywica charakteryzuje się wysokim współczynnikiem rozdziału sorpcji jonów ReO_4^- i MoO_4^- . Wskazuje to na konieczność zwiększania wartości pH kwaśnego ścieku, co w przypadku omawianej pracy autorzy osiągnęli przed dodatek NaOH. Pomimo wysokiego współczynnika rozdziału (Re/Mo – 980,5), żywica 201X7 w niewielkim stopniu sorbuje również jony MoO_4^- . Chcąc otrzymać eluat renowy nie zawierający molibdenu, po sorpcji metal stanowiący zanieczyszczenie można usunąć z żywicy prowadząc elucję 9% m/m roztworem chlorku amonu. Dodatkowo, zaletą wykorzystania tego rodzaju żywicy jest możliwość elucji renu za pomocą jednomolowego kwasu azotowego(V). Zastosowanie stężonego kwasu mogłoby uszkodzić strukturę żywicy, a co za tym idzie może ona utracić zdolność sorpcyjną. Z zastosowaniem żywicy 201X7 możliwym był odzysk renu z wydajnością 98%, otrzymując tym samym eluat renowy zawierający $4,5 \text{ g/dm}^3$ renu [46].

Badania związane z odzyskiem renu z kwaśnego ścieku, wykorzystując wymianę jonową oraz żywicę 201X7 są również opisane w pracy Lan i współautorów [31]. Autorzy pracy w swoich badaniach przedstawili hydrometalurgiczną metodę o nazwie „*Resin – In – Pulp*”, dedykowaną do odzysku renu z pyłów pochodzących z kopalni molibdenowej w Chinach. Autorzy przedstawiają inne podejście wykorzystania tej samej żywicy 201X7 w celu odzysku renu. W zaproponowanej metodzie pyły łączy się razem z wytypowaną żywicą 201X7 w określonych warunkach procesu. Określa się to mianem statycznych warunków sorpcji. W porównaniu z pracą Ma i współautorów, w której prezentowane są dynamiczne warunki procesu, stanowi to odmienne podejście do tego zagadnienia. Stosując zaproponowaną metodę „*Resin – In – Pulp*” oraz identyczne warunki elucji jak w poprzedniej pracy, uzyskano

wydajność odzysku renu na poziomie 95%. Z kwaśnego eluatu zawierającego ren oraz kwas azotowy(V), w wyniku neutralizacji amoniakiem, można wykrystalizować renian(VII) amonu [31].

Innym rodzajem żywicy, wykorzystywanej do odzysku renu z kwaśnego ścieku, jest słabo zasadowa żywica anionowymienna ZS70. Zhang i współautorzy przedstawiają badania z jej wykorzystaniem do odzysku renu z kwaśnego ścieku, o składzie zamieszonym w tabeli 5 [32].

Tabela 5. Skład kwaśnego ścieku kierowanego do odzysku renu [32].

| pierwiastek | Re | As | Cu | S | F | Fe | Si |
|---------------------------------|-----------|-----------|-----------|----------|----------|-----------|-----------|
| zawartość [mg/dm ³] | 5,74 | 912,00 | 844,00 | 92,20 | 3,82 | 77,00 | 510,00 |

Opisana w pracy sorpcja renu, z wykorzystaniem żywicy ZS70 jest pierwszym zastosowaniem tego typu żywicy do roztworów przemysłowych [48]. Autorzy pracy, prowadząc badania w warunkach statycznych, określili wpływ takich parametrów jak: czas procesu, temperatura, wartość pH oraz prędkość mieszania na wydajność odzysku renu. Z kolei prowadząc proces sorpcji w warunkach dynamicznych w temperaturze otoczenia oraz przepuszczając kwaśny ściek w ilości 100,8 m³ przez 105 dm³ złoża żywicy ZS70 w ciągu 144 h, możliwy jest odzysk renu z wydajnością 97,13%. Po elucji renu za pomocą 2,5% m/m roztworu amoniaku, amoniakalny eluat renowy zawiera 1995 mg/dm³ renu oraz zanieczyszczenia takie jak: S, As, Cu, F, Fe i Si. Otrzymany z eluatu zanieczyszczony renian(VII) amonu wymaga dalszych procesów oczyszczania w celu produkcji soli spełniającej normy czystości [32].

W pracy Lutskiy i współautorów sprawdzono zdolność sorpcyjną anionowymiennej żywicy AV-17-8, stosowanej w procesach oczyszczania wody w przemyśle: chemicznym, farmaceutycznym i spożywczym [49,50]. W pracy przedstawiono badania związane z odzyskiem renu z roztworów powstałych w procesie przeróbki rud miedzi. Odzysk renu z roztworu wykorzystując żywicę AV-17-8, jest możliwy przy prowadzeniu sorpcji w temperaturze otoczenia oraz z natężeniem przepływu roztworu wynoszącym 120 cm³/h. Autorzy publikacji dodatkowo opisują badania związane z wpływem stężenia jonów SO₄²⁻ na zdolność sorpcyjną żywicy. Wyniki wskazują, że wzrost stężenia jonów SO₄²⁻ zmniejsza zdolność sorpcyjną żywicy, a tym samym pogarsza odzysk renu [49].

Najczęściej wykorzystywaną żywicą do sorpcji renu jest słabo zasadowa, anionowymienna żywica A170 firmy Purolite. Jest to makroporowata żywica zawierająca drugorzędowe grupy aminowe o pojemności 1,3 mEq/mL [41].

Praca Zakhar'yan i Gedgagova obejmuje badania porównawcze dwóch żywic anionowymiennych: A170 oraz AV-17 (silnie zasadowa żywica o strukturze żelowej), odnośnie selektywnego odzysku renu z kwasu płuczkowego generowanego podczas produkcji miedzi [51]. W badaniach ren odzyskiwano z roztworu zawierającego od 40 – 60 g/dm³ kwasu siarkowego(VI) oraz inne metale, których zawartość przedstawiono w **tabeli 6**.

Tabela 6. Skład kwaśnego ścieku przemysłowego kierowanego do badań sorpcji renu [51].

| pierwiastek | zawartość [g/dm³] | pierwiastek | zawartość [g/dm³] |
|--------------------|-------------------------------------|--------------------|-------------------------------------|
| Re | 0,0082 | Cu | 0,0045 |
| Mo | 0,0009 | Zn | 0,0500 |
| Se | 0,0400 | Cd | 0,0035 |
| Pb | 0,0046 | Bi | 0,0013 |
| F | 0,7800 | Fe | 0,0060 |
| As | 1,8700 | Cl | 0,6700 |

Selektywność wybranych żywic zbadano w stosunku do sorpcji jonów renianowych(VII) oraz jonów selenu (HSeO_3^- , SeO_3^{2-} , HSeO_4^- , SeO_2^{2-}) występujących w kwaśnym ścieku. Słabo zasadowa żywica A170 wykazuje większą selektywność w kierunku jonów renianowych(VII), natomiast żywica AV-17 w większym stopniu sorbuje selen [51]. Jednakże w procesie elucji 6% m/m roztworem amoniaku, 15% zaadsorbowanego selenu uległo wymyciu z żywicy A170. Zatem renian(VII) amonu otrzymany z amoniakalnego eluatu był zanieczyszczony selenem. Autorzy pracy wskazują, że w celu otrzymania handlowego produktu renianu(VII) amonu należy zastosować dwustopniowy proces sorpcji renu z wykorzystaniem żywicy A170. Dodatkowo po każdym procesie sorpcji selen powinien być usuwany przez elucję mieszaniną kwasów HCl i HNO₃ w stosunku molowym 170 : 1 [51].

Nebeker i Hiskey w swojej publikacji opisują badania porównawcze odzysku renu z kwaśnego ścieku przemysłowego o składzie przedstawionym w **tabeli 7**, z wykorzystaniem żywic A170 oraz słabo zasadowej żywicy CR-57 firmy Thermax Tulsion [40].

Tabela 7. Skład ścieku przemysłowego do badań [40].

| pierwiastek | Re | Al | Ca | Cu | Fe | K | Mg | Mn | Na |
|---------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------|-----------|-----------|-----------|
| zawartość [mg/dm ³] | 0,5-0,7 | 6902,0 | 310,0 | 1576,0 | 727,0 | 58,0 | 5017,0 | 775,0 | 597,0 |

Przepompowując roztwór kwaśnego ścieku przez złożę żywicy CR-57 z natężeniem przepływu wynoszącym 4,98 objętości złoża na godzinę można odzyskać ren maksymalnie z wydajnością 89,6%. Z kolei z zastosowaniem żywicy A170 możliwy jest odzysk renu na poziomie 91,7% przy natężeniu przepływu wynoszącym 6,4 objętości złoża na godzinę. Elucję zaadsorbowanego renu można przeprowadzić, przepuszczając przez złoża obydwu żywic roztwór wodorotlenku sodu o stężeniu 1M. Skład otrzymanych eluatów po sorpcji renu z wykorzystaniem żywicy CR-57 oraz A170 przedstawia **tabela 8**.

Tabela 8. Skład zasadowych eluatów po sorpcji renu [40].

| pierwiastek | Re | Al | Ca | Cu | Fe | K | Mg | Mn | Na |
|--|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------|-----------|-----------|-----------|
| stężenie dla CR-57 [mg/dm ³] | 22 | 38 | 103 | 12 | 25 | 10 | 55 | - | 2754 |
| stężenie dla A170 [mg/dm ³] | 1458 | 28 | 8 | 6 | 7 | 21 | 2 | - | 19 |

- nie zaobserwowano występowania pierwiastka

Z danych przedstawionych w **tabeli 8** można zauważyć, że eluaty otrzymane po sorpcji z wykorzystaniem żywicy A170 zawierają więcej renu, a zarazem mniej zanieczyszczeń. Wpływa to tym samym na czystość renianu(VII) amonu otrzymanego przez krystalizację [40].

Ren może być odzyskiwany nie tylko z roztworów powstających po prażeniu molibdenitów. Innym źródłem pierwotnym metalu mogą być szlamy ołowiowe zawierające 0,29% m/m renu [52]. W pracy Nazigul i współautorów opisano technologię odzysku renu ze szlamów ołowiowych wykorzystując utleniające ługowanie materiału ołowiowego [52]. W wyniku procesu otrzymuje się roztwór zawierający jony ReO_4^- oraz zanieczyszczenia obecne w formie kationów. Następnie, ren sorbuje się wykorzystując anionowymienną żywicę A170. Należy zaznaczyć, że autorzy pracy szczególną uwagę zwracają na etap przygotowania żywicy przed sorpcją. Kondycjonowanie jonitu 4% m/m roztworem kwasu chlorowodorowego skutkuje otrzymaniem chlorkowej postaci jonitu. Zatem przepuszczając roztwór renowy przez złożę obecne jony potasu pozostają w roztworze w formie dobrze rozpuszczalnego chlorku potasu. Pozwala to tym samym na eliminację takiego zanieczyszczenia jakim jest potas, którego eliminacja z renianu(VII) amonu w procesie krystalizacji jest trudna. Po elucji renu za pomocą 8% m/m roztworu amoniaku z amoniakalnych eluatów usuwa się pozostałe zanieczyszczenia

kationowe jednak tym razem przepuszczając amoniakalny eluat przez złożę żywicy kationowymiennej Purolite MTS9500. W **tabeli 9** przedstawiano skład roztworu po elucji oraz po eliminacji zanieczyszczeń kationowych w procesie sorpcji.

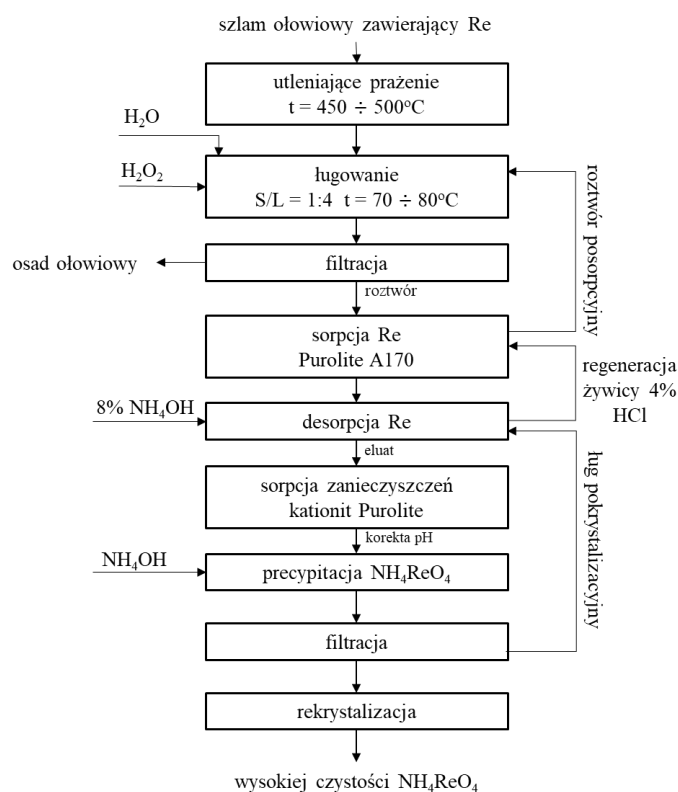
Tabela 9. Skład amoniakalnego eluatu renowego po sorpcji na złożu żywicy kationowymiennej MTS9500 [52].

| pierwiastek | Re | Fe³⁺ | Cu²⁺ | Pb²⁺ | Zn²⁺ | Ni²⁺ | Cd²⁺ | Co²⁺ |
|--|-----------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| stężenie po elucji [mg/dm ³] | 15000,000 | 13,500 | 0,020 | 15,900 | 34,500 | 1,520 | 26,500 | 0,100 |
| stężenie po oczyszczaniu [mg/dm ³] | 14200,000 | 2,400 | 0,010 | 0,090 | 3,200 | 0,200 | 0,090 | 0,001 |

W końcowym etapie ścieżki technologicznej po zateżeniu roztworu w aparacie wyparnym, krystalizowany jest zanieczyszczony renian(VII) amonu charakteryzujący się składem przedstawionym w **tabeli 10**. Zanieczyszczony APR poddaje się następnie rekrytalizacji, dla usunięcia takich zanieczyszczeń jak Ca, Cu i Na, otrzymując tym samym APR o czystości AP-00 [52]. Schemat technologii odzysku renu ze szlamów ołowiowych do produkcji renianu(VII) amonu przedstawiono na **rysunku 5** [52].

Tabela 10. Zawartość zanieczyszczeń w zanieczyszczonym APR po krystalizacji [52].

| pierwiastek | Re | Fe | Ca | Mn | Cu | Ni | K | Na | Mo |
|--------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------|-----------|-----------|
| zawartość [% m/m] | 67,9300 | <0,0002 | 0,0500 | 0,0001 | 0,0016 | <0,0002 | 0,0008 | 0,0060 | <0,0050 |



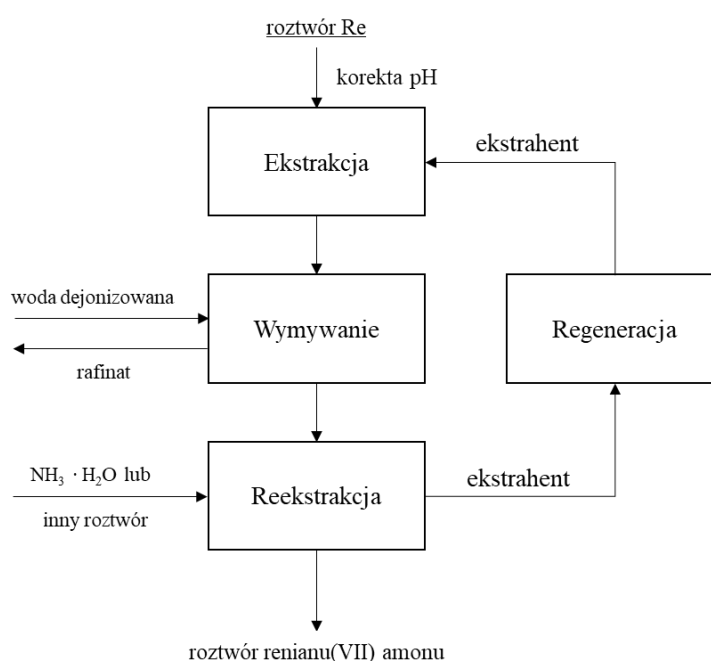
Rysunek 5. Schemat produkcji wysokiej czystości renianu(VII) amonu z szlamów ołowiowych [52].

Przytoczone wyżej przykłady odzysku renu z wykorzystaniem wymiany jonowej wskazują, że sorpcja stanowi dogodny, a zarazem skuteczny sposób na odzysk renu ze źródeł pierwotnych. Ze względu na występowanie wielu zanieczyszczeń w roztworach, z których odzyskiwany jest ren, otrzymany w wyniku procesu eluat renowy, a następnie produkt końcowy – renian(VII) amonu, zawiera znaczną ilość zanieczyszczeń. W związku z czym konieczne jest zastosowanie dodatkowych procesów oczyszczania, z czego najczęściej wykorzystywaną metodą jest rekryształizacja.

4.1.2. Ekstrakcja rozpuszczalnikowa

Oprócz dużej dostępności żywic stosowanych do sorpcji renu metal ten, występujący w roztworze w formie jonów renianowych(VII), może być odzyskiwany przez ekstrakcję rozpuszczalnikową [53]. W porównaniu z wymianą jonową ekstrakcja rozpuszczalnikowa jest zazwyczaj szybszą metodą, umożliwiającą uzyskanie równie wysokich parametrów wydajnościowych przy zachowaniu dużej selektywności. Do odzysku renu z roztworów wodnych można stosować takie ekstrahenty organiczne jak: trioktyloaminę (TOA) [53], fosforan tributylu (TBP) [54], Aliquat 336 [55], diizododecyloamina (DIDA) [56] lub A101 należący do grupy amidów [57]. Z wykorzystaniem ekstrahentów można również tworzyć mieszaniny wieloskładnikowe stosowane do ekstrakcji renu [53,55,57,58]. Wadą odzysku renu

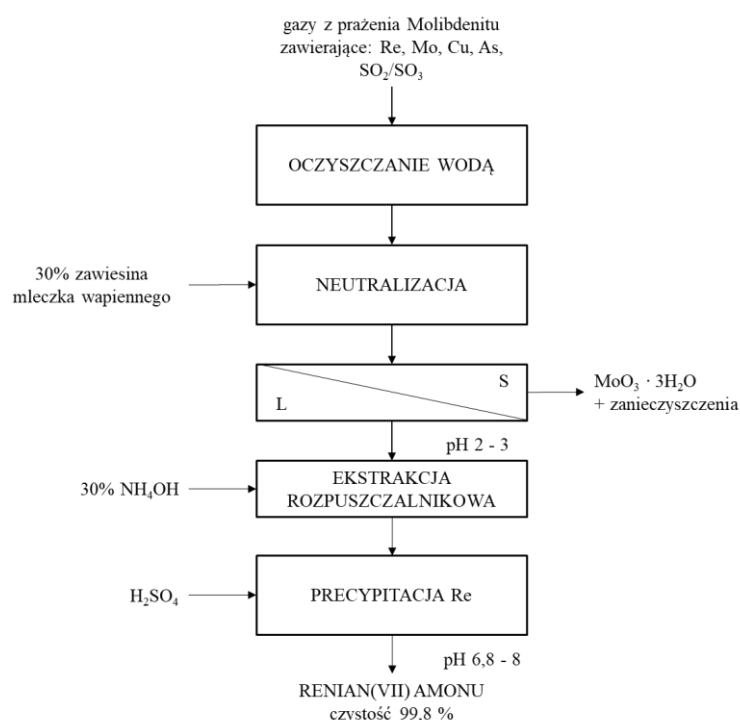
przez ekstrakcję rozpuszczalnikową jest generowanie odpadów organicznych, często stanowiących zagrożenie dla środowiska naturalnego. Dobór odpowiedniego sposobu regeneracji ekstrahenta jest kluczowym aspektem warunkującym ponowne jego wykorzystanie w obiegu zamkniętym (**rysunek 6**). W procesie ekstrakcji końcowym produktem technologii jest nieorganiczny roztwór zawierający ren, z którego można wykrystalizować renian(VII) amonu. Dostępne w literaturze przykłady odzysku renu z roztworów przemysłowych z zastosowaniem ekstrakcji dotyczą doboru optymalnych parametrów procesu. Na wydajność oraz selektywność odzysku renu wpływają takie czynniki jak: stosunek fazy organicznej do wodnej, skład i stężenie mieszaniny ekstrahującej, temperatura, wartość pH oraz czas kontaktu faz [54].



Rysunek 6. Schemat ekstrakcji renu z kwaśnego ścieku przemysłowego [4].

Przykładem badań związanych odzyskiem renu z kwaśnych roztworów powstałych po prażeniu koncentratów molibdenowych z wykorzystaniem ekstrakcji rozpuszczalnikowej jest praca Kim i współautorów [59]. Zaproponowana metoda obejmuje następujące etapy: neutralizację roztworu, ekstrakcję renu, reekstrakcję oraz krystalizację soli APR. W pierwszym etapie procesu przez neutralizację roztworu zawiesiną mleczka wapiennego usuwane są takie zanieczyszczenia jak: Mo, As, Fe oraz Cu. Następnie ren ekstrahuje się mieszaniną organiczną o składzie wyrażonym w procentach objętościowych: alanina 10%, izodekanol 10% i anizol-150 80%. Optymalne warunki ekstrakcji to: czas procesu 10 minut

oraz stosunek faz (O/A) równy 1:25. W etapie reekstrakcji renu za pomocą 30% m/m roztworu amoniaku z fazy organicznej otrzymuje się nieorganiczny roztwór amoniakalny zawierający $29,9 \text{ g/dm}^3$ Re oraz $5,6 \text{ g/dm}^3$ Mo, który jest kierowany do krystalizacji soli APR. Krystalizacja renianu(VII) amonu prowadzona jest w układzie zawierającym sól amonową – siarczan(VI) amonu. Amoniakalny roztwór renowy należy zakwasić używając w tym celu 1M roztwór kwasu siarkowego(VI). W wyniku reakcji kwasu z 30% m/m roztworem amoniaku tworzy się siarczan(VI) amonu, a tym samym wrasta przesycenie w układzie. Podczas obniżania wartości pH od wartości 10 do 6,8, poniżej pH 8 wzrost przesycenia skutkuje krystalizacją renianu(VII) amonu. Schemat technologii odzysku renu w formie soli APR przez ekstrakcję rozpuszczalnikową przedstawia **rysunek 7**. W omawianym procesie wydajność krystalizacji wynosi 88% z kolei stężenie renu w roztworze po reekstrakcji spada do poziomu $3,56 \text{ g/dm}^3$. Analiza produktu – renianu(VII) amonu wskazuje na możliwość otrzymania soli o czystości 99,8% m/m [59].



Rysunek 7. Schemat ekstrakcyjnej metody odzysku renu w formie renianu(VII) amonu [59].

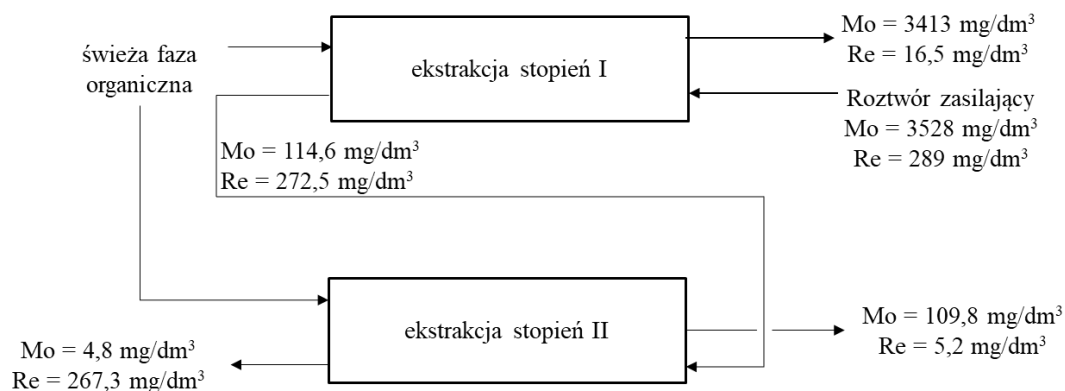
Zawartość molibdenu w kwaśnym ścieku z reguły znacznie przewyższa stężenie renu, ponieważ roztwór generowany jest w procesie prażenia koncentratów molibdenowych. W roztworach o wartości pH poniżej 1, molibden występuje w formie kationów MoO_2^{2+} . Po podniesieniu wartości pH roztworu molibden przechodzi w formę H_2MoO_4 , która ulega

konkurencyjnej solwatacji, np. z fosforanem tributylu (TBP), pozostawiając tym samym jony ReO_4^- w roztworze [60]. Stąd eliminacja zanieczyszczenia molibdenowego przez ekstrakcję rozpuszczalnikową stanowi ważny kierunek badań [61]. W pracy Salehi i współautorów opisano badania selektywnego rozdziału renu i molibdenu z kwaśnego ścieku o składzie przedstawionym w **tabeli 11**, stosując w tym celu ekstrakcję rozpuszczalnikową [62].

Tabela 11. Skład kwaśnego ścieku kierowanego do ekstrakcji renu [62].

| pierwiastek | Re | Mo | Fe | Mg | S | As | Cu | Al | Ca | K | Na | Si | Zn |
|--------------------------------|-----|------|------|-----|------|----|-----|-----|-----|----|-----|-----|----|
| stężenie [mg/dm ³] | 289 | 3528 | 1196 | 371 | 3078 | 37 | 331 | 179 | 504 | 58 | 687 | 120 | 24 |

W omawianej pracy rozdział renu od molibdenu z kwaśnego ścieku uzyskano dzięki zastosowaniu dwustopniowej ekstrakcji rozpuszczalnikowej. W pierwszym etapie molibden można usunąć z wydajnością 99,8% w kontakcie kwaśnego ścieku z mieszaniną kwasu di(2-etyloheksylo)fosforowego (D2EHPA) i fosforanu tributylu (TBP). Następnie pozostały w roztworze ren ekstrahuje się wykorzystując 10% v/v roztwór TOA rozpuszczonej w dodekanolu. Przy zachowaniu stosunku faz O/A 1:20 ren można odzyskać z wydajnością 99,6%, otrzymując tym samym fazę organiczną o niskiej zawartości molibdenu (**rysunek 8**).



Rysunek 8. Schemat dwustopniowej ekstrakcji Re i Mo z kwaśnego ścieku [62].

Po reekstrakcji renu 32% m/m wodnym roztworem amoniaku oraz po zateżeniu przez odparowanie krystalizowany jest renian(VII) amonu. Salehi i współautorzy opisują proces krystalizacji renianu(VII) amonu również poprzez obniżenie wartości pH amoniakalnego roztworu po reekstrakcji do poziomu z przedziału 6,5 – 7,0 przez dodatek kwasu

siarkowego(VI) [62]. W opisanej technologii wydajność krystalizacji, obliczona na podstawie zawartości renu w roztworze przed i po procesie, wynosi 89,4%. Jednakże czystość finalnego produktu jest niższa (95,8% m/m czystego związku) w porównaniu z solą APR otrzymaną w poprzedniej pracy (Kim i współautorów) [59]. Wykonana analiza XRD soli renowej ujawniła obecność występowanie siarczynu(VI) amonu. Zatem w układzie, z którego krystalizowana jest sól APR występuje zjawisko współkrystalizacji dwóch soli. Otrzymanie produktu o większym stopniu czystości wymaga dalszego oczyszczanie renianu(VII) amonu przez rekrystalizację [62].

Fosforan tributyłu może być również stosowany do selektywnego odzysku renu bezpośrednio z kwaśnych roztworów przemysłowych w procesie ekstrakcji jednostopniowej. Jednak uzyskanie dużego stopnia rozdzielności, szczególnie renu od molibdenu, wymaga kontroli takich parametrów procesowych jak: wartość pH, czas kontaktu, stosunek faz, temperatura oraz stężenie ekstrahenta [34]. Wyniki badań opisane w pracy Cheema i współautorów wskazują, że wydajność oraz selektywność ekstrakcji renu maleje wraz ze wzrostem wartości pH [34]. Prowadząc proces z wykorzystaniem roztworu o wartości pH – 0,3 oraz przy zachowaniu takich warunków jak: stężenie TBP 0,65 mol/dm³, O/A 1:1, temperatura 30°C i czas kontaktu 10 minut, selektywną ekstrakcję renu można przeprowadzić z wydajnością 96,6% [34].

4.1.3. Inne metody

Oprócz klasycznych metod wymiany jonowej z zastosowaniem żywic oraz ekstrakcji rozpuszczalnikowej ren może być odzyskiwany z wykorzystaniem technik precypitacyjnych lub sorpcyjnych z wykorzystaniem takich materiałów jak: węgiel aktywny, modyfikowane kompozyty węglowe, sfunkcjonalizowane nanocząstki lub żele krzemionkowe [4,36,63].

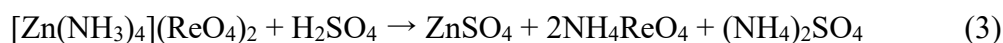
Sorbentem wykazującym dużą zdolność wiązania jonów renianowych(VII) jest węgiel aktywny. Seo i współautorzy w swoich badaniach prezentują wyniki odzysku renu z kwaśnego ścieku generowanego w procesie prażenia molibdenitów przeprowadzając sorpcję na węglu aktywnym [35]. Sorbent nie jest jednak selektywny w stosunku do jonów molibdenowych. W procesie sorpcji jonów renianowych(VII) na każdy jeden gram suchej masy węgla sorpcji ulega odpowiednio: 14,5 mg renu oraz 4,2 mg molibdenu. Elucja renu z wydajnością 91,5% jest możliwa przy przemywaniu węgla aktywnego 1M wodnym roztworem amoniaku w temperaturze 95°C. W tych samych warunkach zaadsorbowany molibden również przechodzi do eluatu, wpływając tym samym na końcową czystość renianu(VII) amonu [35]. Do innych materiałów sorpcyjnych można zaliczyć kompozyty

węglowe powlekanie miedzią [64]. Zsyntezowane materiały wykazują lepszą zdolność sorpcji renu w porównaniu z węglem aktywnym dzięki obecności miedzi, która odpowiada za przyciąganie elektrostatyczne pomiędzy jonami renianowymi(VII), a grupami funkcyjnymi na powierzchni adsorbentu [64]. Lou i współautorzy w swojej publikacji zaproponowali odzysk renu, wykorzystując jako sorbent zsyntezowany kopolimer na bazie winyloimidazolu z funkcyjnymi grupami diwinylobenzenu [65]. Otrzymany sorbent charakteryzuje się dużą pojemnością sorpcji renu, wynoszącą 517,61 mg metalu na 1 g suchej masy sorbentu oraz selektywnością w odniesieniu do jonów molibdenowych [65]. Również w literaturze można znaleźć dane dotyczące zastosowania biomasy (chitozanu) modyfikowanej cieczą jonową [66]. Kolejnym przykładem jest sorpcja renu przy użyciu paramagnetycznych nanocząstek Fe₃O₄. Zaletą tego procesu jest możliwość szybkiej separacji sorbentu zawierającego ren od roztworu kwaśnego ścieku za pomocą pola magnetycznego. Jednak maksymalny stopień odzysku renu jaki można uzyskać wynosi 81,71% dla czasu kontaktu wynoszącego 60 minut [36].

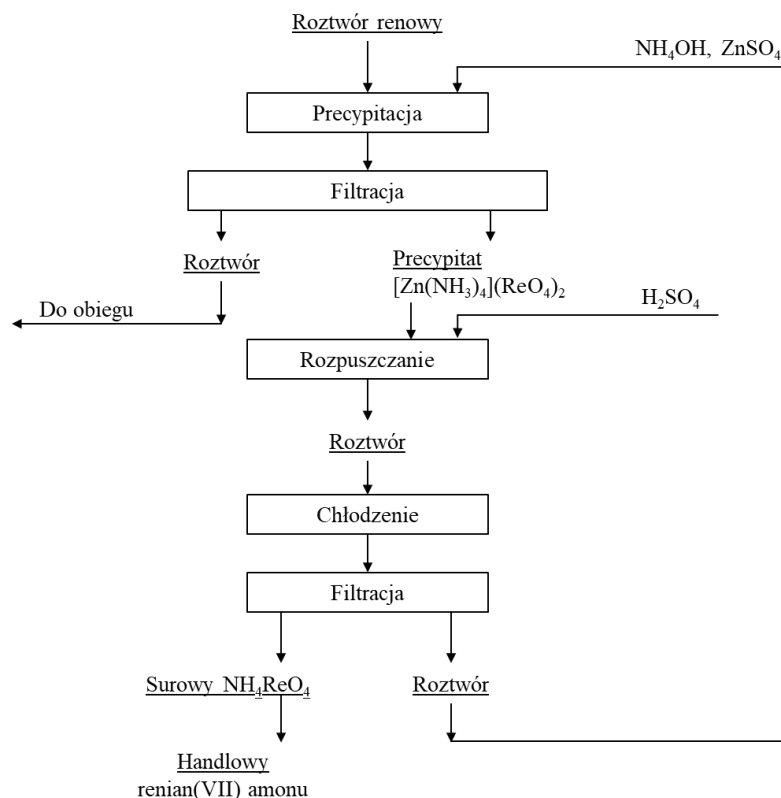
Oprócz stosowania różnego rodzaju sorbentów, ren może być odzyskiwany wykorzystując metody strąceniowe [67,68]. Hong wraz z współautorami opisują w swojej pracy metodę redukującego strącania renu z kwaśnego ścieku w formie ReS₂ poprzez dodatek roztworu tiosiarczanu sodu pełniącego funkcję reduktora [67]. W wyniku reakcji ren, występujący w roztworze w formie jonów ReO₄⁻ na stopniu utlenienia VII, redukowany jest do związku ReS₂, w którym metal występuje na IV stopniu utlenienia. Prowadząc proces redukującego strącania w temperaturze 70°C z dodatkiem flokulantu (poliakryloamidu) już po 15 minutach z roztworu można wytrącić 98,89% renu [67]. Innym przykładem metody strąceniowej jest praca Zagorodnyaya i Abishieva, w której przedstawiona jest metoda wytrącania renu w postaci kompleksowego związku o wzorze [Zn(NH₃)₄](ReO₄)₂ [68]. Wprowadzając siarczan(VI) cynku do amoniakalnego roztworu zawierającego jony ReO₄⁻, zgodnie z poniższymi równaniami, zachodzi reakcja, której produktem jest kompleks renianu(VII) tetraaminacynku(II).



Następnie otrzymany produkt rozpuszcza się w roztworze kwasu siarkowego(VI), z którego po zateżeniu krystalizowany jest renian(VII) amonu. Reakcje tę można zapisać poniższym równaniem:



W celu poprawy wydajności krystalizacji do układu dodawany jest również siarczan(VI) amonu, pełniący funkcję odczynnika wysalającego. Tym samym można osiągnąć wydajność procesu na poziomie 78%. Schemat metody wytrącania renu w postaci związku kompleksowego przedstawia **rysunek 9**.



Rysunek 9. Strąceniowa metoda odzysku renu [68].

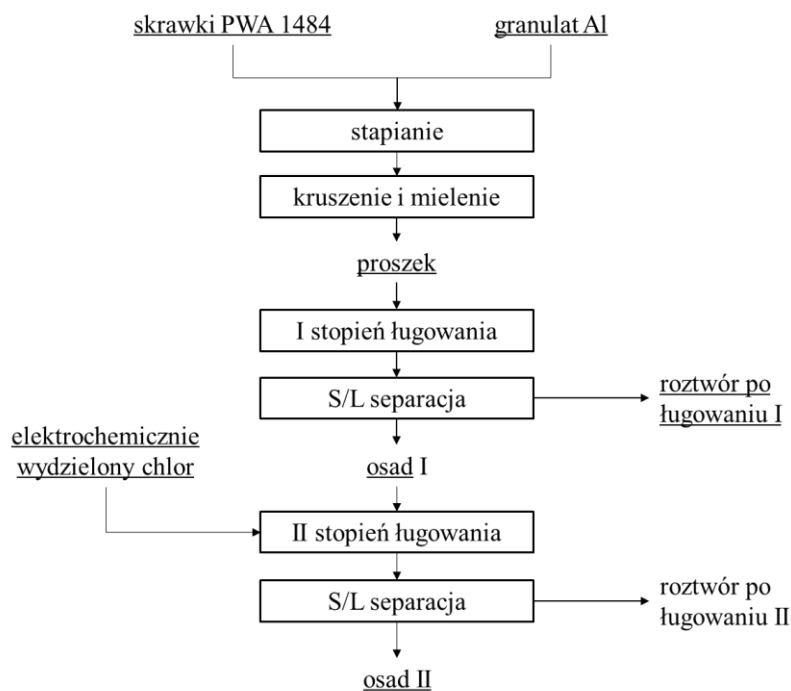
4.2. Recykling renu czyli odzysk metalu ze źródeł wtórnych

Świadomość ciągłego zubożania zasobów renu w skorupie ziemskiej skłania do poszukiwań oraz rozwoju nowych technologii recyklingu materiałów zawierających ren. Zidentyfikowane światowe zdolności recyklingowe renu przekraczają 56 ton na rok, z czego około 70% przypada łącznie na USA i Niemcy [6]. Recykling renu koncentruje się głównie na przerobie złomów superstopów oraz zużytych katalizatorów z przemysłu petrochemicznego. Ren odzyskiwany ze zużytych katalizatorów jest przeważnie wykorzystywany do produkcji nowych. Jedynie jego mała część trafia na otwarty rynek. Stąd przetwórstwo katalizatorów odbywa się w większości w układach zamkniętych, przez co ren pozostaje w przemyśle katalitycznym [6,23]. Szacowane łączne zdolności produkcyjne renu z recyklingu katalizatorów wynoszą 26 ton/rok [6]. Do czołowych producentów renu z katalizatorów należy

niemiecka firma Heraeus, której zdolność produkcyjna wynosi 10 ton/rok [6]. Z kolei aspekcie recyklingu superstopów wymienić można Umicore w USA ze zdolnością do odzysku 7 ton/roku renu oraz Maritime House, ze zdolnością odzysku 6 ton/rok [6]. Obie firmy odzyskują reny w formie zarówno peletek, jak i renianu(VII) amonu o czystości katalitycznej [6]. W Polsce do firm zajmujących się odzyskiem renu ze złomu superstopów należy firma Innovator, wykorzystująca metodę chemicznego bądź elektrochemicznego roztwarzania. W swoim portfolio firma Innovator oferuje w sprzedaży renian(VII) amonu o czystości 99,9% m/m [69].

Recykling superstopów nie jest procesem prostym, ponieważ stopy mogą zawierać ponad 20 składników stopowych oraz charakteryzują się dużą odpornością termiczną, chemiczną i mechaniczną [16]. W związku z tym recykling superstopów wymaga zastosowania skomplikowanych procesów piro- lub hydrometalurgicznych, jak również często procesów łączących obie te techniki w celu odzysku renu [8,16,70]. Procesy związane z recyklingiem superstopów obejmują najczęściej: bezpośredni przetop zużytego złomu, prażenie utleniające, kalcynację lub elektrochemiczne roztwarzanie [6].

Przykładem recyklingu złomów superstopów, łączącym pirometalurgiczną obróbkę wstępną oraz hydrometalurgiczny odzysk renu, jest praca dotycząca odzysku metalu ze złomów superstopów PWA1484, zawierających 2,68% m/m renu [71]. Złom w pierwszej kolejności jest poddawany wstępnej obróbce pirometalurgicznej w temperaturze 1500°C, a następnie obróbce mechanicznej, polegającej na kruszeniu oraz mieleniu. Otrzymany proszek stopowy o uziarnieniu poniżej 150 µm jest następnie ługowany dwuetapowo w roztworze kwasu chlorowodorowego (**rysunek 10**). Pierwszy stopień ługowania prowadzi się w 4M roztworze kwasu chlorowodorowego w temperaturze 90°C, ługując materiał przez 60 minut. Na tym etapie do roztworu przechodzi głównie nikiel natomiast reny w 97,6% nie ulega roztworzeniu, pozostając w osadzie. Odzysk renu z proszków stopowych jest możliwy dzięki zastosowaniu procesu elektrochemicznego roztwarzania, czyli procesu ługowania prowadzonego w obecności elektrochemicznie wydzielonego chloru. Stąd w drugim etapie prowadząc proces w temperaturze 80°C przez 20 minut można odzyskać reny z wydajnością 99,9% [71].

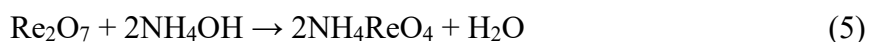


Rysunek 10. Odzysk renu ze złomów superstopów PWA 1484 [71].

Połączenie metod piro- oraz hydrometalurgicznych ma również zastosowanie w odzysku renu w formie renianu(VII) amonu z odpadów powstających przy produkcji drutów wolframowo – renowych, zawierających od 3,1% m/m do 3,4% m/m Re [8]. Prażenie materiału w temperaturze 900°C przez 18 godzin w atmosferze utleniającej skutkuje przejściem metalicznego renu w lotną postać tlenku renu(VII), według poniższego równania:



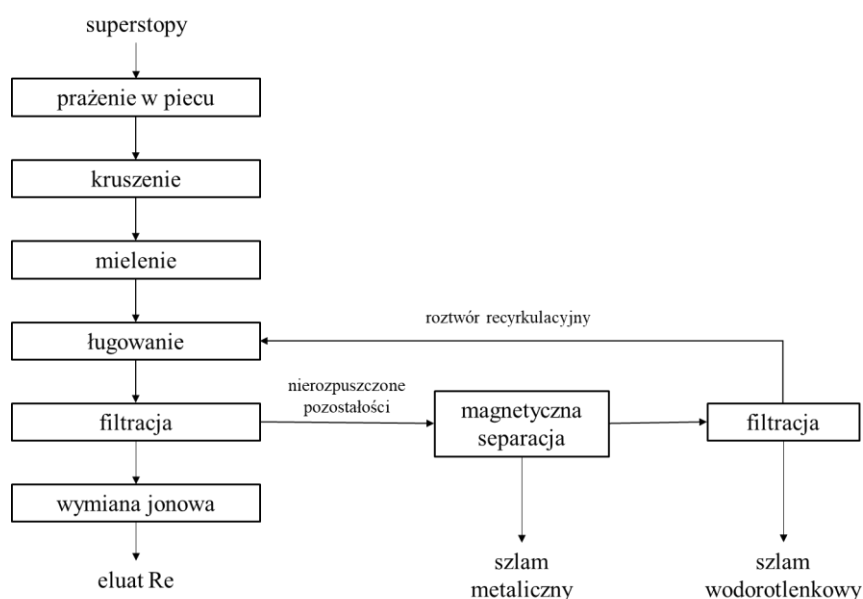
Podczas prażenia odpadów w postaci drutów W-Re zawierających 3,27% m/m renu, 65,1% m/m metalu zawartego w materiale można odzyskać w formie lotnego tlenku renu(VII). W kolejnym etapie prowadzonym w skruberze, w wyniku kontaktu tlenku renu(VII) z 50% m/m roztworem amoniaku z dodatkiem 10% m/m roztworu nadtlenu wodoru otrzymuje się roztwór zawierający renian(VII) amonu. Etap ten można przedstawić poniższym równaniem:



Z tak otrzymanego roztworu można wykrystalizować renian(VII) amonu wykorzystując dwie metody. Pierwsza ścieżka krystalizacji polega na odparowaniu możliwie największej objętości roztworu, aż do uzyskania gęstej pulpy soli APR. Następnie osad suszy się w temperaturze 110°C, do uzyskania stałej masy krystalicznego osadu renianu(VII) amonu. W drugiej metodzie

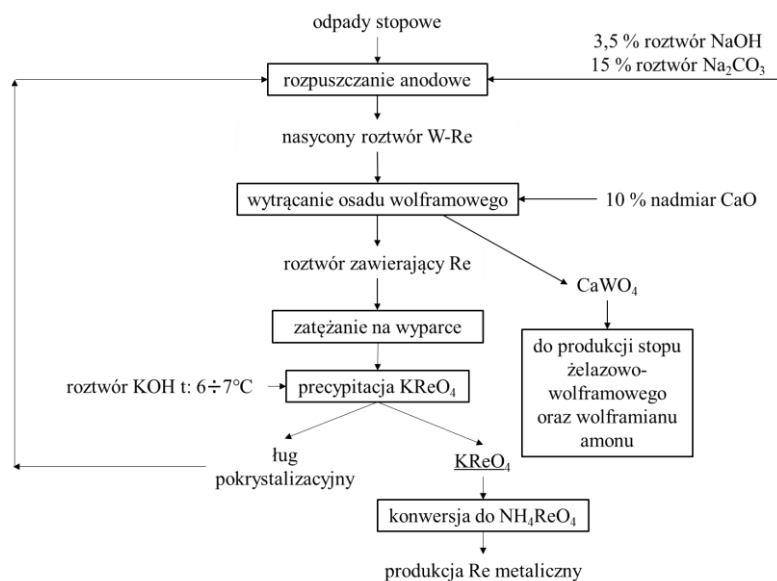
roztwór zawierający renian(VII) amonu, należy odparować tylko do zredukowania objętości o około 90% v/v, tak aby otrzymać stężenie renu w roztworze w granicach 25 – 50 g/dm³. Następnie przez chłodzenie krystalizowany jest renian(VII) amonu. W przedstawionej pracy analiza SEM produktów krystalicznych wskazuje na otrzymanie bardziej jednorodnych kryształów wykorzystując drugą ścieżkę krystalizacji. Według uzyskanych wyników z 1500 g materiału odpadowego (drutów W-Re) można otrzymać od 30 g do 35 g kryształów renianu(VII) amonu [8].

Kolejnym przykładem zastosowania połączenia metod piro- i hydrometalurgicznych jest technologia recyklingu superstopów opracowana w niemieckiej firmie H. C. Starck Tungstem Powders [70]. Według tej technologii złomy superstopów w pierwszej kolejności stapia się z dodatkiem substancji, takich jak: NaOH, Na₂CO₃ i Na₂SO₄, w temperaturze z zakresu od 850°C do 1100°C w piecu obrotowym. Powstały stop jest następnie schładzany i przesyłany do procesu rozdrabniania w celu otrzymania frakcji o uziarnieniu poniżej 2 mm. Po obróbce termicznej oraz mechanicznej materiał kieruje się do ługowania aby odzyskać ren. Z roztworu po ługowaniu metal odzyskuje się z wykorzystaniem wymiany jonowej. Następnie z amoniakalnego eluatu renowego po zateżaniu przez odparowanie krystalizowany jest renian(VII) amonu. Schemat technologii recyklingu superstopów, uwzględniający obróbkę termiczną i mechaniczną jak również odzysk renu z wykorzystaniem metod hydrometalurgicznych przedstawia **rysunek 11** [70].



Rysunek 11. Technologia recyklingu superstopów w firmie H. C. Starck Tungstem Powders [70].

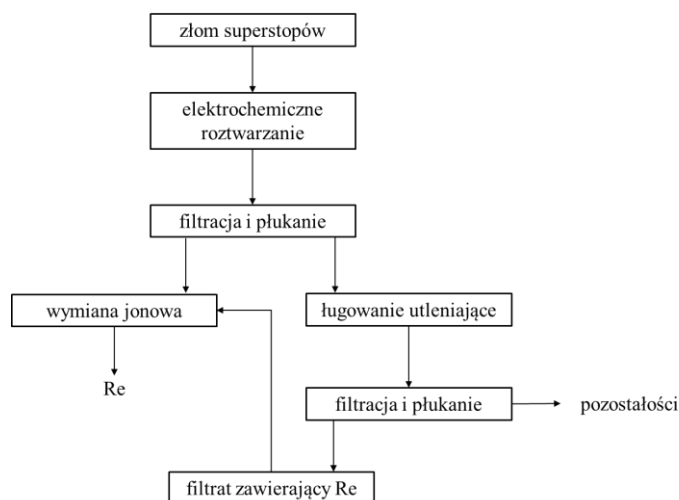
Odpady skrawków stopów wolframowo-renowych (VR-5 i VR-20) poddaje się również recyklingowi wykorzystując tylko elektrochemiczne roztwarzanie anodowym prądem sinusoidalnym [22]. Zamiast kwasu chlorowodorowego, jako elektrolit można wykorzystać roztwory takie jak: 3,5% m/m roztwór NaOH lub 15% m/m Na_2CO_3 . Proces elektrochemicznego roztwarzania należy prowadzić w zmiennym prądzie z zakresu od 1 A do 4 A, w temperaturze nie przekraczającej 80°C . Otrzymany roztwór zawierający $>80 \text{ g/dm}^3$ wolframu oraz od 5 g/dm^3 do 10 g/dm^3 renu kieruje się do dalszych etapów związanych z wytrącaniem wolframu a następnie renu. Ren jest krystalizowany w formie trudnorozpuszczalnego związku KReO_4 . Proces wytrącania należy prowadzić poprzez dodatek KOH oraz w temperaturze z przedziału $6 - 7^\circ\text{C}$. Niska temperatura zmniejsza rozpuszczalność renianu(VII) potasu, co wpływa na większy stopień odzysku metalu. Wykrystalizowany renian(VII) potasu stanowi produkt przejściowy w produkcji handlowych produktów renu, takich jak: NH_4ReO_4 , a następnie renu metalicznego. Wyniki badań opisane przez autorów wskazują na możliwość odzysku renu w formie KReO_4 , z wydajnością maksymalnie 82% dla stopów oznaczonych symbolem VR-20. Schemat odzysku renu przedstawia **rysunek 12** [22].



Rysunek 12. Odzysk renu ze stopów wolframowo-renowych [22].

Superstopowy oprócz renu zawierają inne metale stanowiące wyzwanie w ich selektywnym rozdzieleniu w procesie produkcji czystego renianu(VII) amonu. Podczas elektrochemicznego roztwarzania złomów superstopów metale takie jak: Co, Ni, Cr czy Al, przechodzą do roztworu w formie rozpuszczalnych soli. Natomiast Ta, W oraz Hf, pozostają w osadzie jako tlenki, tworząc tzw. osad metali trudno topliwych [22]. W dostępnych patentach można znaleźć informację odnośnie zastosowania elektrochemicznego roztwarzania w celu odzysku renu ze złomów superstopów [72,73]. Złomy roztwarza się najczęściej w roztworze kwasu

chlorowodorowego o stężeniu z przedziału od 15% m/m do 25% m/m. Z racji na dużą odporność chemiczną złomów superstopów, elektrochemiczne roztwarzanie wymaga stosowania katodowych gęstości prądu z zakresu od 80 A/m² do 600 A/m² oraz utrzymywania temperatury elektrolitu w granicach od 60°C do 80°C. Z roztworów poprocesowych ren odzyskuje się za pomocą wymiany jonowej (**rysunek 13**).



Rysunek 13. Technologia elektrochemicznego roztwarzania superstopów [72,73].

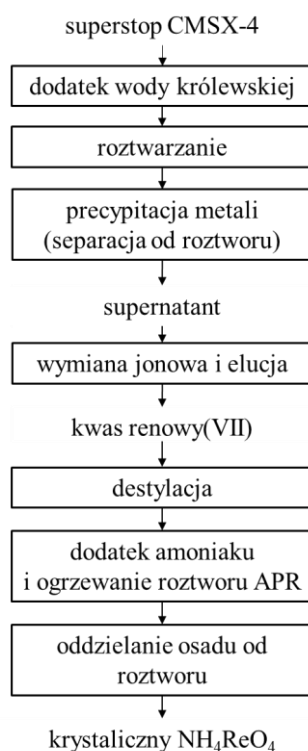
Inną metodą opisaną w literaturze, dotyczącą odzysku renu ze złomu superstopów, jest roztwarzanie odpadów w roztworze wody królewskiej. Gonzalez-Rodriguez i współautorzy, w swojej publikacji zaprezentowali metodę recyklingu superstopów CSMX-4 o składzie przedstawionym w **tabeli 12**, stosując metodę roztwarzania w agresywnym środowisku wody królewskiej [74].

Tabela 12. Skład superstopów CSMX-4 [74].

| pierwiastek | Re | Ni | Co | Cr | W | Mo | Al | Ti | Ta |
|--------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| zawartość [% m/m] | 3,0 | 60,7 | 9,6 | 6,5 | 6,4 | 0,6 | 5,6 | 1,0 | 6,5 |

W porównaniu do elektrochemicznego roztwarzania, roztwory po ługowaniu w wodzie królewskiej, zawierające ren, przed odzyskiem należy zneutralizować, w celu uniknięcia zniszczenia jonitu. Wykonane przez autorów i opisane w publikacji symulacje termodynamiczne (oprogramowanie MEDUSA) wskazują, że podczas neutralizacji silnie kwaśnego roztworu wody królewskiej przez podniesienie pH, można wytrącić większość roztworzonych metali, stanowiących zanieczyszczenie w późniejszym etapie krystalizacji renian(VII) amonu. Po osiągnięciu wartości pH 8, poprzez dodatek stałego wodorotlenku sodu,

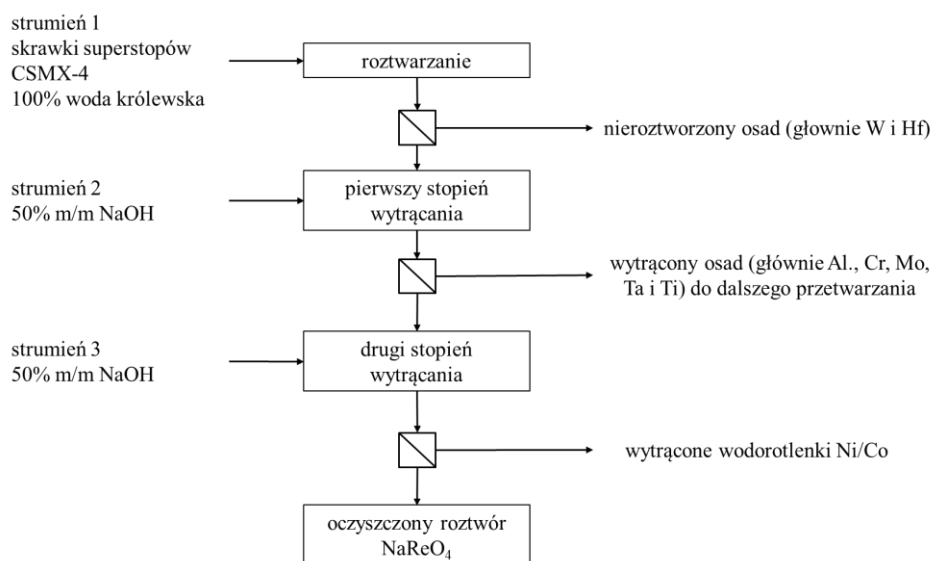
takie metale jak: Ti, Ta, Mo, Ni, Al oraz Co ulegają wytrąceniu z roztworu, co według autorów przekłada się na ich niskie stężenie w roztworze wynoszące poniżej 2 mg/dm³ dla każdego z metali. Dodatkowo wzrost wartości pH nie wpływa na stężenie renu w roztworze [74]. W pracy autorzy opisali badania związane z odzyskiem renu przez sorpcję, z wykorzystaniem silnie zasadowej żywicy anionowymiennej Dowex Marathon A. W omawianej pracy krystalizacja renianu(VII) amonu nie była prowadzona bezpośrednio z eluatów renowych. Z roztworu po elucji przez destylację frakcjonowaną w temperaturze 185°C, odzyskiwano ren w postaci kwasu renowego(VII). Z najczystszej frakcji kwasu renowego(VII), po neutralizacji 25% roztworem amoniaku oraz odparowaniu krystalizowano renian(VII) amonu o czystości 92,88% m/m. Schemat technologii recyklingu superstopów CSMX-4 przedstawia **rysunek 14**.



Rysunek 14. Recykling złomów superstopów CSMX-4 [74].

Roztworzenie złomów superstopów CSMX-4 w wodzie królewskiej nie zawsze skutkuje uzyskaniem wysokich wydajności odzysku renu. W kontakcie stopu z roztworem na powierzchni roztwarzanego materiału tworzy się chemicznie odporna powłoka, której obecność obniża wydajność odzysku renu [75]. Według Mamo i współautorów wspomagając proces roztwarzania superstopów w wodzie królewskiej za pomocą ultradźwięków eliminuje się ochronną powłokę, wystawiając tym samym nieroztworzona powierzchnię na działanie roztworu [75]. Na podstawie badań autorzy pracy zaobserwowali, że sonikacja ultradźwiękami

poprawia odzysk renu o 7,38% [75]. Dodatkowo w pracy zbadano zależność roztwarzania superstopów CSMX-4 w rozcieńczonych roztworach wody królewskiej o mniejszym stężeniu: 20% v/v oraz 60% v/v. Po roztwarzaniu superstopów w 20% v/v roztworze oraz po upływie 10 godzin, odzysk renu wynosi maksymalnie 10% [75]. Z roztworu wody królewskiej po roztwarzaniu superstopów poprzez dwuetapową neutralizację można wytrącić takie metale jak: Ta, Ti, Mo, Cr i Al, Ni i Co, zachowując tym samym straty renu nieprzekraczające 0,1% (**rysunek 15**). Końcowym etapem technologii jest roztwór zawierający renian(VII) sodu, który może zostać wykryształizowany przez odparowanie.

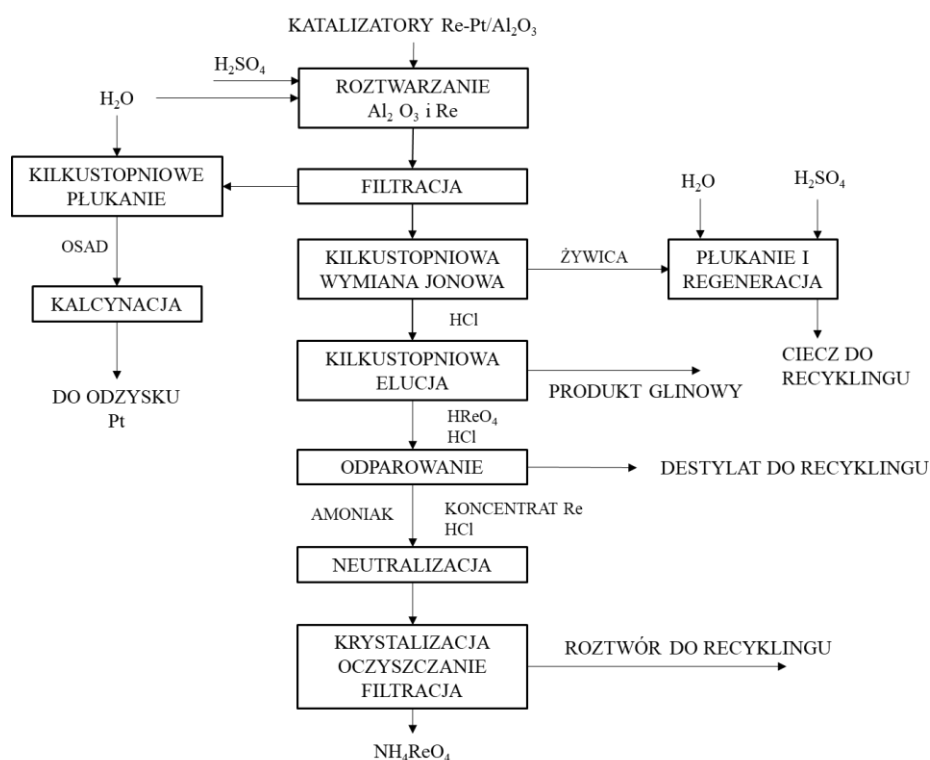


Rysunek 15. Schemat procesu odzysku renu z superstopów CSMX-4 [75].

Kolejnym przykładem zastosowania elektrochemicznego roztwarzania do odzysku renu z superstopów CMSX-4 jest praca Srivastava i współautorów [76]. Wykorzystane do badań wielkogabarytowe złomy superstopów, będące elementami turbin silników odrzutowych, roztwarza się w roztworze kwasu chlorowodorowego o stężeniu 4M w temperaturze 90°C, w obecności elektrochemicznie generowanego chloru. Następnie stosując dwustopniową ekstrakcję przeciwpadową (ekstrahent: trioktyloamina), z roztworu po elektrochemicznym roztwarzaniu odzyskuje się ren. Po reekstrakcji renu za pomocą 5M roztworu amoniaku, z fazy nieorganicznej po zatężeniu przez odparowanie krystalizowany jest renian(VII) amonu [76].

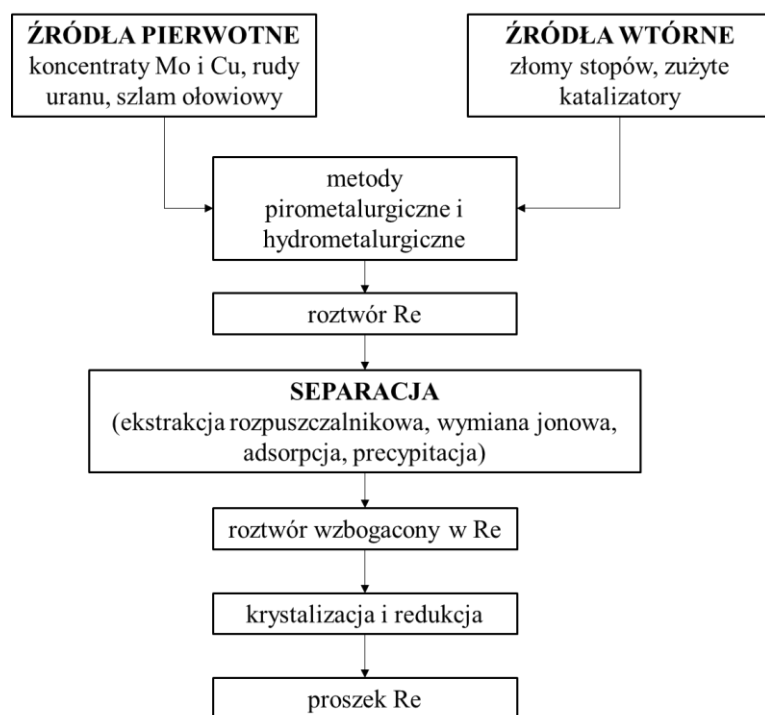
Do innych źródeł wtórnych zawierających ren można zaliczyć zużyte katalizatory [77]. W przypadku recyklingu katalizatorów metody odzysku renu dzielą się na techniki piro- oraz hydrometalurgiczne [78]. Pirometalurgiczne metody obejmują między innymi stopienie masy

katalizatora w alkaliach w wysokich temperaturach w atmosferze utleniającej [79]. Podczas stapiania metal przechodzi w lotną postać tlenku renu(VII), a następnie w kontakcie z wodą tworzy się roztwór, z którego można odzyskać ren [4]. Jednakże ze względu na lotną postać tlenku renu(VII), pirometalurgiczne metody generują straty metalu [78]. Z drugiej strony metody hydrometalurgiczne mają na celu odzysk cennych metali, takich jak Re i Pt, poprzez ługowanie w roztworach kwasów [80–82]. Odzysk renu w formie renianu(VII) amonu, ze zużytych katalizatorów Re-Pt, wykorzystując ługowanie w kwasie siarkowym(VI) przedstawia **rysunek 16**.



Rysunek 16. Proces odzyskiwania renu ze zużytych katalizatorów reformingu [78].

Niezależnie od źródła występowania renu oraz stosowanej metody odzysku metalu, wszystkie technologie prowadzą się do otrzymania roztworu zawierającego ren (**rysunek 17**). Opisane powyżej badania przedstawiają zakres możliwości w doborze odpowiedniej metody oraz warunków prowadzenia procesu, umożliwiających odzysk renu z dużą wydajnością i selektywnością. Niezależnie od wybranej metody w końcowym etapie większości technologii powstaje roztwór wzbogacony w ren, z którego można wykrystalizować handlowy produkt tego metalu – renian(VII) amonu. Jednakże sól otrzymana przez krystalizację zawiera znaczną ilość zanieczyszczeń, których eliminacja odgrywa kluczową rolę przed procesem redukcji do renu metalicznego.



Rysunek 17. Schemat technologii odzysku i recyklingu renu [4].

4.3. Zanieczyszczenia w renianie(VII) amonu

Zanieczyszczenia w renianie(VII) amonu decydują o końcowych właściwościach fizykochemicznych metalicznego proszku renu, co w konsekwencji wpływa na jego zastosowanie w przemyśle. Stąd zawartość konkretnych zanieczyszczeń w soli renowej podlega ścisłym regulacjom. Wymogi stawiane czystości renianu(VII) amonu w krajach go produkujących mogą się różnić [83]. Według Centrum Certyfikacji Rynków Wschodnich w rosyjskiej normie GOST z roku 1990, będącej lokalnym odpowiednikiem standardów normatywizujących ocenę jakości produktów i usług w innych krajach, renian(VII) amonu można zakwalifikować do dwóch klas czystości PRA-1 i PRA-0 (**tabela 13**) [84]. Norma podaje maksymalną zawartość dwunastu pierwiastków mogących występować w renianie(VII) amonu, produkowanym z kazachstańskiej hucie, zlokalizowanej w obwodzie zachodnio-kazachstańskim w mieście Uralsk. Od roku 2009 istnieje nowy podział klasyfikacji czystości renianu(VII) amonu, obejmujący trzy klasy czystości oraz zawierający dodatkowo normowaną zawartość miedzi. Według nowej normy 31411 zawartość renu w soli APR powinna wynosić 69,3% m/m [83,85].

Tabela 13. Normalizowana zawartość zanieczyszczeń w renianie(VII) amonu według normy GOST [83,85].

| pierwiastek | zawartość według normy GOST 48-7-1-90 [ppm] | | zawartość według normy GOST 31411 – 2009 [ppm] | | |
|-------------|---|-------|--|------|-------|
| | PRA-1 | PRA-0 | AP-1 | AP-0 | AP-00 |
| Al | 2,00 | 0,50 | 2,00 | 0,50 | 0,50 |
| Fe | 1,00 | 0,50 | 1,00 | 0,50 | 0,50 |
| K | 10,00 | 5,00 | 10,00 | 5,00 | 1,00 |
| Ca | 3,00 | 0,10 | 3,00 | 1,00 | 1,00 |
| Si | 2,00 | 1,00 | 2,00 | 1,00 | 1,00 |
| Mg | 2,00 | 2,00 | 2,00 | 0,20 | 0,20 |
| Mn | 2,00 | 0,10 | 2,00 | 0,10 | 0,10 |
| Cu | - | - | 1,00 | 0,10 | 0,05 |
| Mo | 1,00 | 0,50 | 10,00 | 0,50 | 0,50 |
| Na | 2,00 | 1,00 | 2,00 | 1,00 | 0,50 |
| Ni | - | 0,20 | 2,00 | 0,50 | 0,20 |
| S | 5,00 | 2,00 | 5,00 | 2,00 | 2,00 |
| P | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 |

- pierwiastek nie jest normowany

W Polsce do firm zajmujących się produkcją renianu(VII) amonu należy KGHM Metraco. Producent podaje specyfikację produktu, która określa zawartość aż 34 pierwiastków. Maksymalna, normowana zawartość poszczególnych zanieczyszczeń w renianie(VII) amonu została przedstawiona w **tabeli 14** [28].

Tabela 14. Normowana zawartość zanieczyszczeń w renianie(VII) amonu produkowanym w KGHM Metraco [28].

| pierwiastek | zawartość [ppm] | pierwiastek | zawartość [ppm] |
|--------------------|------------------------|--------------------|------------------------|
| Ag | 10 | Na | 5 |
| As | 20 | Ni | 5 |
| Au | 10 | P | 20 |
| Ba | 10 | Pb | 5 |
| Ca | 10 | Pd | 10 |
| Cd | 10 | Pt | 10 |
| Cl | 50 | Rh | 10 |
| Co | 5 | Ru | 10 |
| Cr | 5 | S | 20 |
| Cu | 5 | Sb | 10 |
| Fe | 5 | Se | 20 |
| Hg | 1 | Si | 20 |
| Ir | 50 | Sn | 10 |
| K | 20 | Tl | 10 |
| Mg | 5 | V | 20 |
| Mn | 5 | W | 5 |
| Mo | 5 | Zn | 5 |

Do innych dostępnych źródeł zawierających klasy i normy czystości renianu(VII) amonu zalicza się dokument opublikowany na stronie organizacji MMTA (ang. *Minor Metals Trade Association*). Jest to organizacja handlowa reprezentująca firmy zajmujące się handlem, produkcją i przetwarzaniem metali rzadkich i specjalnych. Organizacja MMTA działa na rzecz promowania etycznych praktyk handlowych, zapewnienia wysokich standardów jakości oraz wspierania rozwoju rynku metali rzadkich. Organizacja wyróżnia trzy klasy czystości renianu(VII) amonu [86]. Należą do nich takie klasy jak: bazowa, katalityczna oraz metaliczna (**tabela 15**) [87]. Organizacja ma za zadanie ustalać i przedstawiać akceptowalne standardy czystości metali i ich związków, pomagając w ten sposób w sprawnym funkcjonowaniu handlu metalami [87].

Tabela 15. Klasy czystości renianu(VII) amonu według MMTA [87].

| pierwiastek | klasa czystości | | |
|-------------|-----------------|--------------------|------------------|
| | bazowa [ppm] | katalityczna [ppm] | metaliczna [ppm] |
| Si | 500 | 50 | 30 |
| Fe | | 50 | 20 |
| P | | 200 | 20 |
| K | | 200 | 20 |
| Ca | | 50 | 10 |
| Cu | | 50 | 5 |
| Mg | | 50 | 5 |
| Mn | | 50 | 5 |
| Ni | | 50 | 5 |
| Na | | 50 | 5 |
| Pd | | - | 50 |
| Sn | - | 50 | - |
| Co | - | 50 | 5 |
| Cr | - | 50 | 5 |
| Mo | - | 100 | - |
| Ir | - | 75 | - |
| Ag | - | 50 | - |
| Rh | - | 50 | - |
| Zn | - | 50 | - |
| As | - | 30 | - |
| Sb | - | 30 | - |
| Ru | - | 50 | - |
| W | - | - | 5 |

- pierwiastek nie jest normowany

Większość zanieczyszczeń, na przykład takich jak: Ca, Cd, Cu, Co, Fe, Mg, Mn, Ni, Sr, Zn, tworzą z jonami ReO_4^- sole odznaczające się większą rozpuszczalnością w porównaniu z renianem(VII) amonu [88–90]. Stąd tego typu pierwiastki, które stanowią zanieczyszczenie podczas krystalizacji soli APR, pozostają w ługu pokryształacyjnym nie zanieczyszczając tym samym produktu końcowego. Do grupy metali tworzących reniany(VII), trudniej rozpuszczalne niż renian(VII) amonu, należą: Ag, Rb, Cs oraz K [88,91]. Ich eliminacja z krystalicznego produktu wymaga najczęściej zastosowania dodatkowych metod oczyszczania, do których

można zaliczyć: wymianę jonową, rekrytalizację frakcjonowaną, ekstrakcję rozpuszczalnikową lub elektrodializę membranową [83]. Jednym z bardziej niepożądanych zanieczyszczeń jest potas, którego zawartość w soli APR pogarsza właściwości renu metalicznego otrzymanego w etapie wysokotemperaturowej redukcji wodorem. Podczas redukcji soli renowej potas w niej zawarty utlenia się do K_2O . Tlenek potasu osadza się na powierzchni ziarna metalu pogarszając tym samym jego właściwości, a tym samym ograniczając zastosowanie renu w przemyśle. Eliminacja potasu z soli APR stanowi duże wyzwanie z racji na tworzenie się trudnorozpuszczalnego związku – renianu(VII) potasu.

4.4. Techniki oczyszczania renianu(VII) amonu

Oczyszczanie renianu(VII) amonu może być prowadzone z wykorzystaniem takich technik jak: wymiana jonowa, elektrodializa membranowa oraz rekrytalizacja [92,93]. W każdym z przypadków eliminacja zanieczyszczeń prowadzona jest z wykorzystaniem roztworu zawierającego rozpuszczony renian(VII) amonu. Dobór odpowiedniej metody oczyszczania oraz parametrów umożliwia otrzymanie soli APR, spełniającej wymagania rynku [87]. Spośród przedstawionych poniżej technik oczyszczania każda posiada zalety, jak również pewne ograniczenia. Stosowanie wymiany jonowej do eliminacji zanieczyszczeń na ogół charakteryzuje się długim czasem trwania procesu, co jest uwarunkowane koniecznością osiągnięcia małych natężeń przepływu roztworu przez złożę żywicy [32]. Z drugiej jednak strony, sorpcja zanieczyszczeń w jonicie nie wymaga dużych nakładów energetycznych, a co najważniejsze stopień oczyszczania jest zazwyczaj wysoki [94]. W przypadku elektrodializy oczyszczania renianu(VII) amonu należy zwrócić uwagę na często skomplikowany charakter pracującego układu [95]. Poprawne ułożenie membran oraz doprowadzenie i wyprowadzenie strumieni nadawy, koncentratu i diluatu jest niezbędnym elementem do eliminacji kationowych zanieczyszczeń występujących w roztworze soli APR [96]. Jednakże proces elektrodializy membranowej umożliwia usuwanie zanieczyszczeń z wysoką wydajnością [33]. Najczęściej stosowaną techniką oczyszczania jest rekrytalizacja zanieczyszczonej soli [92,96,97]. W procesie tym ponowne rozpuszczenie soli w wodzie wymaga użycia nakładów energetycznych w formie dostarczonego ciepła. Często jednak produkcja renianu(VII) amonu spełniającego normy czystości, wymaga zastosowania kilku stopni procesu (krystalizacja frakcjonowana). Po każdym stopniu zawarty w ługu pokrytalizacyjnym ren generuje straty metalu, które są minimalizowane przez odzysk renu dostępnymi metodami [68].

4.4.1. Wymiana jonowa

Proces oczyszczania renianu(VII) amonu, otrzymanego jako produkt uboczny w procesie przetopu miedzi może być skutecznie prowadzony z wykorzystaniem wymiany jonowej [98–100]. Cały proces eliminacji zanieczyszczeń realizowany jest z uwzględnieniem następujących etapów. W pierwszej kolejności zanieczyszczony APR rozpuszcza się w wodzie, a następnie nierozpuszczone pozostałości oddziela się z roztworu przez filtrację próżniową [101]. Występujące w roztworze zanieczyszczenia w formie kationów usuwane są przez sorpcję na złożu żywicy kationowymiennej [98]. Czysty renian(VII) amonu otrzymuje się przez krystalizację z oczyszczonego roztworu, wykorzystując technikę krystalizacji przez odparowanie lub chłodzenie jak również połączenie obu metod [101]. Stosowanie wymiany jonowej znacząco redukuje ilość zanieczyszczeń w wykrystalizowanym produkcie, zmniejszając ich zawartość do wartości od 5 ppm do nawet 1 ppm, a tym samym umożliwia otrzymanie produktu o czystości 99,999% [101]. Przykładem oczyszczania renianu(VII) amonu z jonów ołowiu z zastosowaniem wymiany jonowej jest patent autorstwa Zhang i Zhao [102]. W pierwszej kolejności zanieczyszczony APR o zawartości ołowiu 150 ppm rozpuszcza się w wodzie, natomiast nierozpuszczone pozostałości oddziela się przez filtrację próżniową. Następnie, na specjalnie zsyntezowanej w tym celu żywicy, usuwane są jony ołowiu z roztworu. Poprzez sorpcję ołowiu z zastosowaniem złoża żywicy można znacząco zredukować jego zawartość. W końcowym etapie oczyszczony roztwór jest zatężony przez odparowanie tak aby wykrystalizować wysokiej czystości renianu(VII) amonu. Po procesie zawartość ołowiu w wykrystalizowanym APR można zmniejszyć do poziomu 4 ppm [102].

Innym niepożądanym zanieczyszczeniem występującym w renianie(VII) amonu jest potas. Po rozpuszczeniu soli APR w wodzie jony K^+ można skutecznie usunąć stosując wymianę jonową [103]. Jednym z jonitów stosowanych do eliminacji potasu jest silnie kwasowa żywica kationowymienna KU-2. Zagorodnyaya i współautorzy w swojej pracy przedstawiają wyniki badań związanych z oczyszczaniem renianu(VII) amonu głównie od potasu [98]. Prowadząc proces wymiany jonowej przy ustalonych warunkach procesu, tj. z natężeniem przepływu roztworu przez złożę żywicy, mieszczącym się w zakresie od 1 do 2 objętości złoża na godzinę, można usunąć potas z roztworu z wysoką wydajnością. Z zanieczyszczonego potasem renianu(VII) amonu, zawierającego 670 ppm K^+ , po krystalizacji przez zatężenie można otrzymać produkt krystaliczny poniżej normowanej granicy 10 ppm [98]. Innym przykładem badań obejmujących porównanie czterech żywic kationowymiennych (C100 i MB400 firmy Purolite oraz C20 i CT269 firmy Duolite) do eliminacji potasu z renianu(VII) amonu, zostały

opisane w pracy Masumeh i współautorów [104]. W badaniach wykorzystano zanieczyszczoną sól renową zawierającą 3,14% m/m potasu [104]. Na podstawie wyników przedstawionych w **tabeli 16** opisujących zawartość potasu w roztworze po sorpcji można zauważyć, że największą zdolność eliminacji wykazuje żywica C100. W dalszej części pracy na podstawie otrzymanych wyników autorzy pracy opisują dalsze badania, związane z wpływem temperatury na wydajność eliminacji potasu, z zastosowaniem tylko i wyłącznie jonitu C100. Wyniki prób świadczą o negatywnym wpływie wzrostu temperatury na wydajność sorpcji. W pracy nie zostały uwzględnione dalsze działania związane z krystalizacją renianu(VII) amonu [104].

Tabela 16. Zawartość potasu w roztworze po sorpcji oraz wydajność sorpcji potasu [104].

| żywica | zawartość potasu [ppm] | wydajność [%] |
|--------|------------------------|---------------|
| MB400 | 55,0 | 40,02 |
| C20 | 63,30 | 30,97 |
| CT269 | 68,0 | 25,84 |
| C100 | 53,0 | 42,20 |

Obszernym zakresem badań związanych z wykorzystaniem różnych żywic kationowymiennych w celu usuwania potasu jest praca Leszczyńskiej-Sejdy i współautorów [105]. Sorpcję potasu prowadzono z wykorzystaniem kilku typów silnie kwasowych żywic kationowymiennych, takich jak: C150, C160, SGC650 – firmy Purolite, S100, SP112 – firmy Lanxess, CT275, Amberlite252, Amberet1600 – firmy Rohm and Hass, MarathonMSC – firmy Dow Chemicals. Wykorzystany do badań zanieczyszczony renian(VII) amonu zawierał ponad 69% m/m Re oraz inne zanieczyszczenia przedstawione **tabeli 17**.

Tabela 17. Skład przemysłowego zanieczyszczonego renianu(VII) amonu [105].

| pierwiastek | Ca | Mg | Fe | Na | Pb | K |
|-------------------|--------|--------|--------|--------|--------|---------------|
| zawartość [% m/m] | 0,0020 | 0,0020 | 0,0020 | 0,0030 | 0,0010 | 0,0017-0,0500 |

Przeprowadzone badania sorpcji wskazują na najwyższą skuteczność usuwania potasu powyżej 96,1% dla jonitu C160. Z roztworu posorpcyjnego po zateżeniu, z dodatkiem 25% m/m roztworu amoniaku, można wykrystalizować renian(VII) amonu o zawartości potasu poniżej 0,001% m/m (<10 ppm) [105].

Oczyszczanie renianu(VII) amonu przez wymianę jonową obejmuje również procesy związane z produkcją kwasu renowego(VII) o wysokiej czystości. Substratem do produkcji kwasu renowego(VII) jest roztwór zawierający zanieczyszczony renian(VII) amonu [106]. W patencie Jia i współautorów przedstawiono metodę produkcji renianu(VII) amonu o wysokiej czystości, stosując dwustopniową sorpcję na złożach silnie oraz słabo kwasowych żywic kationowymiennych [107]. W wyniku procesu otrzymywany jest kwas renowy(VII), z którego po zatężeniu poprzez dodatek wodnego roztworu amoniaku krystalizowany jest czysty renian(VII) amonu. Wykorzystując opisaną technologię można otrzymać APR o czystości 99,99% z wydajnością 95,57% [107].

Najnowszym przykładem z roku 2025, dotyczącym usuwania potasu z roztworów zawierających ren z zastosowaniem wymiany jonowej jest praca Chen i współautorów [108]. W badaniach autorzy sprawdzili możliwość sorpcji jonów potasu, przepuszczając przez złożę żywicy C160, roztwór renianu(VII) potasu, zawierający dodatkowo konkurencyjne jony, takie jak: Na^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} oraz Fe^{3+} . W badaniach uwzględniono również eliminację potasu z wykorzystaniem tej samej żywicy kationowymiennej, jednakże modyfikowanej kwasem azotowym(V) poprzez zanurzenie żywicy w 3M roztworze kwasu na czas 24 godzin. Z uzyskanych wyników można zauważyć wzrost wydajności sorpcji potasu z 96,21% do 99,19% dla żywicy C160 modyfikowanej kwasem azotowym(V) [108].

4.4.2. Elektrodializa membranowa

Drugą metodą oczyszczania soli APR jest elektrodializa membranowa, której zastosowanie obejmuje głównie produkcję kwasu renowego(VII) o wysokiej czystości, z którego następnie można otrzymać czysty renian(VII) amonu poprzez neutralizację [109,110]. Elektrodialityczne oczyszczanie APR polega na przepuszczaniu roztworu zawierającego zanieczyszczoną sól renową przez zestaw naprzemiennie ułożonych membran kationo- i anionowymiennych. Wskutek przyłożonego napięcia następuje migracja jonów w układzie. W procesie w przestrzeniach anolitu odbierany jest oczyszczony kwas renowy(VII), z kolei zanieczyszczenia występujące w formie kationów (przykładowo potas) usuwane są z przestrzeni katolitu (**rysunek 18**) [92]. Odpowiednie ułożenie membran oraz dobór odpowiednich natężeń przepływu strumieni jak i warunków prądowych umożliwia eliminację zanieczyszczeń. W procesie elektrodialitycznego oczyszczania renianu(VII) amonu odbierany jest produkt przejściowy w formie kwasu renowego(VII), stanowiący substrat do krystalizacji czystego renianu(VII) amonu.

Wydajność usuwania potasu z APR w procesie elektrodializy można zwiększyć poprzez wykorzystanie membran jonowymiennych charakteryzujących się wysoką selektywnością jak również zwielokrotniając ich ilość w pracującym układzie. Praca Zagorodnyaya i współautorów przedstawia proces oczyszczania od potasu zanieczyszczonego renianu(VII) amonu, otrzymanego ze źródeł pierwotnych, z zastosowaniem elektrodializy membranowej, wykorzystując w tym celu polimerowe, heterogeniczne membrany kationowymienne oznaczone jako: MC – 40 oraz anionowymienne MA – 40 (produkcji Shchekinoazot, Rosja) [92]. Do badań wykorzystano renian(VII) amonu o początkowej zawartości potasu na poziomie 880 ppm. Prowadząc proces elektrodializy, w temperaturze z zakresu od 40°C do 50°C oraz przy gęstości prądu 250 – 300 A/m² można otrzymać czysty kwas renowy(VII). Po neutralizacji można wykrystalizować renian(VII) amonu zawierający 0,5 ppm zanieczyszczenia potasowego [92].

Ten sam rodzaj membran jonowymiennych został zastosowany w procesie elektrodialitycznego oczyszczania renianu(VII) amonu otrzymanego ze źródeł wtórnych w pracy autora Guro [33]. Początkowy skład APR, otrzymany w wyniku roztwarzania superstopów, który był wykorzystany w badaniach, charakteryzował się składem przedstawionym w **tabeli 18**.

Tabela 18. Skład renianu(VII) amonu otrzymanego po roztwarzaniu superstopów [33].

| pierwiastek | K | Na | S | P | Si | Mg | Mn | Al | Fe | Ca | Mo | Ni | Cu |
|------------------------|------|------|-----|------|-----|-----|-----|-----|-----|------|-----|-----|-----|
| zawartość [ppm] | 32,0 | 11,0 | 2,0 | 11,0 | 0,5 | 0,5 | 0,2 | 2,0 | 0,6 | 21,0 | 1,0 | 1,0 | 0,5 |

Stosując takie samo ułożenie membran, jak w przypadku pracy Zagorodnyaya i współautorów [92], jednak prowadząc proces elektrodialitycznego oczyszczania w wyższej temperaturze w zakresie 60 – 70°C oraz przy wyższej katodowej gęstości prądu 300 A/m² – 400 A/m², można zredukować zawartość poszczególnych zanieczyszczeń w wykrystalizowanym renianie(VII) amonu (**tabela 19**). W wyniku elektrodialitycznego oczyszczania zawartość potasu można zredukować z poziomu 32 ppm do 1,5 ppm. Co więcej, stężenie takich zanieczyszczeń jak: Na, Mg, Mn, Al, Fe oraz Ca również uległo zmniejszeniu zwiększając czystość finalnego produktu.

Tabela 19. Skład renianu(VII) amonu po procesie elektrodialitycznego oczyszczania [33].

| pierwiastek | K | Na | S | P | Si | Mg | Mn | Al | Fe | Ca | Mo | Ni | Cu |
|------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| zawartość [ppm] | 1,50 | 0,50 | 2,00 | 9,00 | 0,40 | 0,10 | 0,05 | 1,00 | 0,06 | 2,50 | 1,00 | 1,00 | 0,50 |

Negatywnym czynnikiem wpływającym na pogorszenie zdolności wymiany jonów w procesie elektrodialitycznego oczyszczania APR jest występowanie w roztworze nadawy fazy organicznej. W badaniach Agapova i współautorów przeprowadzono próby oczyszczania soli APR z zastosowaniem elektrodializy membranowej, otrzymanej w wyniku ekstrakcji rozpuszczalnikowej z kwaśnych roztworów powstałych w po procesie wytopu miedzi [95]. Na podstawie badań stwierdzono, że występowanie związków organicznych zmniejsza selektywność membran jonowymiennych, wydłuża czas prowadzenia elektrodializy oraz negatywnie wpływa na czystość kwasu renowego(VII) [95]. Dodatek perhydrolu podczas procesu pozwala usunąć fazę organiczną z roztworu, a tym samym zwiększyć wydajność oczyszczania o 25% – 30%.

Analiza przytoczonych wyżej przykładów wskazuje, że elektrodializa membranowa może być skutecznie stosowana w procesach oczyszczania renianu(VII) amonu. Jednakże uzyskanie wysokich parametrów wydajnościowych procesu wymaga wykorzystania często skomplikowanych układów (elektrodializerów), jak również nakładów energetycznych. Dodatkowo chcąc otrzymać czysty renian(VII) amonu wymagana jest krystalizacja produktu z oczyszczonego kwasu renowego(VII). Generuje to tym samym dodatkowe nakłady energetyczne związane z przeprowadzeniem krystalizacji przez odparowanie rozpuszczalnika.

4.4.3. Rekrystalizacja

Rekrystalizacja zanieczyszczonego renianu(VII) amonu jest najczęściej stosowaną techniką oczyszczania [2,8,62]. Niezależnie od źródła jak i metody odzysku renu, metal jest najczęściej produkowany w formie krystalicznego renianu(VII) amonu [2]. Ponowne rozpuszczenie zanieczyszczonej soli w wodzie oraz jej krystalizacja jest dogodnym sposobem eliminacji zanieczyszczeń [97]. Przykładowo, takie metale jak: Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Cu, Pb, Co, Ni, Mn, Fe, występujące w roztworze zanieczyszczonego renianu(VII) amonu w formie kationów, tworzą z jonami ReO_4^- sole lepiej rozpuszczalne w porównaniu z solą NH_4ReO_4 [88,112]. Stąd, po rekrystalizacji metale te pozostają w roztworze, co w konsekwencji umożliwia otrzymanie czystego produktu. Nieco inna ścieżka rekrystalizacji jest stosowana do eliminacji takich zanieczyszczeń jak: K, Rb lub Cs. Rozpuszczalność soli renowych, powstałych

w wyniku łączenia się jonów metali z grupy I układu okresowego z jonami ReO_4^- , jest znacznie niższa niż rozpuszczalność APR [88]. Podczas rekrytalizacji sole tych metali są wytrącane z roztworu w pierwszej kolejności jako trudnorozpuszczalne [97]. Dostępność publikacji w związku z kinetyką procesu rekrytalizacji jest znikoma [113].

Sam proces oczyszczania renianu(VII) amonu przez rekrytalizację jest głównie przedmiotem wielu patentów, nie zawsze opisujących szczegółowo kinetykę procesu [100,114–120]. Pojedynczy cykl procesu rekrytalizacji obejmuje w pierwszej kolejności rozpuszczenie zanieczyszczonego renianu(VII) amonu w wodzie dejonizowanej. Warunkiem uzyskania produktu o wysokiej czystości po rekrytalizacji jest wykorzystanie wody po procesie odwróconej osmozy. Wykorzystanie wody technologicznej może znacznie wpłynąć na końcową czystość produktu, wprowadzając takie zanieczyszczenia jak: Mg, Ca lub K. W dostępnej literaturze można znaleźć przykład zgłoszenia patentowego z roku 2024, w którym to autorzy przedstawiają proces rekrytalizacji renianu(VII) amonu zawierającego 95% m/m czystej soli [100]. W swoich badaniach autorzy kierują szczególną uwagę na końcową zawartość potasu i sodu po procesie z wykorzystaniem wody technologicznej. Oznaczając końcową zawartość K i Na w produkcie po pierwszym jak i drugim stopniu rekrytalizacji można zauważyć wzrost zawartości oznaczanych pierwiastków (**tabela 20**). Po przeprowadzeniu dwóch cykli oczyszczania przez rekrytalizację końcowy produkt charakteryzuje się czystością na poziomie 99,97%, jednak nie spełnia norm czystości związanych z zawartością potasu i sodu [28,100].

Tabela 20. Zawartość potasu i sodu po rekrytalizacji w APR [100].

| pierwiastek | rekrytalizacja I [ppm] | rekrytalizacja II [ppm] |
|--------------------|-----------------------------------|------------------------------------|
| K | 99 | 178 |
| Na | 59 | 102 |

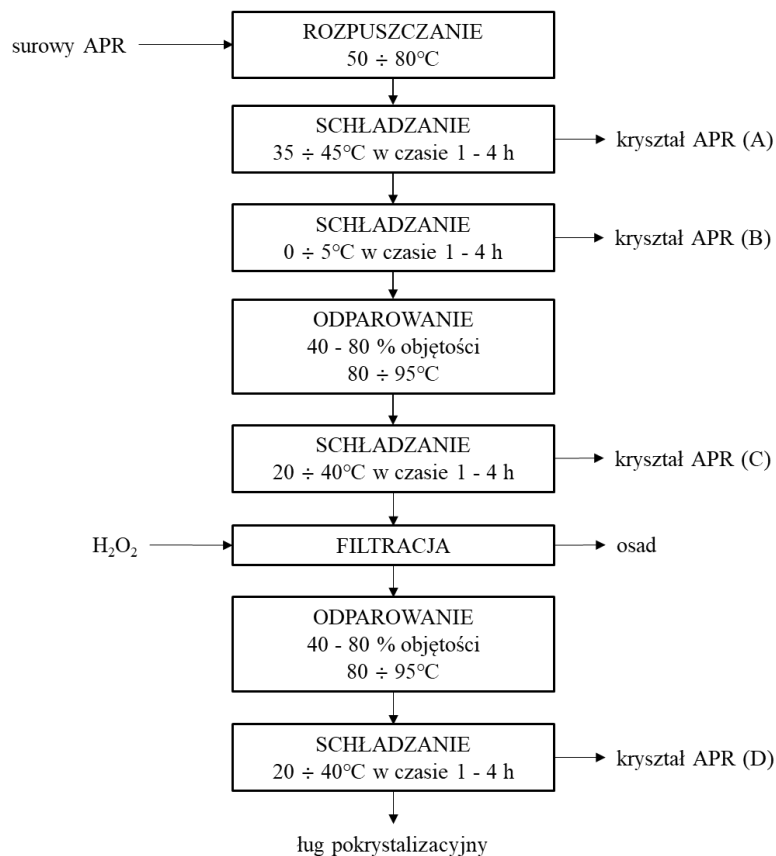
Oprócz konieczności stosowania wody dejonizowanej, etap rozpuszczania zanieczyszczonego renianu(VII) amonu często jest związany z filtracją roztworu przed krystalizacją. Poprzez filtrację z układu usuwane są nierozpuszczone pozostałości obecne w renianie(VII) amonu, powstałe w wyniku procesu produkcji soli renowej [115]. W patencie Zhang i współautorów przedstawiono metodę rekrytalizacji stosowaną do oczyszczania renianu(VII) amonu. W pierwszej kolejności roztwór nadawy zatęża się w wyparce próżniowej. Następnie stężony roztwór renianu(VII) amonu przepuszcza się przez filtr w celu usunięcia nierozpuszczalnych zanieczyszczeń stałych, powstałych w procesie produkcji surowej soli.

Po filtracji roztwór trafia do chłodzonego zbiornika krystalizacyjnego, w którym wraz ze spadkiem temperatury stopniowo wytrącają się kryształy renianu(VII) amonu. Wykryształowane kryształy oddziela się od ługu pokryształacyjnego za pomocą wirówki. Ług pokryształacyjny, zawierający nie wykryształowany (rozpuszczony) renian(VII) amonu, zawraca się ponownie do wyparki razem z nową porcją roztworu zawierającego zanieczyszczony APR. Oddzielone kryształy renianu(VII) amonu suszy się w suszarce mikrofalowej w celu usunięcia wilgoci. Ostatecznie po przeprowadzeniu wszystkich etapów można otrzymać produkt o wysokiej czystości jak i niskiej zawartości wilgoci. Opisaną w patencie technologię, w pełni zautomatyzowaną, umożliwia ciągłą produkcję soli renowej, znacznie poprawiając efektywność oczyszczania przez rekryształację, przy jednoczesnym zapewnieniu wysokiej jakości produktu [115].

Czasami przed krystalizacją do roztworu soli renowej wprowadza się związek pełniący funkcję utleniacza, którym najczęściej jest perhydrol [121]. Dodatek nadtlenu wodoru ma na celu eliminację metalicznych zanieczyszczeń, przykładowo takich jak Cu i Fe, poprzez ich konwersję na wyższy stopień utlenienia [121]. W patencie Chen i współautorów przedstawiono metodę eliminacji talu z roztworu przed krystalizacją, zawierającego rozpuszczony zanieczyszczony renian(VII) amonu [119]. Dodatek perhydrołu powoduje utlenianie talu z I na III stopień, a tym samym jego hydrolytyczne wytrącanie z roztworu. Z tak oczyszczonego roztworu autorzy wykryształowali renian(VII) amonu o zawartości talu na poziomie 3 ppm [119]. Inną rolą utleniacza wprowadzanego do układu podczas rekryształacji jest eliminacja fazy organicznej pozostałej po odzysku renu za pomocą ekstrakcji rozpuszczalnikowej [117,118]. Patent autorstwa Qin i Feng przedstawia metodę usuwania fazy organicznej z renianu(VII) amonu w procesie rekryształacji [117]. Zanieczyszczoną sól w pierwszej kolejności rozpuszcza się w wodzie destylowanej w temperaturze 100°C. Następnie dodaje się nadtlenek wodoru, który usuwa fazę organiczną. Powstająca na powierzchni roztworu piana jest zbierana, z kolei roztwór jest filtrowany na gorąco. Krystalizację renianu(VII) amonu prowadzi się przez ochłodzenie układu do temperatury -3°C. Po rekryształacji można zwiększyć czystość APR z poziomu 99,9% do 99,99% [117]. W dostępnej bazie patentowej można również znaleźć informację o zastosowaniu jako czynnika utleniającego ozonu [118]. Zaproponowana przez Zhang i współautorów metoda umożliwia osiągnięcie czystości produktu na poziomie ponad 99,995%, oraz zapobiega wprowadzaniu niepożądanych zanieczyszczeń metalicznych, takich jak sód czy magnez do wykryształowanego APR [118].

Wydajność samego procesu krystalizacji renian(VII) amonu może być uzależniona od wartości pH roztworu zawierającego zanieczyszczony APR [122]. W patencie Wang i Feng opisany proces rekrystalizacji prowadzony jest w układzie, w którym wartość pH roztworu mieści się w granicach od 8 do 11 [122]. Po rozpuszczeniu zanieczyszczonego APR oraz po zatężeniu roztworu przed krystalizacją przez chłodzenie podnosi się wartość pH roztworu przez dodatek wodnego roztworu amoniaku. Podejście takie ma korzystne skutki. W procesie krystalizacji jony NH_4^+ mogą prowadzić do efektu wspólnego jonu z amoniakalnym roztworem, co w przedstawionym środowisku do krystalizacji poprawia szybkość oraz wydajność krystalizacji renianu(VII) amonu [122]. Innym przykładem rekrystalizacji renianu(VII) amonu z roztworu, w którym przeprowadzono korekcję pH, jest zgłoszenie patentowe Zhiduo i współautorów [101]. Prowadząc rekrystalizację zanieczyszczonej soli z roztworu o wartości pH w przedziale 9 – 10, według autorów można zmniejszyć zawartość aż 73 pierwiastków do wartości poniżej 5 ppm, otrzymując tym samym produkt o czystości 99,999% [101]. Efekt wspólnego jonu został również opisany w zgłoszeniu patentowym Ten i współautorów [120]. W patencie zaproponowano metodę rekrystalizacji obejmującą: rozpuszczenie zanieczyszczonego renianu(VII) amonu w roztworze kwasu azotowego(V), korekcję pH wodnym roztworem amoniaku oraz krystalizację przez chłodzenie. Wprowadzając do układu, który poddawany jest krystalizacji, zarówno kwas azotowy(V) oraz wodny roztwór amoniaku, w roztworze tworzy się sól – azotan(V) amonu, której obecność wpływa na czystość produktu jak i wydajność procesu rekrystalizacji [120].

Innym ważnym parametrem w procesie rekrystalizacji renianu(VII) amonu jest wielkość otrzymanych kryształów [116]. Przykładem oczyszczania renianu(VII) amonu przez rekrystalizację z uwzględnieniem rozmiaru kryształów jest patent Wang i współautorów [116]. Wynalazek ten przedstawia metodę oczyszczania renianu(VII) amonu wraz z uwzględnieniem wielkości oczyszczonych kryształów. Proces polega na rozpuszczeniu zanieczyszczonego renianu(VII) amonu w wodzie w temperaturze 50 – 80°C, a następnie na kilkustopniowej krystalizacji poprzez chłodzenie, kontrolując zarówno czas jak i temperaturę, do której schładzany jest układ (**rysunek 19**). Według omawianej technologii w każdym kolejnym stopniu z roztworu krystalizowany jest renian(VII) amonu wraz z zanieczyszczeniami obecnymi w układzie. Po czwartym stopniu krystalizacji z roztworu można otrzymać renian(VII) amonu o czystości 99,999% [116]. Dodatkowo, jak można zauważyć na **rysunku 19**, przed trzecim oraz czwartym stopniem procesu roztwór soli należy zatężyć przez odparowanie tak aby utrzymać stężenie soli w układzie w granicach 10 – 20% m/m, umożliwiające krystalizację na etapie chłodzenia.



Rysunek 19. Schemat kilkustopniowej krystalizacji renianu(VII) amonu [116].

W dostępnej bazie patentowej można znaleźć również pracę opisującą rekrytalizację renianu(VII) amonu, w której etap wytrącania fazy stałej z roztworu przez chłodzenie prowadzony był w sposób samorzutny [114]. W patencie autorstwa Li i współautorów opisano metodę oczyszczania renianu(VII) amonu przez rekrytalizację, zawierającego 120 ppm potasu oraz 260 ppm sodu. Twórcy wynalazku również zastrzegają proces rekrytalizacji z roztworu o charakterze zasadowym, którego odczyn uzyskać można przez dodatek amoniaku o stężeniu 5 – 20% m/m. Po rozpuszczeniu zanieczyszczonego APR w wodzie dejonizowanej oraz po zateżeniu w temperaturze 80 – 85°C prowadzona jest krystalizacja soli. W tym celu zateżony roztwór pozostawia się na 24 godziny w temperaturze otoczenia. Krystalizacja w układzie otwartym bez zachowania stałej prędkości chłodzenia, uniemożliwia kontrolowanie morfologii otrzymanych kryształów. Autorzy dodatkowo wskazują na konieczność powtórzenia całego cyklu rekrytalizacji aż trzykrotnie (rekrytalizacja trójstopniowa), co skutkuje otrzymaniem renianu(VII) amonu zawierającego odpowiednio 5,5 ppm potasu oraz 15 ppm sodu [114].

Jedyną publikacją dostępną w literaturze, według wiedzy autora, dotyczącą wielostopniowej rekrytalizacji w celu eliminacji potasu z zanieczyszczonego renianu(VII) amonu jest praca Zagorodnyaya i współautorów [97]. Głównym celem badań opisanych

w pracy było określenie najkorzystniejszych warunków prowadzenia procesu rekrytalizacji umożliwiających otrzymanie ługu pokrytalizacyjnego zawierającego możliwie najmniejszą ilość potasu. Autorzy pracy do badań wykorzystali zanieczyszczony renian(VII) amonu, otrzymany z procesu przeróbki rud miedziowych, o składzie przedstawionym w **tabeli 21**.

Tabela 21. Skład zanieczyszczzonego renianu(VII) amonu otrzymanego w procesie przeróbki rud miedziowych [97].

| pierwiastek | Re | K | Fe | Na | Zn | Cd | Pb | Ni | Al |
|--------------------------|---------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| zawartość [% m/m] | 65,0000 | 0,8800 | 0,0009 | 0,0220 | 0,0310 | 0,0630 | 0,0080 | 0,0002 | 0,0002 |

W zaproponowanym procesie rekrytalizacji zanieczyszczony APR rozpuszcza się w wodzie w temperaturze 60°C, a następnie w tej samej temperaturze prowadzi się filtrację grawitacyjną w celu eliminacji nierozpuszczonych zanieczyszczeń. Potas zawarty w roztworze jest usuwany na etapie krytalizacji przez chłodzenie w formie trudnorozpuszczalnego związku renianu(VII) potasu. Autorzy pracy w swoich badaniach określili najkorzystniejsze warunki prowadzenia procesu, a mianowicie: początkowe stężenie zanieczyszczzonego renianu(VII) amonu w roztworze oraz końcową temperaturę krytalizacji [97]. Przy zachowaniu stężenia zanieczyszczzonej soli na poziomie 278 g/dm³ w roztworze przed krytalizacją oraz po ochłodzeniu układu z temperatury 60°C do 20°C, 99,92% wprowadzonego potasu ulega wykrytalizowaniu. Po przeprowadzeniu pięciokrotnej rekrytalizacji końcowy produkt zawiera 7,6 ppm potasu. Według klasy czystości renianu(VII) amonu, na którą powołują się autorzy publikacji, otrzymany produkt spełnia standard zanieczyszczeń [85,97].

4.5. Podsumowanie przeglądu literaturowego

Przeprowadzona analiza literaturowa wskazuje na duże znaczenie renu dla gospodarki. Wykorzystanie metalu w przemyśle lotniczym, zbrojeniowym, katalitycznym oraz medycznym sprawia, że odzysk renu ze źródeł pierwotnych nadal jest ważnym zagadnieniem w ciągle rozwijającej się gospodarce. Z drugiej jednak strony zubożanie zasobów pierwotnych, jak również wzrost ilości odpadów zawierających ren oraz konieczność zapewnienia nieprzerwanych dostaw metalu skłania do rozwoju ciągle nowych technologii recyklingowych materiałów renonośnych. Niezależnie od źródła renu oraz metody jego odzysku większość przytoczonych technologii w etapie końcowym sprowadza się do krytalizacji handlowego produktu – renianu(VII) amonu. Czystość handlowej soli renu również odgrywa kluczową rolę, determinując dalsze jej zastosowanie w przemyśle. Przedstawione powyżej przykłady

stosowanych metod oczyszczania renianu(VII) amonu są przedmiotem wielu patentów i publikacji. Z przeprowadzonego przeglądu literaturowego można wyodrębnić trzy główne techniki eliminacji zanieczyszczeń, a mianowicie: wymianę jonową, elektrodializę membranową oraz rekrytalizację. Każda z tych metod wymaga zachowania optymalnych parametrów procesu umożliwiających otrzymanie renianu(VII) amonu o możliwie najniższej zawartości zanieczyszczeń. Zmiany parametrów w przytoczonych procesach oczyszczania mają wpływ na ogólną ocenę wydajności całej metody. Każdy z poszczególnych parametrów przedstawionych w **tabeli 22** można ocenić pod kątem pozytywnym (NISKI) jak również negatywnym (WYSOKI). Dla przykładu, prowadząc proces oczyszczania z zastosowaniem wymiany jonowej ważnym parametrem jest natężenie przepływu roztworu zawierającego zanieczyszczony renian(VII) amonu przez złożę żywicy. Stosunkowo wolny przepływ przez złożę żywicy warunkuje wysoki stopień eliminacji zanieczyszczeń. Z drugiej jednak strony niskie przepływy determinują długi czas procesu oczyszczania, co dodatkowo związane jest z nakładami energetycznymi na przepompowywanie roztworu. Do innych wad wymiany jonowej można zaliczyć konieczność utylizacji jonitu po przeprowadzeniu wielu procesów jego regeneracji, co dodatkowo wiąże się z kosztami oraz wpływem na środowisko. Drugą opisaną metodą oczyszczania jest elektrodializa membranowa. Z przeprowadzonego przeglądu literatury można zauważyć, że często stopień eliminacji zanieczyszczeń nie jest wysoki, co tłumaczy konieczność stosowania dalszych procesów np. takich jak wymiana jonowa. Co więcej budowa aparatury oraz charakter prowadzenia procesu jest bardzo skomplikowany. Jest to spowodowane odpowiednim ułożeniem membran jonowymiennych, stosowaniem właściwych gęstości prądowych oraz utrzymywaniem podwyższonej temperatury elektrolitu. W przypadku oczyszczania renianu(VII) amonu przez elektrodializę membranową produktem końcowym jest oczyszczony kwas renowy(VII), stanowiący drugi handlowy produkt renu. W aspekcie produkcji soli renowych zawierających przykładowo takie metale jak: Mn, Ni, Co lub Cu, produkcja kwasu renowego(VII) może stanowić zaletę procesu. Z drugiej jednak strony konieczność otrzymania czystej soli APR wiąże się z neutralizacją otrzymanego kwasu renowego(VII) amoniakiem oraz dalszą krystalizacją przez zatężanie roztworu. Wspólną cechą obu metod stosowanych w celu oczyszczania renianu(VII) amonu jest konieczność ponownego rozpuszczenia zanieczyszczonej soli oraz krystalizacji oczyszczonego produktu po procesie. W związku z tym, najczęściej stosowaną techniką oczyszczania jest rekrytalizacja. Pojedynczy stopień procesu obejmujący rozpuszczanie zanieczyszczonej soli oraz ponowną krystalizację stanowi dogodny sposób eliminacji zanieczyszczeń (głównie potasu) z renianu(VII) amonu. Usunięcie potasu z soli APR jest możliwe dzięki wytrąceniu go w postaci

trudnorozpuszczalnego związku – renianu(VII) potasu, generując tym samym straty renu w układzie. Większość przytoczonych przykładów oczyszczania APR przez rekrytalizację wymaga albo stosowania dodatkowych reagentów lub operacji jednostkowych, albo przeprowadzenia kilkustopniowego procesu. Stosowanie rekrytalizacji wielostopniowej zwiększa zatem czystość renianu(VII) amonu. Z drugiej jednak strony prowadzenie rekrytalizacji w sposób wielostopniowy wiąże się z nakładami energetycznymi na grzanie i chłodzenie układu. Zestawienie wad oraz zalet omawianych trzech procesów oczyszczania renianu(VII) amonu (wymiana jonowa, elektrodializa membranowa, rekrytalizacja) zostały przedstawione w **tabeli 23**. Ze względu na wysoką cenę renianu(VII) amonu oraz jego zapotrzebowanie w przemyśle, po przeprowadzeniu przeglądu literatury, w niniejszej pracy podjęto próbę opracowania nowej metody oczyszczania renianu(VII) amonu poprzez jednostopniową rekrytalizację. Zaproponowany w pracy sposób usuwania potasu w porównaniu z przedstawionymi w literaturze przykładami rekrytalizacji stanowi nowatorskie rozwiązanie w świetle już istniejących procesów rekrytalizacji. Możliwość stosowania jednostopniowego procesu skraca czas samego oczyszczania, a zarazem zmniejsza nakłady energetyczne. Dodatkowo obniża się ryzyko wprowadzenia zanieczyszczeń w kolejnych etapach, co pozytywnie wpływa na czystość produktu. W kontekście wdrożenia badań, dla firm zajmujących się produkcją czystego renianu(VII) amonu, jednostopniowa rekrytalizacja zanieczyszczonego renianu(VII) amonu w celu eliminacji potasu będzie stanowić znaczącą wartość dodaną w już realizowanych procesach oczyszczania.

Tabela 22. Ocena parametrów technik oczyszczania renianu(VII) amonu.

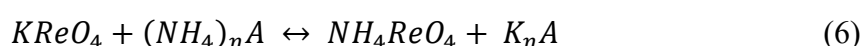
| parametr | wymiana jonowa | elektrodializa membranowa | rekrytalizacja |
|----------------------------------|----------------|---------------------------|----------------|
| czas procesu | WYSOKI | ŚREDNI | ŚREDNI |
| zaawansowanie budowy aparatury | NISKI | WYSOKI | NISKI |
| koszty aparatury | WYSOKI | WYSOKI | NISKI |
| eksploatacja aparatury | ŚREDNI | WYSOKI | NISKI |
| zużycie energii | ŚREDNI | WYSOKI | WYSOKI |
| koszty wykorzystania odczynników | ŚREDNI | ŚREDNI | NISKI |
| wpływ na środowisko | ŚREDNI | NISKI | NISKI |

Tabela 23. Wady i zalety technik stosowanych w oczyszczaniu renianu(VI) amonu.

| metoda oczyszczania | wady | zalety |
|---------------------------|---|---|
| wymiana jonowa | <ul style="list-style-type: none"> - długi czas sorpcji - wysoki koszt zakupu jonitu - konieczność rozpuszczania zanieczyszczonej soli przed sorpcją oraz krystalizacji po sorpcji (nakłady energetyczne) - koszty związane z utylizacją przepracowanego jonitu | <ul style="list-style-type: none"> - wysoki stopień eliminacji zanieczyszczeń - możliwość regeneracji jonitu - prosta budowa aparatury - otrzymywanie produktu przejściowego (kwas renowy(VII)) – drugi handlowy produkt reny |
| elektrodializa membranowa | <ul style="list-style-type: none"> - skomplikowana budowa aparatury - niski stopień eliminacji zanieczyszczeń - nakłady energetyczne związane z przepływem prądu - trudność prowadzenia procesu (zapychanie się membran) - konieczność rozpuszczania zanieczyszczonej soli przed procesem oraz krystalizacji po elektrodializie (nakłady energetyczne) | <ul style="list-style-type: none"> - otrzymywanie produktu przejściowego (kwas renowy(VII)) – drugi handlowy produkt reny |
| rekrytalizacja | <ul style="list-style-type: none"> - koszty związane z rozpuszczaniem, zateżaniem i chłodzeniem roztworu (nakłady energetyczne) - okresowy charakter procesu - konieczność stosowania kilku stopni oczyszczania (rekrytalizacja wielostopniowa) | <ul style="list-style-type: none"> - wysoki stopień eliminacji zanieczyszczeń - prosta budowa aparatury oraz sposób prowadzenia procesu - możliwość minimalizacji czasu oczyszczania |

5. CEL I ZAKRES PRACY

Na podstawie przeglądu literaturowego ustalono, że rekrytalizacja jest często stosowaną metodą oczyszczania renianu(VII) amonu. Niestety, aby uzyskać pożądany stopień czystości produktu końcowego koniecznym jest stosowanie wielostopniowej rekrytalizacji. Zatem celem niniejszej pracy było przeprowadzanie badań nad możliwością realizacji jednostopniowej rekrytalizacji renianu(VII) amonu tak, aby otrzymać kryształy spełniające przemysłowe standardy czystości. W badaniach skupiono uwagę tylko na możliwości eliminacji potasu, który tworzy trudnorozpuszczalny związek – renian(VII) potasu. Cel pracy powinien być osiągnięty poprzez dobranie odpowiednich warunków procesowych, spośród których kluczowe znaczenie ma równowaga fazowa układu wieloskładnikowego. Jako czynnik wpływający na zmianę równowagi w układzie wybrano dodatek różnych soli amonowych (zawierających wspólny z renianem(VII) amonu kation amonowy) do roztworu, z którego prowadzona jest rekrytalizacja. Zgodnie z celem pracy, postawiono następującą hipotezę badawczą: „*dodatek wytypowanej soli amonowej w procesie rekrytalizacji zanieczyszczonego potasem renianu(VII) amonu zmienia równowagę w układzie, powodując retencję potasu w układzie a tym samym umożliwia otrzymanie produktu o wysokiej czystości*”. Układ, z którego prowadzona jest rekrytalizacja zanieczyszczonego potasem renianu(VII) amonu z dodatkiem wybranej soli amonowej można zapisać poniższym równaniem, w którym A oznacza anion pochodzący od wprowadzonej soli amonowej:



W **równaniu 6** opisującym układ, najmniejszą rozpuszczalnością charakteryzuje się sól $KReO_4$, która w procesie oczyszczania przez rekrytalizację, wytrąca się z roztworu w pierwszej kolejności. Zgodnie z regułą przekory Le Chateliera i Brauna wzrost stężenia soli amonowej w układzie zmienia równowagę, przesuwając ją w stronę wzrostu rozpuszczalności soli $KReO_4$ poprzez tworzenie się dobrze rozpuszczalnej soli K_nA , w wyniku oddziaływania kationów potasowych z anionami, pochodzącymi od wprowadzanej soli amonowej [123]. Równocześnie zmiana równowagi warunkuje zmniejszenie rozpuszczalności renianu(VII) amonu w wyniku wzrostu stężenia kationów amonowych, tak aby iloczyn rozpuszczalność był stały w stałej temperaturze, co ostatecznie przekłada się na wzrost wydajności procesu rekrytalizacji.

W pracy pierwszym krokiem było wyznaczenie właściwości fizykochemicznych wzorcowej soli renianu(VII) amonu oraz soli stanowiącej zanieczyszczenie – renianu(VII) potasu. W związku z czym wykorzystując metodę grawimetryczną wyznaczono rozpuszczalność dwóch soli renowych w zakresie temperatury od 10°C do 60°C. Dodatkowo zmierzono gęstość nasyconych roztworów w analogicznym zakresie temperatury. Przed przystąpieniem do badań przeprowadzono syntezę materiału badawczego – syntetycznie zanieczyszczonego potasem renianu(VII) amonu, otrzymując dwa materiały badawcze, o dwóch różnych stopniach zanieczyszczenia potasem. Podczas wstępnych prób rekrytalizacji zbadano dodatek sześciu różnych soli amonowych, do nasyconego w temperaturze 20°C roztworu renianu(VII) amonu, w ilości od 10 g do 30 g. Jako kryterium porównawcze soli amonowych wybrano skuteczność eliminacji potasu. Drugim równie ważnym aspektem była wydajność procesu rekrytalizacji renianu(VII) amonu. W oparciu o trzymane wyniki do dalszych badań wytypowano trzy sole amonowe. Następnie z ich wykorzystaniem, oraz przy użyciu metody izotermicznego nasycania roztworu, sporządzono wykresy fazowe w temperaturze 20°C, przedstawiające wzajemną rozpuszczalność renianu(VII) amonu w roztworach wybranych soli amonowych. Wykresy fazowe wykorzystano w kolejnych etapach badań przy doborze początkowego składu roztworu podczas właściwych prób rekrytalizacji. W próbach zbadano wpływ dodatku wspólnego jonu amonowego pochodzącego z soli amonowych na końcową zawartość potasu w produkcie oraz na wydajność procesu. Badania obejmowały zakres od 0,100 mol do 0,175 mol jonu NH_4^+ , wprowadzonego z solą amonową do nasyconych roztworów renianu(VII) amonu w temperaturze: 15,0°C; 20,8°C lub 25,5°C. W badaniach określono kluczowe parametry procesu takie jak: rodzaj oraz ilość dodawanej soli amonowej, początkowa zawartość procesu w renianie(VII) amonu oraz temperatura nasycenia roztworu soli renowej, wpływające na czystość handlowego produktu renu. W ostatniej części prac, dla najkorzystniejszych warunków procesowych zbadano morfologię kryształów oczyszczanej soli. Prowadząc rekrytalizację z układu zawierającego jedną sól amonową przy zachowaniu optymalnych parametrów sprawdzono wpływ prędkości mieszania z zakresu od 100 obr./min do 400 obr./min oraz prędkości chłodzenia roztworu z zakresu 0,25°C/min do 1,00°C/min.

6. METODYKA BADAWCZA

6.1. Materiały

6.1.1. Wykorzystane odczynniki chemiczne

Do prób rekrystalizacji wykorzystano renian(VII) amonu dostarczony przez firmę INNOVATOR [69]. Wszystkie badania, związane z próbami obniżenia zawartości potasu prowadzono przez rozpuszczanie zanieczyszczonego NH_4ReO_4 w roztworach wodnych zawierających sól o wspólnym jonie amonowym (sole amonowe). W tym celu użyto w próbach sześć różnych soli amonowych o czystości analitycznej, a szczególnie o niskiej zawartości potasu (**tabela 24**). Roztwory w próbach rekrystalizacji przygotowywano poprzez rozpuszczanie regentów w wodzie dejonizowanej o przewodnictwie $0,06 \mu\text{S}/\text{cm}$ (instalacja Hydrolab, Polska).

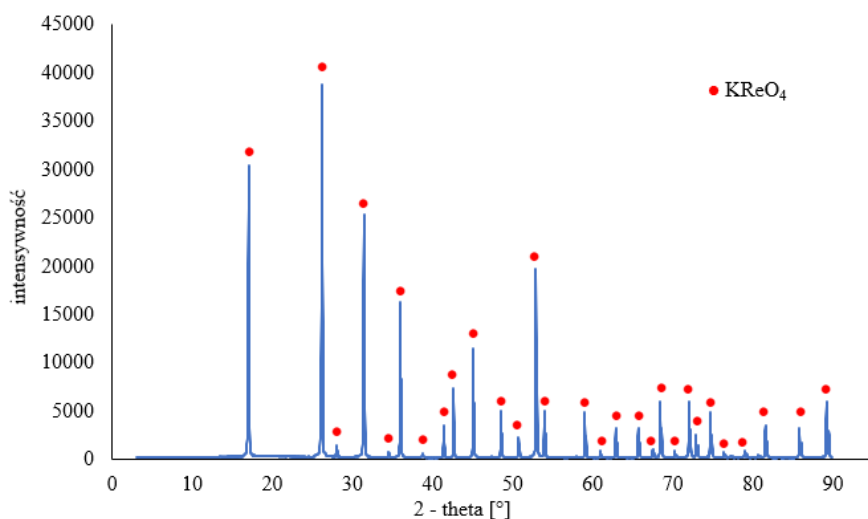
Dodatkowo w etapie płukania wykrystalizowanych osadów soli renianu(VII) amonu stosowany był izopropanol (Avantor Performance Materials Poland S.A.). W badaniach wykorzystano również wodorotlenek potasu (Avantor Performance Materials Poland S.A.) niezbędny do wytrącenia renianu(VII) potasu w procesie neutralizacji kwasu renowego(VII). Kwas renowy(VII) wykorzystany w badaniach został otrzymany z wykorzystaniem wymiany jonowej w Łukasiewicz – IMN, w ramach opracowanej technologii [106].

Tabela 24. Sole amonowe stosowane w próbach rekrystalizacji.

| sól amonowa | wzór chemiczny | zawartość potasu [ppm] | firma |
|--------------------|---------------------------------------|------------------------|--------------------------|
| azotan(V) amonu | NH_4NO_3 | 2 | Thermo Fisher Scientific |
| chlorek amonu | NH_4Cl | 5 | Honeywell Chemicals |
| octan(V) amonu | $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ | 5 | VWR Chemicals |
| siarczan(VI) amonu | $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ | 5 | VWR Chemicals |
| tiosiarczan amonu | $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ | 2 | POCH S.A. |
| węglan(IV) amonu | $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ | 5 | POCH S.A. |

6.1.2. Synteza zanieczyszczonego potasem renianu(VII) amonu

W badaniach związanych z rekrystalizacją renianu(VII) amonu zastosowano syntetycznie zanieczyszczoną potasem sól NH_4ReO_4 . Stopień zanieczyszczenia potasem wybrano na podstawie dostępnej pracy, w której rekrystalizowano renian(VII) amonu z klasy czystości AP-1, w której najniższa zawartość potasu wynosiła 62 ppm oraz najwyższa 110 ppm [97]. Zanieczyszczenie potasem badanego związku uzyskano poprzez dodatek do soli NH_4ReO_4 o czystości katalitycznej, wyznaczonych ilości trudno rozpuszczalnego związku KReO_4 . W tym celu w pierwszej kolejności przeprowadzono syntezę renianu(VII) potasu poprzez neutralizację kwasu renowego(VII) za pomocą wodorotlenku potasu. Wytrącony osad oddzielono od roztworu przez filtrację próżniową, wypłukano wodą oraz suszono w temperaturze 70°C przez 18 godzin. Wytrąconą sól KReO_4 po wysuszeniu zważono oraz poddano analizie w Centrum Chemii Analitycznej Łukasiewicz – IMN na zawartość potasu oraz renu. Analiza ilościowa zsyntezowanego KReO_4 wykazała następujące stężenie pierwiastków: K 13,6% m/m oraz Re 63,2% m/m. Dodatkowo, dla wytrąconego związku wykonano analizę XRD (dyfraktometr Rigaku MiniFlex600 (Rigaku Co., Japonia) w Centrum Materiałów Funkcjonalnych Łukasiewicz – IMN. Otrzymany dyfraktogram (**rysunek 20**) wskazuje na otrzymanie czystej soli renianu(VII) potasu.



Rysunek 20. Dyfraktogram wytrąconego renianu(VII) potasu.

Drugim krokiem była preparatyka materiału do badań polegająca na zmieszaniu dwóch soli: NH_4ReO_4 oraz KReO_4 , wytrąconego z roztworu kwasu renowego(VII). Na początku wyznaczono zawartość potasu w otrzymanym renianie(VII) amonu. Początkowa zawartość zanieczyszczenia potasowego w soli wynosiła 17 ppm. Następnie obliczono ilość soli KReO_4

jaką należało wprowadzić do renianu(VII) amonu, tak aby otrzymać założony, docelowy poziom zanieczyszczenia potasem. W próbach rekrytalizacji sprawdzono dwa różne, początkowe stężenia potasu w badanym materiale.

Synteza materiału badawczego obejmowała całkowite rozpuszczanie w wodzie dejonizowanej soli renianu(VII) amonu o oznaczonej zawartości potasu razem z obliczoną ilością soli $KReO_4$, stanowiącej źródło zanieczyszczenia potasem. Następnie materiał do badań krystalizowano poprzez odparowanie rozpuszczalnika. Podczas odparowania utrzymywano intensywne mieszanie tak aby otrzymać materiał o jak najbardziej jednorodnym stężeniu potasu. Materiały do badań suszono w suszarce laboratoryjnej. Najpierw w temperaturze $50^{\circ}C$ przez 16 godzin, a następnie w $90^{\circ}C$ przez 6 godzin. Dodatkowo wyznaczono zawartość wilgoci w otrzymanych materiałach z wykorzystaniem wagosuszarki. Czas suszenia w każdym przypadku wynosił 1 minutę. W Centrum Chemii Analitycznej Łukasiewicz – IMN, przeprowadzono analizę ilościową syntetycznie zanieczyszczonego renianu(VII) amonu pod kątem zawartości potasu (**tabela 25**).

Tabela 25. Syntetycznie zanieczyszczony potasem renian(VII) amonu wykorzystany w badaniach.

| materiał badawczy | oznaczona zawartość potasu [ppm] | SD [ppm] | wilgotność [%] | SD [%] |
|--------------------------|---|-----------------|-----------------------|---------------|
| APR_1 | 54 | 0,16 | 0,15 | 0,02 |
| APR_2 | 96 | 0,56 | 0,25 | 0,13 |

6.2. Opis wykonywanych analiz

Wszystkie analizy zawartości jonów w roztworach jak również zawartość potasu w renianie(VII) amonu wykonywano w akredytowanym laboratorium należącym do Centrum Chemii analitycznej w Łukasiewicz – IMN, spełniającym wymogi według normy PN-EN ISO 17034:2017-03.

Analizy stężenia potasu w zanieczyszczonym renianie(VII) amonu oraz solach amonowych wykonywano przy użyciu techniki optycznej spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-OES), z wykorzystaniem spektrometru Agilent 5110SVDV, firmy Agilent Technologies. Do pomiaru stężenia potasu stosowano dwie krzywe kalibracyjne. Pierwszą z nich przygotowano na matrycy renianu(VII) amonu.

W tym celu do pięciu polipropylenowych naczyń pomiarowych, o pojemności 50 cm³, odważono po 1,44 g czystego NH₄ReO₄. Renian(VII) amonu zwilżono wodą dejonizowaną i roztworzano w kwasie azotowym(V). Do tak przygotowanej matrycy dozowano certyfikowany roztwór potasu, o stężeniu 1000 mg/dm³ (VWR Chemicals, 86686.260), tak aby uzyskać zakres krzywej kalibracyjnej od 0,05 mg/dm³ do 10 mg/dm³ potasu. Drugą krzywą kalibracyjną przygotowano w środowisku kwasu azotowego(V) w zakresie 0,5 mg/dm³ do 10 mg/dm³ potasu. Na podstawie analizy próbek rzeczywistych oraz próbek syntetycznych, przygotowanych z wykorzystaniem czystego renianu(VII) amonu z dozowaną zawartością potasu (certyfikowany roztwór potasu, 1000 mg/dm³), oszacowano niepewność oznaczania potasu techniką ICP-OES, którą przedstawiono w **tabeli 26**. W oszacowaniu niepewności pomiaru uwzględniono niepewność certyfikowanego roztworu potasu, niepewność naczyń pomiarowych, niepewność ważenia, niepewność rozcieńczania oraz niepewność krzywej kalibracyjnej.

Tabela 26. Wyznaczone niepewności dla stężeń potasu w próbkach renianu(VII) amonu oraz solach amonowych.

| zawartość potasu [mg/kg] | niepewność [mg/kg] |
|---------------------------------|---------------------------|
| 5,6 | 0,6 |
| 13,4 | 1,0 |
| 58,5 | 4,4 |
| 110,0 | 9,0 |
| 500,0 | 45,0 |
| 1000,0 | 95,0 |
| 3700,0 | 350,0 |

Ren w roztworach poprocesowych oznaczano techniką optycznej spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-OES), z wykorzystaniem spektrometru OPTIMA 5300V, firmy PerkinElmer. Do pomiaru renu przygotowano krzywą kalibracyjną w środowisku kwasu azotowego(V) w zakresie 0,05 mg/dm³ do 10 mg/dm³ renu. Do sześciu szklanych kolb pomiarowych, pojemności 100 cm³, dozowano certyfikowany roztwór renu o stężeniu 1000 mg/dm³ (PerkinElmer Corporate, N9300143), dodawano kwas azotowy(V) i uzupełniano wodą demineralizowaną w objętości 100 cm³. Każdorazowo 1 cm³ próbki roztworu poprocesowego pobierano, za pomocą pipety automatycznej, bezpośrednio do szklanej kolby pomiarowej pojemności 100 cm³, dodawano kwasu azotowego(V) i uzupełniano

wodą dejonizowaną do kreski. Próbki o zawartości renu w zakresie od 5 mg/dm³ do 1000 mg/dm³ analizowano z bezpośrednio przygotowanego roztworu. W przypadku zawartości renu powyżej 1000 mg/dm³, próbki rozcieńczano przed pomiarem. Na podstawie analizy próbek rzeczywistych oszacowano niepewność oznaczania renu dla podanych w tabeli 27 zawartości pierwiastka. W oszacowaniu niepewności pomiaru uwzględniono niepewność certyfikowanego roztworu renu, niepewność szklanych kolb pomiarowych, niepewność pipet automatycznych, niepewność rozcieńczania oraz niepewność krzywej kalibracyjnej.

Tabela 27. Wyznaczone niepewności dla stężeń renu w próbkach roztworów poprocesowych.

| zawartość potasu [g/dm³] | niepewność [g/dm³] |
|--|--------------------------------------|
| 0,251 | 0,020 |
| 0,619 | 0,055 |
| 1,140 | 0,100 |
| 3,860 | 0,035 |
| 10,200 | 0,300 |

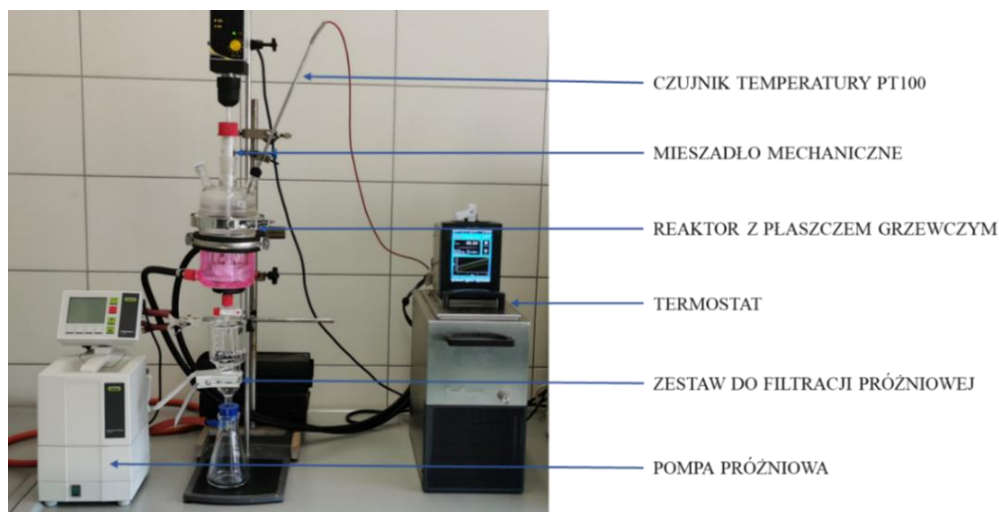
Dodatkowymi analizami przeprowadzonymi w badaniach było określenie stężenia anionów takich jak NO₃⁻, Cl⁻ oraz SO₄²⁻, wprowadzanych w solami amonowymi. Jony azotanowe(V) w roztworach analizowano poprzez ich redukcję do amoniaku, który następnie absorbowano w kwasie siarkowym(VI). Pozostały nadmiar kwasu miareczkowo mianowanym roztworem wodorotlenku sodu oraz na tej podstawie wyznaczano stężenie jonów NO₃⁻ w roztworze [124]. Jony chlorkowe oznaczano metodą potencjometryczną przy użyciu układu zawierającego chlorkową elektrodę jonoselektywną (ECI-01 ELMTRON) oraz elektrodę odniesienia – elektroda chlorosrebrowa (HYDROMET). Przy wykorzystaniu automatycznego titratora (Matrohm 905 Titrand), roztwór zawierający jony chlorkowe miareczkowano mianowanym roztworem azotanu(V) srebra. Na podstawie potencjału, zmieniającego się w funkcji stężenia jonów w roztworze, wyznaczano objętość roztworu miareczkującego. Z otrzymanych wartości obliczano stężenie jonów Cl⁻ w roztworach [125]. Metodą strąceniową wyznaczano stężenie jonów SO₄²⁻. Jony siarczanowe(VI) z roztworów strącano poprzez dodatek 1M roztworu chlorku baru. Wytrącony osad suszono do uzyskania stałej masy oraz ważono z dokładnością do +/- 0,0001 g. Z uzyskanych mas obliczano stężenie jonów SO₄²⁻ w roztworach [126].

W badaniach przeprowadzono również analizę dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) wybranych faz stałych. W tym celu analizy wykonano z wykorzystaniem dyfraktometru Rigaku MiniFlex600 (Rigaku Co., Japonia) wyposażonego w promieniowanie $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$), filtr $\text{K}\beta$ Ni i szybki krzem D/teX Ultra detektor pasków. Zarejestrowane wzory dyfrakcji promieni rentgenowskich wytrąconych faz stałych poddano następnie analizie jakościowej przy użyciu krystalograficznej bazy danych PDF-2 2025 [127]. Analizę jakościową zarejestrowanych wzorców zidentyfikowanych faz krystalicznych wykonano: NH_4ReO_4 (PDF card No.: 01-085-034), NH_4NO_3 (PDF card No.: 01-085-0347), NH_4Cl (PDF card No.: 01-086-6101) and $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (PDF card No.: 00-044-1413).

6.3. Metodologia i aparatura

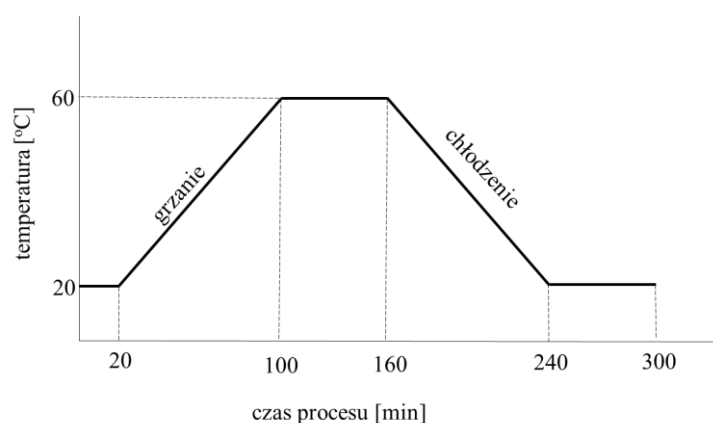
6.3.1. Rekrystalizacja

Wszystkie próby związane z jednostopniową rekrystalizacją zanieczyszczonego potasem renianu(VII)amonu były prowadzone w specjalistycznej aparaturze badawczej przedstawionej na **rysunku 21**. Skład stanowiska pomiarowego stanowił reaktor z płaszczem grzewczym i pokrywą o pojemności roboczej $0,3 \text{ dm}^3$. Każda próba rekrystalizacji prowadzona była w układzie zamkniętym. Dodatkowym wyposażeniem reaktora był zawór spustowy umożliwiający szybkie opróżnienie reaktora po procesie. Wewnątrz reaktora roztwór mieszany był mechanicznie poprzez umieszczone wewnątrz mieszadło łopatkowe. Poprawność prowadzenia procesu krystalizacji wymaga precyzyjnej kontroli temperatury. Zatem wewnątrz reaktora temperatura roztworu była utrzymywana z pomocą termostatu grzewczo-chłodzącego (firma Huber, model CC-K6), kontrolującego parametr z dokładnością $\pm 0,02^\circ\text{C}$. Termostat był również wyposażony w sterownik PILOT ONE umożliwiający programowanie różnych profili prędkości grzania i chłodzenia całego układu. Dodatkowym wyposażeniem całego stanowiska pomiarowego był zestaw do filtracji próżniowej stosowany do rozdziału faz po procesie rekrystalizacji.



Rysunek 21. Stanowisko pomiarowe do badań.

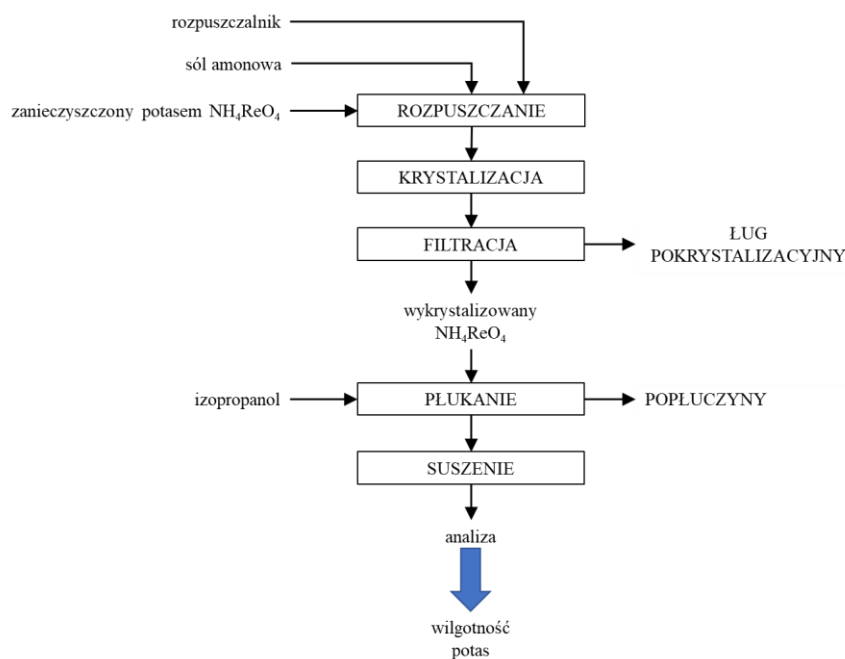
Pojedyncza próba rekrystalizacji była prowadzona według następującej procedury. W reaktorze rozpuszczano, w 100 g wody dejonizowanej, syntetycznie zanieczyszczony potasem renian(VII) amonu oraz jedną z wybranych do badań soli amonowych. Wszystkie sole były ważone na wadze analitycznej (Radwag, model AS 60/220.R2 PLUS) z dokładnością $\pm 0,0001$ g. Z kolei masę wody użytej w procesie ważono na wadze technicznej z dokładnością $\pm 0,01$ g (Radwag, model WLC 2.Y.2). Po szczelnym zamknięciu reaktora oraz umieszczeniu wewnątrz mieszadła i czujnika temperatury, włączano mieszanie (nastawa 200 obr./min), a następnie uruchamiano zaprogramowany wcześniej program sterowania temperaturą. Przykładowy profil sterowania temperaturą przedstawiono na **rysunku 22**.



Rysunek 22. Zaprogramowany profil temperaturowy.

Po uruchomieniu programu w pierwszej kolejności układ był podgrzewany do temperatury 60°C tak wszystkie aby sole wprowadzone do reaktora uległy całkowitemu rozpuszczeniu. Następnie roztwór był termostатовany w temperaturze 60°C przez 60 minut. Po tym czasie następował etap chłodzenia. Przy wykorzystaniu funkcji sterownika PILOT ONE układ

schładzano ze stałą prędkością wynoszącą $0,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ do końcowej temperatury procesu – 20°C . Podczas chłodzenia wraz ze spadkiem temperatury wzrastało przesylenie roztworu, które inicjowało krystalizację. W końcowym etapie każdej próby układ był stabilizowany w temperaturze 20°C , również przez 60 minut, w celu osiągnięcia równowagi pomiędzy wykrystalizowanym renianem(VII) amonu a roztworem (ługiem pokryształizacyjnym). Czas osiągnięcia równowagi pomiędzy osadem a roztworem ustalono na podstawie pomiarów gęstości roztworu poprocesowego. Po zakończeniu programu temperaturowego, kryształy oddzielano od roztworu przez filtrację próżniową. Osad krystaliczny płukano na sączku izopropanolem w ilości 50 cm^3 i ostatecznie suszono w suszarce laboratoryjnej. Początkowo temperatura wynosiła 50°C przez 18 godzin, a następnie była podnoszona do 120°C i utrzymywana przez 6 godzin. Po upływie czasu suszenia nie obserwowano zmian masy próbki. Wykrystalizowany renian(VII) amonu analizowano pod kątem zawartości wilgoci jak również na zawartość potasu. Schemat opisanej procedury przedstawiono na **rysunku 23**.



Rysunek 23. Metodologia prowadzenia prób rekrystalizacji.

6.3.2. Pomiary rozpuszczalności i gęstości

Pomiary rozpuszczalności dwóch soli renowych (NH_4ReO_4 i KReO_4) w wodzie, przeprowadzono z wykorzystaniem stanowiska pomiarowego przedstawionego na **rysunku 21**. W tym celu przygotowywano roztwór badanej soli, poprzez rozpuszczenie nadmiarowej ilości odczynnika w wodzie dejonizowanej w stałej temperaturze. Po upływie czasu stabilizacji, który wynosił godzinę pobierano próbkę nasyconego roztworu. Zestaw do

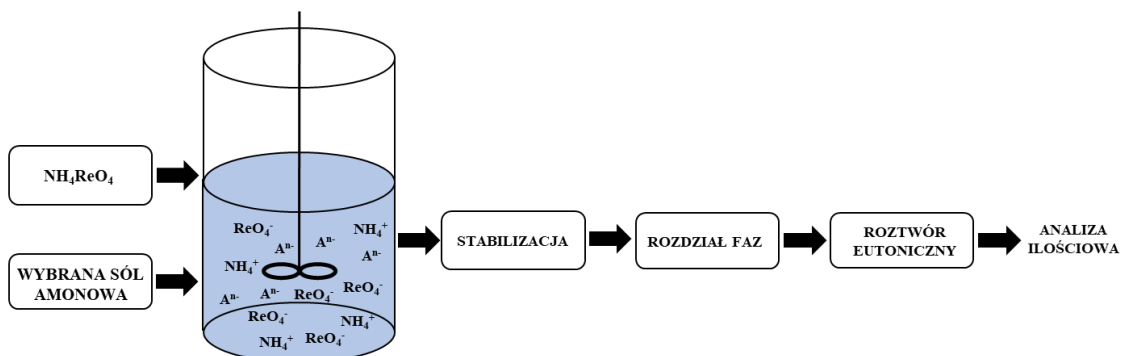
poboru próbek składający się ze strzykawki oraz filtra strzykawkowego (nylonowy filtr PURELAND o średnicy porów 0,22 μm) przed każdym poborem próbki był podgrzewany do temperatury o 5°C wyższej niż temperatura, w której stabilizowany był roztwór. Pozwoliło to tym samym na uniknięcie krystalizacji wewnątrz strzykawki. Pobraną próbkę nasyconego roztworu ważono na wadze analitycznej a następnie umieszczano w suszarce laboratoryjnej w celu odparowania rozpuszczalnika. Na podstawie masy soli po odparowaniu wody obliczano rozpuszczalność badanej soli w konkretnej temperaturze. Dla obu soli renowych wykonano pomiary w zakresie temperatur od 10°C do 60°C z krokiem temperaturowym co 10°C. Podczas każdej stabilizacji roztworu pobierano również próbkę w celu pomiaru gęstości nasyconego roztworu. Każdy z pomiarów wykonano w temperaturze nasycenia roztworu. Pomiary gęstości były prowadzone przy wykorzystaniu gęstościomierza Anton Paar, model DMA4500M, mierzącego gęstość z dokładnością do $\pm 0,00001 \text{ g/cm}^3$. Zastosowany do badań gęstościomierz został przedstawiony na **rysunku 24**. Po wprowadzeniu roztworu do aparatu, próbka była stabilizowana w zadanej temperaturze. Temperatura wewnątrz gęstościomierza była kontrolowana z dokładnością $\pm 0,01^\circ\text{C}$. Po osiągnięciu temperatury aparat wykonywał pomiar gęstości. Dodatkowo przy wykorzystaniu funkcji pomiarowych aparatu, automatycznie zmierzono gęstości roztworów badanych soli renowych w zakresie temperatur od temperatury nasycenia roztworu do temperatury o 10°C wyższej, z korkiem temperaturowym co 1°C. Wszystkie pomiary związane z rozpuszczalnością oraz gęstością powtórzono trzykrotnie.



Rysunek 24. Gęstościomierz Anton Paar 4500M.

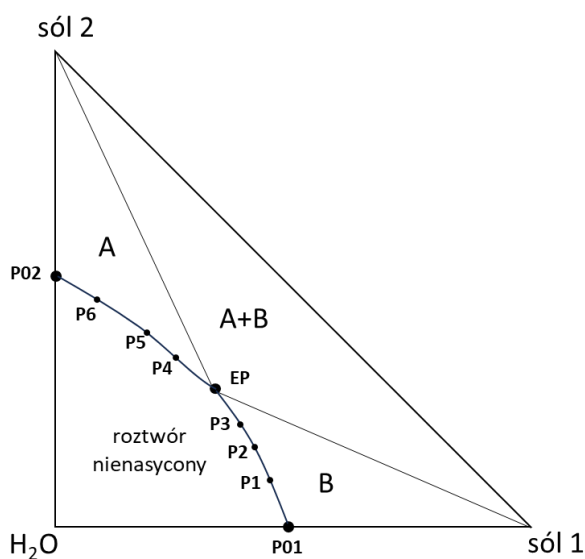
6.3.3. Pomiary wzajemnej rozpuszczalności

Dla wybranych układów zawierających rozpuszczony w wodzie renian(VII) amonu oraz jedną z soli amonowych zmierzona została wzajemna rozpuszczalność obu soli. Na tej podstawie można było wyznaczyć równowagę pomiędzy dwoma rozpuszczonymi solami. Pomiary wzajemnej rozpuszczalności przeprowadzono w oparciu o metodę izotermicznego nasycania roztworu [128]. Próby były również prowadzone w reaktorze z płaszczem grzewczym przedstawionym na **rysunku 21**. Zaproponowana metoda polegała na rozpuszczeniu w wodzie dwóch soli: renianu(VII) amonu oraz jednej z wybranych soli amonowych w stałej temperaturze. W tym celu w 100 g wody dejonizowanej w temperaturze 20°C rozpuszczano naważki: renianu(VII) amonu oraz jednej z wytypowanych do badań soli amonowych. Obie naważki soli były wprowadzane do reaktora w ilości większej, niż wynika to z danych literaturowych dotyczących ich rozpuszczalności w wodzie. Temperatura 20°C, w której wykonano pomiary wzajemnej rozpuszczalności odpowiada końcowej temperaturze równowagowej, do której schładzany jest układ podczas prób rekrytalizacji renianu(VII) amonu z układów zawierających sole amonowe. Powstałą mieszaninę termostatowano w temperaturze 20°C przez ustalony czas jednej godziny, utrzymując intensywne mieszanie za pomocą mieszadła mechanicznego (nastawa 400 obr./min). Czas stabilizacji wyznaczono przy wykorzystaniu metody densymetrycznej, mierząc zmiany gęstości roztworów nasyconych dwoma solami przy użyciu gęstościomierza (**rysunek 24**). Po upływie czasu stabilizacji zawiesinę nierozpuszczonych kryształów rozdzielano za pomocą zestawu do filtracji próżniowej. Mierzono masę, objętość oraz stężenie wprowadzonych jonów w przefiltrowanym nasyconym roztworze, zwanym dalej roztworem eutonicznym. Pomiary wzajemnej rozpuszczalności przeprowadzono dla trzech układów, zawierających każdorazowo: renian(VII) amonu oraz jedną w wybranych soli amonowych takich jak: NH_4NO_3 , NH_4Cl oraz $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Schemat metody izotermicznego nasycania roztworu przedstawiono na **rysunku 25**.



Rysunek 25. Metoda izotermicznego nasycania roztworu.

Uzupełnieniem badań związanych z pomiarem wzajemnej rozpuszczalności było wyznaczenie krzywych nasycenia (izoterm) w badanych układach. W oparciu o skład roztworu eutonicznego (**rysunek 26** punkt EP), determinującego maksymalne nasycenie roztworu dwiema solami (gdzie sól 1 to NH_4ReO_4 , a sól 2 to wybrana sól amonowa), będącymi ze sobą w równowadze, wyznaczono trzy punkty pośrednie dla każdej z izotermy (**rysunek 26** punkty P1, P2, P3 lub P4, P5, P6). Każdy punkt pośredni obejmował zakres od maksymalnego nasycenia roztworu pojedynczą solą (**rysunek 26** punkt P01 lub P02) do punktu eutonicznego. Przykładowo, w celu wyznaczenia pojedynczego punktu na krzywej nasycenia, do nasyconego roztworu pierwszej soli wprowadzano określoną naważkę drugiej soli, jednakże w ilości nie większej niż rozpuszczalność określona przez punkt EP. Wykorzystując efekt wspólnego jonu dodatek jednej soli do nasyconego roztworu drugiej, powodował jej wysolenie. Po rozdzieleniu faz analizowano stężenie jonów w roztworze oraz wykonywano analizę dyfrakcji rentgenowskiej wytrąconych osadów krystalicznych. Z otrzymanych wyników obliczano masy rozpuszczonych soli w układzie. Zamieniając kolejność dodawanych soli wyznaczono punkty przedstawiające przebieg drugiej krzywej nasycenia (izotermi rozpuszczalności). Po naniesieniu wszystkich punktów na wykres w postaci trójkąta prostokątnego oraz po korelacji danych za pomocą funkcji liniowych lub kwadratowych, otrzymano wykresy równowagowe będące pomocnym narzędziem w prowadzeniu procesu krystalizacji. W wyniku badań sporządzono trzy wykresy fazowe w temperaturze 20°C dla następujących układów: $\text{NH}_4\text{ReO}_4 - \text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{H}_2\text{O}$; $\text{NH}_4\text{ReO}_4 - \text{NH}_4\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$ oraz $\text{NH}_4\text{ReO}_4 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$. Sporządzone wykresy fazowe zastosowano w celu określania początkowego składu roztworu podczas prób rekrystalizacji.



Rysunek 26. Wykres fazowy dla układu trójskładnikowego.

6.3.4. Morfologia kryształów renianu(VII) amonu

Ważnym parametrem, mającym wpływ na morfologię kryształów jest szybkość chłodzenia układu oraz prędkość obrotów mieszadła. W związku z tym dla wytypowanej soli amonowej, której dodatek umożliwia otrzymanie produktu spełniającego normy zawartości zanieczyszczenia potasowego, wykonano próby rekrytalizacji z uwzględnieniem wyżej wymienionych parametrów. Na potrzeby badań wybrano cztery różne szybkości chłodzenia układu: 0,25°C/min.; 0,50°C/min.; 0,75°C/min. oraz 1,00°C/min. jak również cztery prędkości obrotowe mieszadła: 100 obr./min., 200 obr./min., 300 obr./min. i 400 obr./min. Dla wszystkich wykrystalizowanych osadów określono morfologię kryształów przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego (Hitachi TM 3003, napięcie przyspieszające 5kV) przy powiększeniach: 100 i 500 razy. Zmierzono również rozkład ziarnowy osadów krystalicznych z wykorzystaniem laserowego analizatora wielkości cząstek Mastersizer 3000+ Ultra (firmy Malvern) z przystawką do dyspersji powietrznej cząstek (Aero M).

6.4. Ramowy plan badań

Wszystkie wyżej wymienione i opisane zadania zostały przeprowadzone według kolejności przedstawionej na **rysunku 27**. W pierwszym etapie badań wykonano wstępne próby rekrytalizacji z wykorzystaniem sześciu różnych soli amonowych. Celem wstępnych prób była ocena, która sól amonowa wpływa na zmianę równowagi w układzie, powodując retencję potasu w roztworze po krystalizacji. Tym samym możliwe było określenie, z którego układu zawierającego zanieczyszczony potasem renian(VII) amonu oraz jedną w wybranych soli amonowych można wykrystalizować produkt o zmniejszonej zawartości potasu. Równocześnie wyznaczone zostały podstawowe parametry (rozpuszczalność oraz gęstość), nasyconych roztworów dwóch soli renowych (NH_4ReO_4 i KReO_4). Następnie, po wytypowaniu trzech soli amonowych: NH_4NO_3 , NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, wykonano pomiary wzajemnej rozpuszczalności w trzech układach. Na podstawie wyników stworzono wykresy fazowe określające skład fazy stałej po procesie krystalizacji. Z ich wykorzystaniem dobrano początkowe składy roztworów do właściwych prób rekrytalizacji w celu zmniejszenia zawartości potasu w produkcie. Z przeprowadzonych badań wytypowano jedną sól (NH_4NO_3), dodatek której powoduje największą retencję potasu w ługu pokrytalizacyjnym, a tym samym zmniejsza zawartość potasu do poziomu poniżej 10 ppm w wykrystalizowanym produkcie. Z wykorzystaniem wybranej soli amonowej przeprowadzono analizę morfologii otrzymanych kryształów renianu(VII) amonu uwzględniając różne szybkości chłodzenia układu oraz prędkości mieszania roztworu. Końcowym etapem badań było opracowanie technologii umożliwiającej eliminację potasu z renianu(VII) amonu z zastosowaniem jednostopniowej rekrytalizacji z roztworu zawierającego sól amonową.

| rok akademicki | | 2021/22 | | 2022/23 | | 2023/24 | | 2024/25 | |
|-------------------------------|---|---------|----|---------|----|---------|----|---------|------|
| | | I | II | III | IV | V | VI | VII | VIII |
| semestr studiów doktoranckich | | | | | | | | | |
| 1. | przeгляд literatury dotyczący: zastosowania i produkcji renu oraz stosowanych technik oczyszczania renianu(VII) amonu | | | | | | | | |
| 2. | opracowanie metodologii badań, wykorzystanie aparatury badawczej, dobór soli amonowych | | | | | | | | |
| 3. | przygotowanie stanowiska pomiarowego poprzez skompletowanie poszczególnych podzespołów oraz ich montaż | | | | | | | | |
| 4. | badania wstępne - krystalizacja renianu(VII) amonu w układach wieloskładnikowych, pomiary wzajemnej rozpuszczalności | | | | | | | | |
| 5. | badania podstawowe – rekrystalizacja renianu(VII) amonu z układów zawierających sole amonowe | | | | | | | | |
| 6. | określenie wpływu szybkości chłodzenia oraz prędkości mieszania na morfologię kryształów | | | | | | | | |
| 7. | próby opracowania wdrożeniowego modelu opisującego krystalizację renianu(VII) amonu | | | | | | | | |
| 8. | opracowanie wyników na podstawie badań i przygotowanie rozprawy doktorskiej | | | | | | | | |

Rysunek 27. Wykres Gantta dotyczący ramowego planu badań.

6.5. Wskaźniki procesu

Z otrzymanych wyników badań obliczono charakterystyczne dla procesu jednostopniowej rekrystalizacji renianu(VII) amonu wskaźniki, takie jak: efektywność usuwania potasu oraz wydajność procesu. Dzięki temu możliwe jest porównanie wpływu wybranych soli amonowych na czystość oraz ilość wykrystalizowanego produktu. Z racji na skalę procesu oraz nisko normowane zawartości potasu w soli APR, efektywność usuwania potasu obliczono na dwa sposoby. Tym samym wartości porównano tak by uzyskać jak najbardziej precyzyjne dane dotyczące wpływu różnych soli amonowych na proces rekrystalizacji. Wyniki te pozwalają na optymalizację warunków procesu, co w konsekwencji prowadzi do zwiększenia czystości wykrystalizowanego renianu(VII) amonu i wydajności procesu. Dzięki temu możliwe jest lepsze zrozumienie mechanizmów usuwania potasu oraz dalsze doskonalenie technologii produkcji.

Pierwszy ze sposobów obliczania efektywności usuwania potasu uwzględnił początkową ilość potasu wprowadzonego z zanieczyszczonym renianem(VII) amonu do reaktora ($m_{K APR1}$) oraz ilość potasu w produkcie po rekrystalizacji ($m_{K APR2}$). Zgodnie z tym, przy użyciu **równania 7**, obliczono efektywność oczyszczania renianu(VII) amonu od potasu porównując wpływ wybranych soli amonowych.

$$E_K = \frac{m_{K APR1} - m_{K APR2}}{m_{K APR1}} \cdot 100\% \quad (7)$$

Drugi sposób (**równanie 8**), oprócz wyżej wymienionych parametrów, uwzględnił dodatkowo ilość potasu wprowadzonego do układu z wybraną solą amonową. W związku

z czym jako początkową ilość potasu w układzie przyjęto sumaryczną masę potasu wprowadzonego z zanieczyszczoną solą NH_4ReO_4 oraz wybraną solą amonową (m_{KSA}), określaną dalej jako suma masy potasu w układzie przed krystalizacją (m_{K0}). Zgodnie z tym parametr zdefiniowano jako całkowitą efektywność usuwania potasu, którą obliczano według poniższej formuły:

$$E_{KC} = \frac{(m_{KAPR1} + m_{KSA}) - m_{KAPR2}}{m_{K0}} \cdot 100\% \quad (8)$$

Oprócz efektywności usuwania potasu podczas pojedynczej próby każdorazowo mierzono wydajność procesu jednostopniowej rekrystalizacji (**równanie 9**). Poniższa formuła uwzględnia masę wprowadzonej soli NH_4ReO_4 do układu (m_{APR1}) oraz masę wykrystalizowanego osadu po suszeniu (m_{APR2}). W obliczeniach pominięto rozpuszczalność renianu(VII) amonu w temperaturze 20°C z powodu na zmianę równowagi, spowodowaną dodatkiem różnych soli amonowych.

$$W = \frac{m_{APR2}}{m_{APR1}} \cdot 100\% \quad (9)$$

Dodatkowe obliczenia związane z pomiarami wzajemnej rozpuszczalności wymagały wyznaczenia mas rozpuszczonych soli w roztworach eutonicznych. Z otrzymanych wyników analiz stężenia jonów w roztworach obliczano masy rozpuszczonej soli. W badanych układach analizowano stężenie jonów: azotanowych(V), chlorkowych oraz siarczanowych(VI) jak również stężenie renu. Na podstawie analiz oraz poniższych równań, dla każdego układu obliczono całkowite masy soli, przedstawiające skład równowagowy.

$$m_{APR} = \frac{M_{APR} \cdot C_{Re} \cdot V_r}{M_{Re}} \quad (10)$$

$$m_{SA} = \frac{M_{SA} \cdot C_{SA}^{n-} \cdot V_r}{M_{SA}^{n-}} \quad (11)$$

7. OMÓWIENIE WYNIKÓW

7.1. Pomiary rozpuszczalności NH_4ReO_4 i KReO_4

Rozpuszczalność NH_4ReO_4 i KReO_4 oraz gęstość nasyconych roztworów soli zmierzono w zakresie temperatury od 10°C do 60°C , z krokiem co 10°C . W **tabelach 28 i 29** przedstawiono uzyskane wyniki wraz z odchyleniami standardowymi. Wyznaczone eksperymentalnie rozpuszczalności porównano na wykresie (**rysunek 28**) z dostępnymi danymi w literaturze [91,129]. Najniższą rozpuszczalność NH_4ReO_4 (4,09 g/100g wody) oraz gęstość nasyconego roztworu ($1,03009 \text{ g/cm}^3$) zmierzono dla temperatury 10°C (**tabela 28**). Dla temperatury 60°C otrzymane wyniki rozpuszczalności APR oraz gęstość nasyconego roztworu wynosiły odpowiednio: 20,85 g/100g wody i $1,12943 \text{ g/cm}^3$. Jak można zauważyć rozpuszczalność renianu(VII) amonu znacznie zmienia się wraz ze zmianą temperatury. Warunkuje to zatem metodę produkcji renianu(VII) amonu z amoniakalnych eluatów renowych. W porównaniu z solą NaCl, której rozpuszczalność niewiele zmienia się wraz ze wzrostem temperatury, technologia otrzymywania soli warzonej obejmuje procesy krystalizacji przez odparowanie (warzenie) [130]. Proces technologiczny otrzymywania soli warzonej polega na termicznym zateżaniu zasolonych wód, a następnie krystalizacji z nich handlowego produktu [131]. W przypadku produkcji renianu(VII) amonu możliwe jest stosowanie krystalizacji przez chłodzenie. Jednakże po procesie krystalizacji przez chłodzenie, roztwór zawierający niewykrystalizowany APR należy zawrócić do kolejnych etapów produkcji w celu zminimalizowania strat renu.

Mniejszą zmianę rozpuszczalności zaobserwowano dla renianu(VII) potasu (0,56 g/100g wody) w temperaturze 10°C (**tabela 29**). W całym zakresie badanej temperatury wartości rozpuszczalności renianu(VII) potasu są znacznie mniejsze niż te uzyskane dla renianu(VII) amonu. W związku z tym uzyskane wyniki wskazują na duże wyzwanie związane z usuwaniem potasu z soli NH_4ReO_4 . Jak można zauważyć rozpuszczalność soli KReO_4 jest bardzo niska w porównaniu z renianem(VII) amonu. Tylko w temperaturze 60°C rozpuszczalność KReO_4 jest zbliżona do rozpuszczalności NH_4ReO_4 w temperaturze 10°C . Jako przyczynę w znacznej różnicy w rozpuszczalnościach dwóch badanych soli renu, Johnson w swoich badaniach wskazał entalpię swobodną reakcji rozpuszczania [91]. Autor ten w swojej pracy określił rozpuszczalność w temperaturze 25°C oraz funkcje termodynamiczne (entalpia rozpuszczania, entalpia swobodna, entropia) dla kilku soli renu, w tym NH_4ReO_4 i KReO_4 . W opisanych w artykule badaniach można znaleźć dane dotyczące entalpii swobodnej rozpuszczania soli NH_4ReO_4 i KReO_4 , wynoszące odpowiednio: 16,9 kJ/mol oraz 8,7 kJ/mol [91].

Tabela 28. Rozpuszczalność renianu(VII) amonu oraz gęstość nasyconego roztworu w funkcji temperatury.

| temperatura [°C] | rozpuszczalność | | SD [% m/m] | gęstość nasyconego roztworu [g/cm ³] | SD [% m/m] |
|---------------------|-----------------|---------|---------------|---|---------------|
| | [g/100 wody] | [% m/m] | | | |
| 10 | 4,09 | 3,92 | 0,16 | 1,03009 | 0,00040 |
| 20 | 6,19 | 5,83 | 0,38 | 1,04246 | 0,00014 |
| 30 | 8,51 | 7,84 | 0,16 | 1,05765 | 0,00092 |
| 40 | 11,45 | 10,28 | 0,32 | 1,07816 | 0,00055 |
| 50 | 15,64 | 13,53 | 0,36 | 1,10233 | 0,00023 |
| 60 | 20,85 | 17,25 | 0,33 | 1,12943 | 0,00043 |

Tabela 29. Rozpuszczalność renianu(VII) potasu oraz gęstość nasyconego roztworu w funkcji temperatury.

| temperatura [°C] | rozpuszczalność | | SD [% m/m] | gęstość nasyconego roztworu [g/cm ³] | SD [% m/m] |
|---------------------|-----------------|---------|---------------|---|---------------|
| | [g/100 wody] | [% m/m] | | | |
| 10 | 0,56 | 0,55 | 0,10 | 1,00479 | 0,00003 |
| 20 | 0,99 | 0,98 | 0,03 | 1,00601 | 0,00007 |
| 30 | 1,49 | 1,47 | 0,02 | 1,00759 | 0,00010 |
| 40 | 2,27 | 2,22 | 0,05 | 1,00978 | 0,00010 |
| 50 | 3,29 | 3,18 | 0,08 | 1,01332 | 0,00010 |
| 60 | 4,62 | 4,41 | 0,10 | 1,01865 | 0,00006 |

Wyniki rozpuszczalności przedstawione w **tabelach 28 i 29** zostały wykorzystane do wyznaczenia krzywych nasycenia badanych soli renowych. W celu matematycznego opisu zebranych danych, zastosowano poniższe równanie opisujące rozpuszczalność związków nieorganicznych w wodzie w funkcji temperatury [132]:

$$\log_{10} S = A + \frac{B}{T} + C \cdot \log_{10} T \quad (12)$$

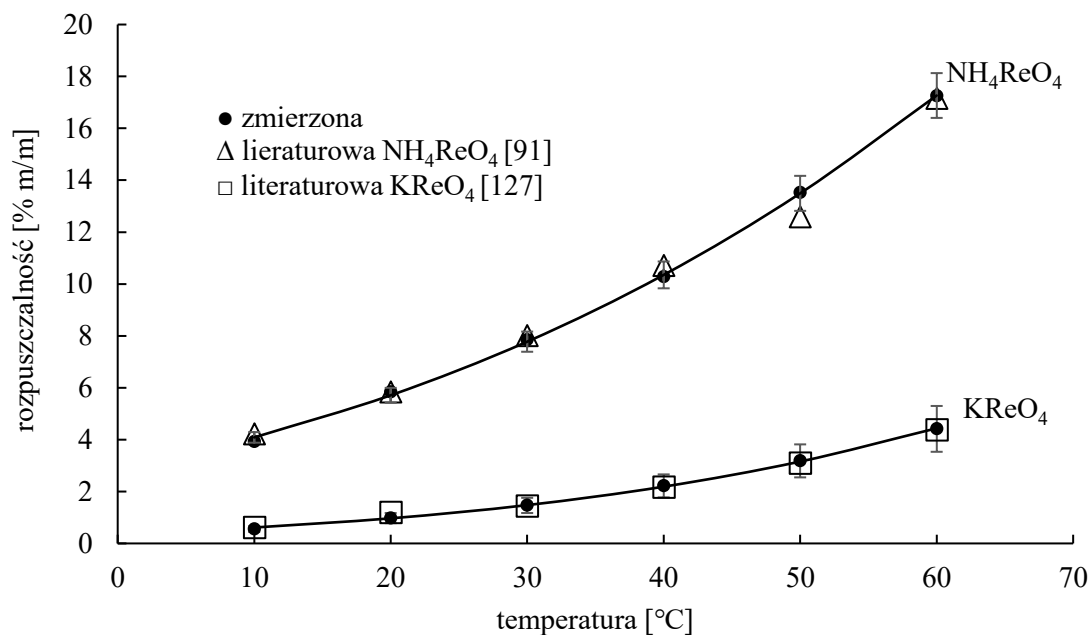
Z wykorzystaniem metody najmniejszych kwadratów wyznaczono parametry w **równaniu 12** dla dwóch badanych soli (NH₄ReO₄ i KReO₄). Obliczenia przeprowadzono za pomocą dodatku SOLVER do programu Microsoft Excel, umożliwiającego przeprowadzenie analizy warunkowej. Dodatkowo dla otrzymanych danych, wyznaczono współczynniki korelacji dla dwóch krzywych (R²). Wyznaczone współczynniki dla obydwu soli przedstawiono w **tabeli 30**.

Tabela 30. Współczynniki regresji i korelacji danych w równaniu 12.

| parametr | renian(VII) amonu | renian(VII) potasu |
|-----------------|------------------------------|-------------------------------|
| A | 13,77561 | 13,99451 |
| B | -1590,72975 | -2009,10125 |
| C | -3,07759 | -2,90039 |
| R ² | 0,99959 | 0,99951 |

Z przeprowadzonych obliczeń wyznaczono krzywą nasycenia dla dwóch badanych soli (**rysunek 28**). Zmierzone wartości z pomiarów rozpuszczalności skorelowano funkcją, o **równaniu 12** oraz współczynnikami z **tabeli 30**. Na **rysunku 28** porównano otrzymane wyniki z danymi dostępnymi w literaturze. Dla zmierzonych danych rozpuszczalności naniesiono słupki błędów. Dla wartości temperatury odchylenia standardowe były znikome stąd nie zaznaczono ich na wykresie. Jak można zauważyć na **rysunku 28**, rozpuszczalność renianu(VII) amonu dostępna w literaturze dla temperatury 50°C (12,59% m/m) odbiega od zmierzonej wartości wynoszącej 13,53% m/m. Dla soli renianu(VII) potasu zmierzone wartości rozpuszczalności odpowiadają wartościom dostępnym w literaturze.

Przeprowadzone badania stanowią praktyczne rozwiązanie w określaniu rozpuszczalności dwóch soli renowych w funkcji różnych temperatur. Prowadząc proces krystalizacji renianu(VII) amonu przez chłodzenie, przy znajomości końcowej temperatury procesu z dużą dokładnością można określić końcowe stężenie soli w roztworze. Dokładana korelacja punktów pomiarowych za pomocą zaproponowanego modelu matematycznego wskazuje na poprawność jego stosowania w przypadku matematycznego opisu rozpuszczalności soli renowych.



Rysunek 28. Rozpuszczalność renianu(VII) amonu i renianu(VII) potasu w funkcji temperatury.

Pomiary gęstości nasyconych roztworów przedstawiono w formie wykresów na **rysunkach 29 i 30**. Naniesione punkty na wykresach, dla każdego badanego zakresu temperatury skorelowano za pomocą funkcji liniowej, stosując w tym celu **równanie 13** [133–135].

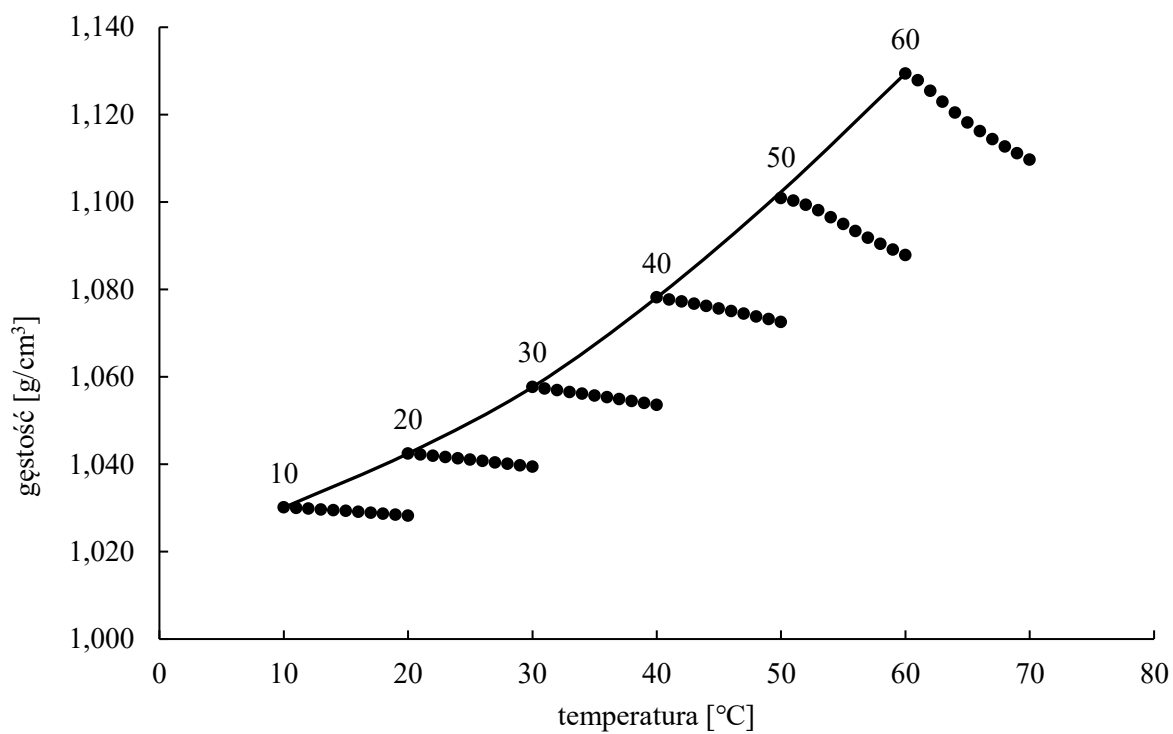
$$\rho = a \cdot T + b \quad (13)$$

Również przy wykorzystaniu metody najmniejszych kwadratów wyznaczono współczynniki a i b w **równaniu 13** dla wszystkich serii pomiarowych. Obliczone wartości wraz z współczynnikami korelacji R^2 przedstawiono w **tabeli 31**. Dostępność danych związanych z pomiarem rozpuszczalności dla dwóch badanych soli renu są bardzo ograniczone [136]. Colton w swoich badaniach przedstawił gęstość roztworu renianu(VII) potasu w funkcji stężenia molowego roztworu, proponując tym samym równanie empiryczne [136]. Z przeprowadzonych badań można zauważyć, że wraz ze wzrostem temperatury gęstość nasyconych roztworów renianu(VII) amonu i potasu wzrasta. Jednakże przebieg krzywej dla soli NH₄ReO₄ jest bardziej łagodny niż w przypadku roztworów zawierających KReO₄ (**rysunek 29 i 30**). Korelując dane pomiarowe gęstości w funkcji temperatury dla roztworów soli o danym stężeniu, jak można się tego spodziewać, zaobserwowano zmniejszenie wartości współczynnika kierunkowego (a) wraz ze wzrostem temperatury (**tabela 31**). Dla renianu(VII) amonu współczynnik a znacznie odstaje od pozostałych wartości przy wartościach temperatury 50°C i 60°C, będąc o rząd wielkości większy niż w przypadku pozostałych wartości. Przekłada

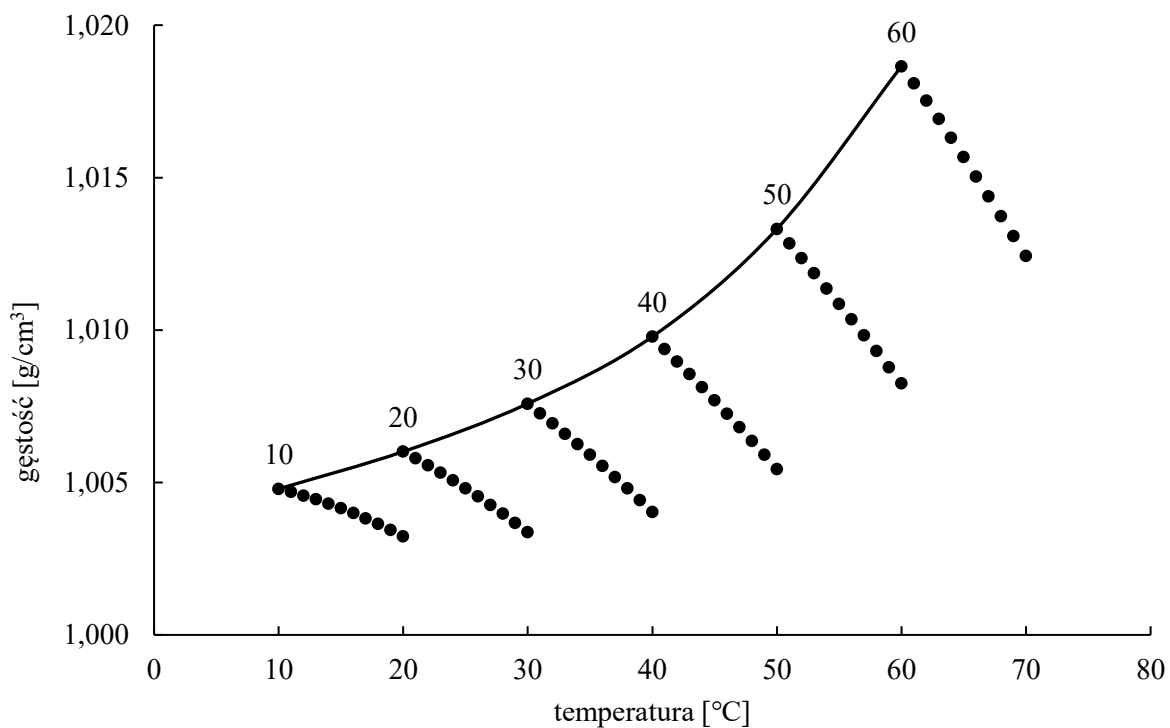
się to na większe pochylenie krzywej, korelującej punkty w temperaturze 50°C i 60°C (**rysunek 29**). Podczas wykonywania serii pomiarowej z wykorzystaniem gęstościomierza zaobserwowano zaburzenia pomiaru gęstości. Mogło to być spowodowane tworzeniem się pęcherzyków gazu (amoniaku) w próbce wprowadzonej do aparatu, które zaburzają drgania celki pomiarowej, a tym samym pomiar [137]. Spostrzeżenia poparto termodynamicznymi obliczeniami przeprowadzonymi za pomocą oprogramowania HSC Chemistry 9.6.1 (Outotec, moduł Gem-Equilibrium Composition), według której istnieje możliwość wydzielania się amoniaku z roztworu renianu(VII) amonu po przekroczeniu temperatury 50°C. Wykres przedstawiający zmianę równowagi w nasyconym roztworze renianu(VII) amonu w funkcji temperatury przedstawiono w **załączniku 1 (rysunek Z1.1)**. Mierząc gęstość nasyconych roztworów soli KReO₄ obserwowano znikomą zmianę gęstości w pojedynczej serii pomiarowej w temperaturze 10°C (**rysunek 30**). Przebieg ten jest spowodowany niską rozpuszczalnością soli KReO₄ w wodzie [138].

Tabela 31. Wyznaczone współczynniki w równaniu 13 w temperaturze nasycenia dla badanych soli renowych.

| temperatura nasycenia [°C] | renian(VII) amonu | | | renian(VII) potasu | | |
|----------------------------|---------------------------|------------------------|--------------------|---------------------------|------------------------|--------------------|
| | a [g/cm ³ ·°C] | b [g/cm ³] | R ² [-] | a [g/cm ³ ·°C] | b [g/cm ³] | R ² [-] |
| 10 | -0,00019 | 1,03208 | 0,99320 | -0,00016 | 1,00644 | 0,98903 |
| 20 | -0,00031 | 1,04863 | 0,99845 | -0,00026 | 1,01137 | 0,99751 |
| 30 | -0,00041 | 1,06988 | 0,99933 | -0,00035 | 1,01829 | 0,99908 |
| 40 | -0,00056 | 1,10091 | 0,99677 | -0,00043 | 1,02720 | 0,99949 |
| 50 | -0,00139 | 1,17114 | 0,99369 | -0,00051 | 1,03872 | 0,99971 |
| 60 | -0,00205 | 1,25196 | 0,99234 | -0,00063 | 1,05631 | 0,99939 |

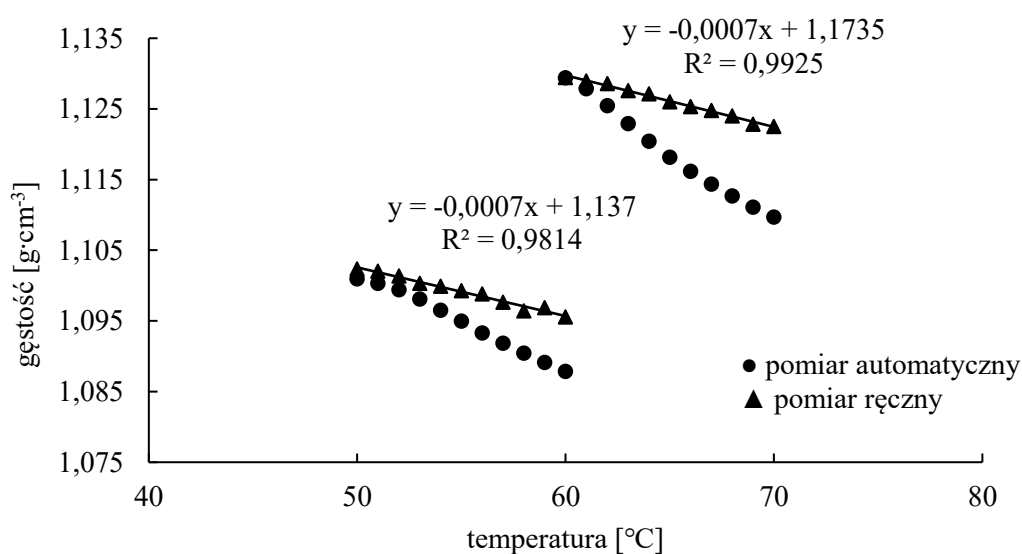


Rysunek 29. Zmiana gęstości nasyconych roztworów renianu(VII) amonu w funkcji temperatury.



Rysunek 30. Zmiana gęstości nasyconych roztworów renianu(VII) potasu w funkcji temperatury.

Z powodu zaobserwowania braku trendu przy wykonywaniu pomiarów, dla nasyconych roztworów renianu(VII) amonu w temperaturze 50°C i 60°C, przeprowadzono dodatkowe próby pomiarów gęstości. Tym razem zmieniono procedurę pomiarową. Podczas każdej serii pomiarowej do gęstościomierza wprowadzano świeżą próbkę nasyconego roztworu. W ten sposób wyeliminowano możliwość rozkładu próbki podczas nagrzewania się celki pomiarowej w trakcie serii pomiarowej. Wyniki z dodatkowych pomiarów (pomiar ręczny) porównano z wartościami uzyskanymi z automatycznej serii pomiarów na **rysunku 31**. W przypadku pomiaru w temperaturze nasycenia 50°C, punkty przedstawiające gęstość dobrze oddają wybraną funkcję matematyczną. Co więcej, analizując przebieg zmiany gęstości można zauważyć, że uzyskane wartości współczynnika kierunkowego (a) w **równaniu 13** są znacznie mniejsze niż w przypadku pomiarów przeprowadzonych bez zmiany próbki. Zatem przebieg prostej korelującej punkty z pomiarów gęstości jest pod mniejszym pochyleniem. Świadczy to o możliwym rozkładzie jonu amonowego do amoniaku w nasyconym roztworze renianu(VII) amonu powyżej temperatury 50°C.



Rysunek 31. Porównanie dodatkowych pomiarów gęstości nasyconych roztworów renianu(VII) amonu w temperaturze 50°C i 60°C.

7.2. Dobór soli amonowych – wstępne próby rekrytalizacji

W pierwszym etapie badań związanych z rekrytalizacją renianu(VII) amonu przeprowadzono wstępne próby, podczas których określono wpływ rodzaju i ilości wybranych soli amonowych na końcową zawartość potasu w renianie(VII) amonu oraz ilość wykrytalizowanej soli. Do badań wytypowano sześć różnych soli amonowych, zawierających wspólny z renianem(VII) amonu kation amonowy (NH_4^+). Wszystkie wybrane sole amonowe charakteryzowały się większą rozpuszczalnością w temperaturze 20°C w porównaniu z oczyszczaną solą NH_4ReO_4 , której rozpuszczalność wynosi 6,19 g w 100 g wody. Zastosowane sole amonowe wraz z ich rozpuszczalnością przedstawiono w **tabeli 32**. Prowadząc proces krytalizacji z układu dwuskładnikowego (APR i wybrana sól amonowa) istnieje ryzyko występowania zjawiska współkrytalizacji. Współkrytalizacja prowadzi do powstawania produktu krytalicznego zawierającego więcej niż jeden składnik, co obniża jego czystość [128]. Kryształy powstałe w wyniku współkrytalizacji mogą być trudne do oddzielenia od siebie, co komplikuje procesy separacji i oczyszczania [139]. Stosując zatem sole amonowe o rozpuszczalności większej niż oczyszczany renian(VII) amonu możliwe jest wyeliminowanie niepożądanego zjawiska w badanych układach.

Tabela 32. Rozpuszczalność użytych w badaniach soli amonowych w temperaturze 20°C [140].

| sól amonowa | NH_4NO_3 | $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ | $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ | $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ | $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ | NH_4Cl |
|--------------------------------|--------------------------|---------------------------------------|-----------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------|
| rozpuszczalność [g/100 g wody] | 192,0 | 173,0 | 143,0 | 100,0 | 75,4 | 37,2 |

Podczas wstępnych prób rekrytalizacji renianu(VII) amonu do badań wykorzystano syntetycznie zanieczyszczony APR o początkowej zawartości potasu na poziomie 96 ppm (materiał badawczy oznaczony jako APR-2, **tabela 25**). Podczas pojedynczej próby rekrytalizacji masa oczyszczanego od potasu renianu(VII) amonu wynosiła 6,19 g. Zgodnie z **równaniem 12** masa ta rozpuszczona w 100 g wody odpowiada temperaturze nasycenia roztworu wynoszącej 20,8°C. Dodatek wybranej soli amonowej zwiększa temperaturę krytalizacji na etapie chłodzenia układu od temperatury 60°C do 20°C. Dodatkowo wprowadzone z wybraną solą amonową jony (NH_4^+) w układzie wywołują efekt solny polegający na zmniejszeniu rozpuszczalności renianu(VII) amonu. W **tabeli 33** przedstawiono średnie masy wprowadzanych do układu soli amonowych uzyskane z trzech niezależnie wykonanych prób. Dodatkowo w **tabeli 33** przedstawiono ilość potasu wprowadzonego z zanieczyszczonym renianem(VII) amonu ($m_{K\text{APR}1}$) oraz wybranymi solami amonowymi

($m_{K SA}$), zgodnie z przeprowadzonymi analizami ilościowymi (**tabela 24 i 25**). Z racji na małe odchylenia standardowe dla masy wprowadzonej soli amonowej i renianu(VII) amonu oraz zawartości potasu w solach nie zamieszczono tych wartości w **tabeli 33**. Największe odchylenie standardowe związane z: masą wprowadzanej soli amonowej, masą oczyszczanego renianu(VII) amonu, zawartością potasu w soli amonowej oraz w APR, wynosiły odpowiednio: 0,0012 g, 0,0060 g, 0,0010 mg oraz 0,0020 mg.

Wstępne próby rekrytalizacji renianu(VII) amonu przeprowadzono przy dodatku sześciu wybranych soli amonowych w ilościach 10 g, 15 g, 20 g, 25 g oraz 30 g. Każdorazowo określoną masę soli amonowej wprowadzono do reaktora wraz z zanieczyszczonym potasem renianem(VII) amonu, które następnie rozpuszczano w wodzie dejonizowanej w temperaturze 60°C. Po rozpuszczeniu obu soli, według zaprogramowanego na termostacie profilu temperaturowego (**rysunek 22**), układ był chłodzony ze stałą prędkością wynoszącą 0,5°C/min przy ciągłym mieszaniu (200 obr./min) do temperatury równowagowej tj. 20°C. Podczas chłodzenia następował wzrost przesylenia w układzie inicjując etap zarodkowania oraz dalszy wzrost kryształów [141].

Tabela 33. Skład roztworów podczas wstępnych prób rekrytalizacji.

| próba | rodzaj soli amonowej | sól amonowa | | | | renian(VII) amonu | | suma masy potasu w układzie [mg] |
|-------------|---|---------------|------------------|---------------------------|--------------------------|-------------------|------------------|----------------------------------|
| | | masa soli [g] | masa potasu [mg] | liczba moli kationu [mol] | liczba moli anionu [mol] | masa soli [g] | masa potasu [mg] | |
| APR-2AA/10 | NH ₄ NO ₃ | 10,0065 | 0,020 | 0,125 | 0,125 | 6,1908 | 0,594 | 0,614 |
| APR-2AA/15 | | 15,0041 | 0,030 | 0,187 | 0,187 | 6,1915 | 0,594 | 0,624 |
| APR-2AA/20 | | 20,0002 | 0,040 | 0,250 | 0,250 | 6,1912 | 0,594 | 0,634 |
| APR-2AA/25 | | 25,0012 | 0,050 | 0,312 | 0,312 | 6,1904 | 0,594 | 0,644 |
| APR-2AA/30 | | 30,0008 | 0,060 | 0,375 | 0,375 | 6,1909 | 0,594 | 0,654 |
| APR-2CA/10 | NH ₄ Cl | 10,0005 | 0,050 | 0,125 | 0,187 | 6,1914 | 0,594 | 0,644 |
| APR-2CA/15 | | 15,0105 | 0,075 | 0,188 | 0,281 | 6,1901 | 0,594 | 0,669 |
| APR-2-CA/20 | | 20,0063 | 0,100 | 0,250 | 0,374 | 6,1902 | 0,594 | 0,694 |
| APR-2-CA/25 | | 25,0002 | 0,125 | 0,312 | 0,467 | 6,1980 | 0,595 | 0,720 |
| APR-2CA/30 | | 30,0069 | 0,150 | 0,375 | 0,561 | 6,1931 | 0,595 | 0,745 |
| APR-2-SA/10 | (NH ₄) ₂ SO ₄ | 10,0033 | 0,050 | 0,250 | 0,076 | 6,1910 | 0,594 | 0,644 |
| APR-2-SA/15 | | 15,0003 | 0,075 | 0,375 | 0,114 | 6,1919 | 0,594 | 0,669 |
| APR-2-SA/20 | | 20,0036 | 0,100 | 0,500 | 0,151 | 6,1914 | 0,594 | 0,694 |
| APR-2-SA/25 | | 25,0003 | 0,125 | 0,625 | 0,189 | 6,1911 | 0,594 | 0,719 |
| APR-2-SA/30 | | 30,0006 | 0,150 | 0,750 | 0,227 | 6,1906 | 0,594 | 0,744 |
| APR-2-OA/10 | CH ₃ COONH ₄ | 10,0142 | 0,050 | 0,125 | 0,130 | 6,1936 | 0,595 | 0,645 |
| APR-2-OA/15 | | 15,0207 | 0,075 | 0,188 | 0,195 | 6,1936 | 0,595 | 0,670 |
| APR-2-OA/20 | | 20,0015 | 0,100 | 0,250 | 0,259 | 6,1920 | 0,594 | 0,694 |
| APR-2-OA/25 | | 25,0094 | 0,125 | 0,312 | 0,324 | 6,1926 | 0,594 | 0,720 |
| APR-2-OA/30 | | 30,0680 | 0,150 | 0,376 | 0,390 | 6,1970 | 0,595 | 0,745 |
| APR-2WA/10 | (NH ₄) ₂ CO ₃ | 10,0090 | 0,050 | 0,250 | 0,104 | 6,1951 | 0,595 | 0,645 |
| APR-2WA/15 | | 15,0035 | 0,075 | 0,375 | 0,156 | 6,1915 | 0,594 | 0,669 |
| APR-2WA/20 | | 20,0076 | 0,100 | 0,500 | 0,208 | 6,1965 | 0,595 | 0,695 |
| APR-2WA/25 | | 25,0243 | 0,125 | 0,625 | 0,260 | 6,1956 | 0,595 | 0,720 |
| APR-2WA/30 | | 30,0179 | 0,150 | 0,750 | 0,312 | 6,1998 | 0,595 | 0,745 |
| APR-2TA/10 | (NH ₄) ₂ S ₂ O ₃ | 10,0100 | 0,020 | 0,250 | 0,068 | 6,1904 | 0,594 | 0,250 |
| APR-2TA/15 | | 15,0364 | 0,030 | 0,376 | 0,101 | 6,1928 | 0,595 | 0,376 |
| APR-2TA/20 | | 20,0047 | 0,040 | 0,500 | 0,135 | 6,1923 | 0,594 | 0,500 |
| APR-2TA/25 | | 25,0219 | 0,050 | 0,625 | 0,169 | 6,1992 | 0,595 | 0,625 |
| APR-2TA/30 | | 30,0088 | 0,060 | 0,750 | 0,202 | 6,1967 | 0,595 | 0,750 |

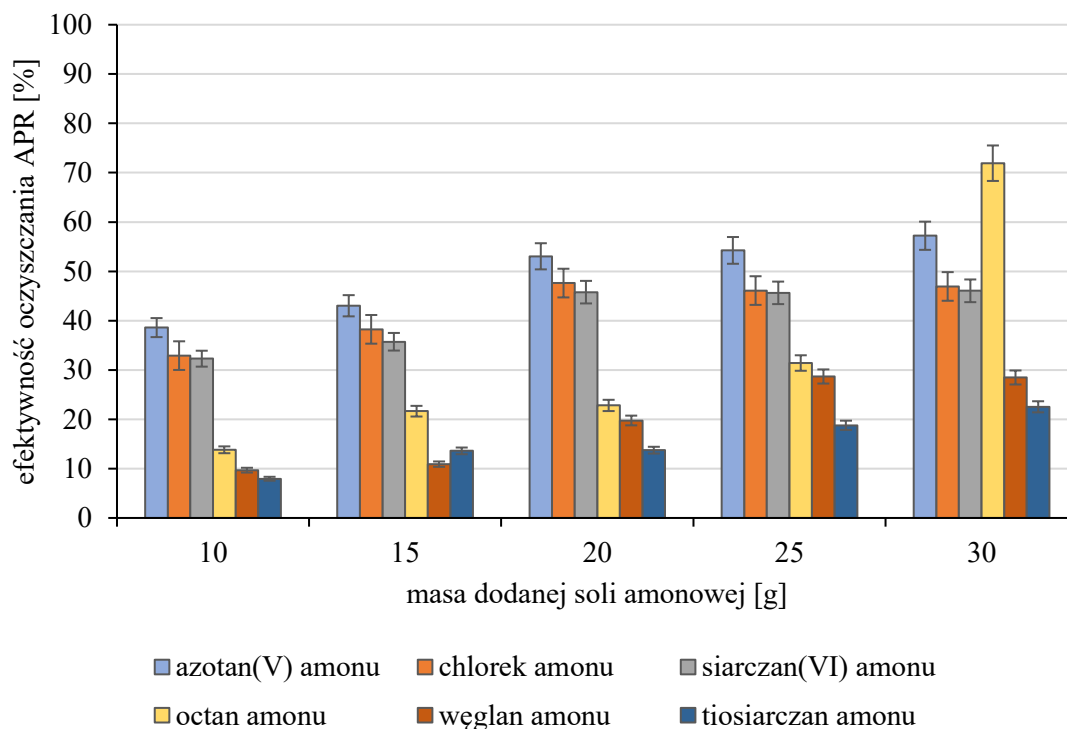
Po każdej próbie rekrytalizacji otrzymany osad oddzielano od ługu pokrytalizacyjnego z wykorzystaniem filtracji próżniowej. Osad krytaliczny płukano na filtrze izopropanolem, suszono, a następnie ważono. Cała procedura pomiarowa była prowadzona zgodnie z opracowaną metodyką badawczą, którą zobrazowano na **rysunku 23**. W **tabeli 34** przedstawiono otrzymane wyniki obejmujące: wykrytalizowaną masę osadu (m_{APR2}), zawartość wilgoci oraz stężenie potasu w osadzie. Uwzględniając przedstawione dane obliczano masę potasu w wykrytalizowanym osadzie ($m_{K APR2}$). Podczas obliczania masy potasu, otrzymane w wyniku analizy stężenie pierwiastka odnoszono każdorazowo do masy próbki po suszeniu, uwzględniając pozostałą zawartość wilgoci, przedstawioną w **tabeli 34**. Pomiar wilgotności w osadzie po suszeniu pozwalał na precyzyjne obliczenia rzeczywistej ilości potasu w próbce. Wszystkie przedstawione wyniki w **tabeli 34** wraz z odchyleniami standardowym stanowią średnią z trzech niezależnie przeprowadzonych prób rekrytalizacji, obejmujących cały cykl pomiarowy.

Tabela 34. Wyniki uzyskane podczas wstępnych prób rekrystalizacji.

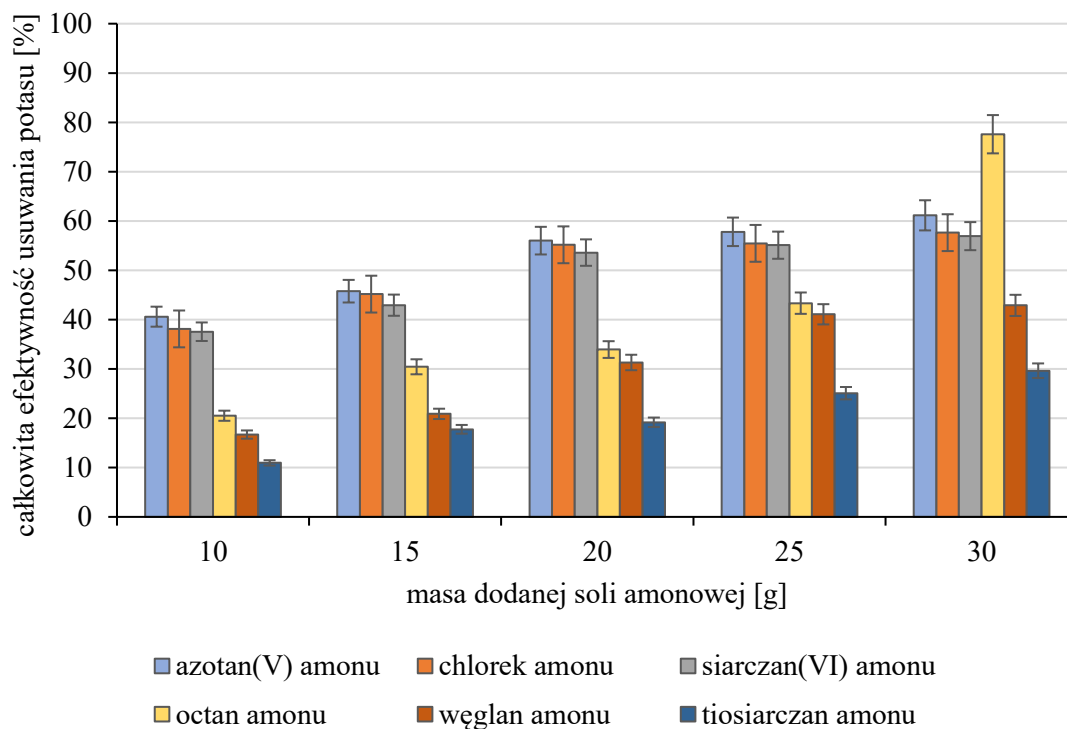
| próba | masa APR [g] | SD [g] | zawartość w NH ₄ ReO ₄ po procesie | | | | |
|-------------|--------------|--------|--|--------|-------------|------------|---------|
| | | | wilgotność [%] | SD [%] | potas [ppm] | potas [mg] | SD [mg] |
| APR-2AA/10 | 4,4160 | 0,0152 | 0,15 | 0,04 | 83 | 0,365 | 0,036 |
| APR-2AA/15 | 4,8256 | 0,1879 | 0,25 | 0,07 | 70 | 0,339 | 0,018 |
| APR-2AA/20 | 5,0401 | 0,5687 | 0,28 | 0,05 | 56 | 0,279 | 0,031 |
| APR-2AA/25 | 5,2156 | 0,4532 | 1,15 | 0,47 | 53 | 0,272 | 0,026 |
| APR-2AA/30 | 5,3198 | 0,1255 | 0,12 | 0,09 | 48 | 0,254 | 0,042 |
| APR-2CA/10 | 4,5876 | 0,1620 | 0,09 | 0,01 | 87 | 0,399 | 0,037 |
| APR-2CA/15 | 4,9612 | 1,0895 | 0,56 | 0,02 | 74 | 0,367 | 0,034 |
| APR-2-CA/20 | 5,2357 | 0,6563 | 0,12 | 0,04 | 60 | 0,311 | 0,017 |
| APR-2-CA/25 | 5,3250 | 0,7852 | 0,07 | 0,01 | 60 | 0,321 | 0,040 |
| APR-2CA/30 | 5,9780 | 0,4562 | 0,55 | 0,06 | 42 | 0,248 | 0,041 |
| APR-2-SA/10 | 4,6637 | 0,4521 | 0,36 | 0,09 | 87 | 0,402 | 0,018 |
| APR-2-SA/15 | 4,9730 | 1,1562 | 0,14 | 0,02 | 77 | 0,382 | 0,014 |
| APR-2-SA/20 | 5,2828 | 0,8532 | 0,05 | 0,00 | 61 | 0,322 | 0,042 |
| APR-2-SA/25 | 5,6097 | 0,0562 | 1,05 | 0,12 | 58 | 0,323 | 0,030 |
| APR-2-SA/30 | 5,8017 | 0,5089 | 0,56 | 0,04 | 56 | 0,321 | 0,015 |
| APR-2-OA/10 | 4,6571 | 0,4023 | 0,78 | 0,08 | 111 | 0,512 | 0,026 |
| APR-2-OA/15 | 4,9957 | 1,5263 | 0,98 | 0,02 | 94 | 0,466 | 0,031 |
| APR-2-OA/20 | 5,1885 | 2,0563 | 0,78 | 0,05 | 89 | 0,459 | 0,033 |
| APR-2-OA/25 | 5,2536 | 1,5400 | 0,04 | 0,00 | 78 | 0,408 | 0,027 |
| APR-2-OA/30 | 6,1226 | 1,5603 | 1,05 | 0,08 | 28 | 0,167 | 0,038 |
| APR-2WA/10 | 4,1470 | 0,8947 | 1,12 | 0,02 | 131 | 0,537 | 0,041 |
| APR-2WA/15 | 4,6181 | 1,5620 | 0,17 | 0,03 | 115 | 0,530 | 0,027 |
| APR-2WA/20 | 4,7993 | 1,0608 | 0,08 | 0,04 | 100 | 0,477 | 0,031 |
| APR-2WA/25 | 4,8742 | 1,5263 | 0,09 | 0,07 | 87 | 0,424 | 0,028 |
| APR-2WA/30 | 4,9717 | 0,5678 | 1,08 | 0,09 | 87 | 0,426 | 0,041 |
| APR-2TA/10 | 4,2637 | 0,1400 | 0,07 | 0,00 | 128 | 0,547 | 0,016 |
| APR-2TA/15 | 4,7695 | 0,8945 | 0,65 | 0,05 | 108 | 0,514 | 0,013 |
| APR-2TA/20 | 4,9537 | 1,2340 | 0,43 | 0,01 | 104 | 0,513 | 0,044 |
| APR-2TA/25 | 5,2500 | 0,8964 | 0,33 | 0,02 | 92 | 0,483 | 0,016 |
| APR-2TA/30 | 5,4624 | 0,0174 | 0,56 | 0,02 | 85 | 0,461 | 0,014 |

Proces jednostopniowej rekrytalizacji renianu(VII) amonu opisano za pomocą trzech kluczowych parametrów: efektywności oczyszczania renianu(VII) amonu, całkowitej efektywności usuwania potasu oraz wydajności procesu. Procent eliminacji potasu z renianu(VII) amonu obliczono stosując **równania 7 i 8**. Z praktycznego punktu widzenia bardziej właściwym podejściem jest prowadzenie procesu umożliwiającego otrzymanie renianu(VII) amonu o możliwie najniższej zawartości potasu. Stąd z otrzymanych wyników, zgodnie z **równaniem 7** obliczono jaki procent początkowej ilości potasu został usunięty w wyniku rekrytalizacji z dodatkiem wybranej soli amonowej. Jednak aby zrozumieć mechanizm zaproponowanej metody oczyszczania należy uwzględnić sumaryczną ilość potasu wprowadzonego do układu przed krystalizacją (**równanie 8**). Obecność dodatkowych jonów w roztworze takich jak kationy amonowe oraz aniony, wprowadzane z solami amonowymi, wpływają na równowagę w układzie. Tym samym dodatek soli amonowej w procesie wpływa na retencję potasu w ługu pokrytalizacyjnym, co przekłada się na całkowitą efektywność usuwania potasu.

Analizując wyniki można zauważyć, że wraz ze wzrostem masy dodawanej soli amonowej efektywność usuwania potasu zwiększa się w każdym z badanych układów. W zakresie od 10 g do 25 g wprowadzonej soli amonowej najkorzystniejsze wyniki oczyszczania uzyskano dla układów zawierających: azotan(V) amonu, chlorek amonu oraz siarczan(VI) amonu. Przy dodatku 25 g soli NH_4NO_3 można usunąć potas z wydajnością maksymalnie 54,2% (**rysunek 32**). Natomiast dla tej samej próby całkowita efektywność usuwania potasu obliczona zgodnie z **równaniem 8**, wynosi 57,8%. Również korzystne wyniki oczyszczania, w omawianym zakresie, otrzymano dla układów zawierających chlorek amonu oraz siarczan(VI) amonu, uzyskując maksymalną wydajność przy dodatku 25 g tych soli, wynoszącą odpowiednio: 46,1% i 45,6% (**rysunek 32**). Uwzględniając w obliczeniach potas wprowadzony do układu z wybraną solą amonową (25 g dodatku chlorku amonu oraz siarczanu(VI) amonu) zwiększa się całkowita efektywność usuwania potasu do poziomu odpowiednio 55,5% oraz 55,1% (**rysunek 33**). Dla trzech soli amonowych, takich jak: octan amonu, węglan amonu oraz tiosiarczan amonu efektywności usuwania potasu są znacznie mniejsze niż te, które uzyskano dla wyżej omawianych prób. W tym samym badanym zakresie mas dodawanych soli amonowej (od 10 g do 25 g) największą efektywność oczyszczania renianu(VII) amonu, spośród trzech pozostałych soli amonowych (octan amonu, węglan amonu, tiosiarczan amonu), otrzymano na poziomie 31,4% przy dodatku octanu amonu w ilości 25 g (**rysunek 32**). Z kolei uwzględniając sumaryczny potas w układzie, całkowita efektywność usuwania potasu osiągnęła wartość 43,3% dla tej samej próby oznaczonej jako APR-2-OA/25 (**rysunek 33**). W omawianym zakresie, spośród trzech soli amonowych (octan amonu, węglan amonu oraz tiosiarczan amonu), najniższą efektywność eliminacji potasu otrzymano przy dodatku tiosiarczanu amonu.

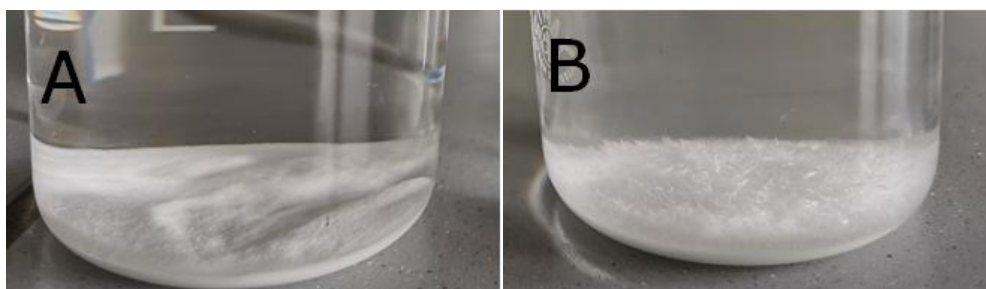


Rysunek 32. Efektywność oczyszczania renianu(VII) amonu w funkcji masy wprowadzonej soli amonowej.



Rysunek 33. Całkowita efektywność usuwania potasu w funkcji masy dodanej soli amonowej.

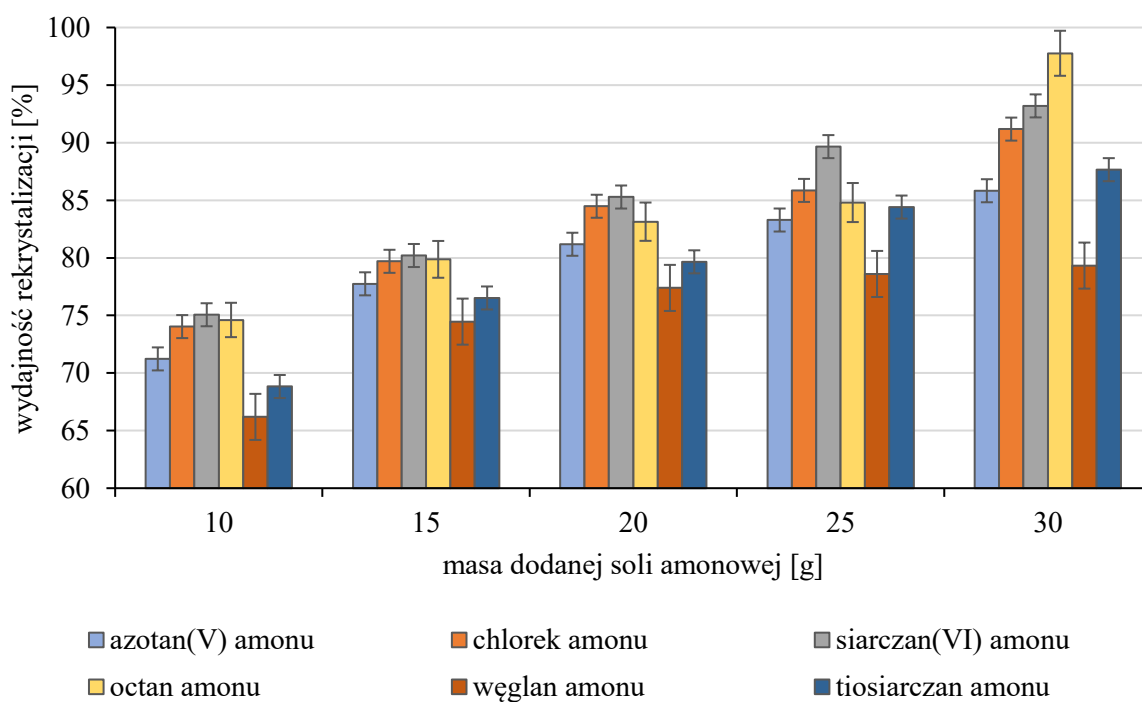
Podczas badań zauważono iż dalszy wzrost masy dodawanych soli amonowych w ilości 30 g może powodować występowanie zjawiska współkrystalizacji w układzie. Stąd próby z dodatkiem 30 g wybranej soli amonowej obarczone były ryzykiem dodatkowego zanieczyszczenia produktu, co w konsekwencji przekładałoby się na końcową zawartość potasu w produkcie. W próbie oznaczonej jako APR-2-OA/30 (dodatek 30 g octanu amonu) zaobserwowano występowanie w wykrystalizowanym osadzie kryształów w kształcie długich igieł, charakterystycznych dla formy krystalicznej octanu amonu [141]. Na **rysunku 34** porównano wygląd wykrystalizowanych osadów dla prób z dodatkiem octanu amonu w ilości 25 oraz 30 g. Współkrystalizacja ma wpływ na końcową czystość renianu(VII) amonu. Po pierwsze powoduje występowanie drugiej soli w osadzie krystalicznym, co związane jest z koniecznością eliminacji octanu amonu przez kolejną rekrytalizację. Po drugie, współkrystalizacja octanu amonu przekłada się na końcowe stężenie potasu w osadzie. Jak można zaobserwować na **rysunkach 32 i 33**, w próbie APR-2-OA/30 występuje nagły wzrost efektywności oczyszczania renianu (VII) amonu oraz całkowitej efektywności usuwania potasu, wynoszący odpowiednio 71,9% i 77,6%. Jest to spowodowane wykonaną analizą końcowej zawartości potasu, którą odniesiono do całkowitej masy wykrystalizowanego produktu (renian(VII) amonu wraz z octanem amonu), zgodnie z opracowaną metodyką badawczą. Otrzymany w wyniku próby osad renianu(VII) amonu należy skierować do kolejnego etapu rekrytalizacji z wody dejonizowanej, w celu usunięcia współwykrystalizowanego octanu amonu. Z racji na wstępny charakter prowadzonych badań nie przeanalizowano występowania wybranych soli amonowych w otrzymanych osadach krystalicznych dla pozostałych prób.



Rysunek 34. Wygląd wykrystalizowanego osadu w próbie z dodatkiem octanu amonu odpowiednio w ilościach: A) 25 g i B) 30 g.

Podczas każdej próby rekrytalizacji na podstawie masy wykrystalizowanego osadu obliczano wydajność procesu, zgodnie z **równaniem 9**. Wyniki wydajności przedstawiono na **rysunku 35**. W każdym z badanych układów zaobserwowano wzrost ilości

wykrystalizowanego osadu wraz ze wzrostem masy wprowadzanych soli amonowych. W zakresie od 10 g do 25 g dodawanej soli amonowej wydajność procesu jest największa w układzie zawierającym siarczan(VI) amonu. Świadczy to o najmniejszej rozpuszczalności oczyszczanej soli NH_4ReO_4 w roztworze zawierającym sól $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Przy dodatku 25 g siarczanu(VI) amonu z roztworu po rekrytalizacji można otrzymać produkt z wydajnością 89,7%. Spośród trzech soli amonowych takich jak: NH_4NO_3 , NH_4Cl i $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ najniższą wydajność procesu uzyskano dla układu z dodatkiem azotanu(V) amonu w omawianym zakresie. Prowadząc proces rekrytalizacji z dodatkiem 25 g takich soli jak: octan amonu i tiosiarczan amonu, wydajność procesu wynosi odpowiednio: 84,8% i 84,4%. Dodatek obydwu soli również znacznie zmniejsza rozpuszczalność renianu(VII) amonu, zwiększając tym samym uzysk rekrytalizacji. Spośród sześciu wytypowanych soli amonowych, najmniejszą wydajność rekrytalizacji uzyskano dla układu z dodatkiem węglanu amonu, w całym zakresie zmierzonych mas soli amonowych. Niska wydajność procesu jest spowodowana rozkładem węglanu amonu (temperatura rozkładu 58°C) w temperaturze, do której podgrzewany był roztwór podczas każdej próby tj. 60°C [142]. Wyniki przedstawione na wykresie (**rysunek 35**) również wskazują na występowanie zjawiska współkrytalizacji w układzie, o czym świadczy nagły wzrost wydajności procesu (97,8%) w próbie z dodatkiem 30 g octanu amonu.



Rysunek 35. Wydajność procesu rekrytalizacji renianu(VII) amonu w zależności od wprowadzonej masy soli amonowej.

Na podstawie przeprowadzonych wstępnych prób rekrytalizacji do dalszych badań wybrano trzy sole amonowe, tj.: azotan(V) amonu, chlorek amonu oraz siarczan(VI) amonu. Z otrzymanych wyników przedstawiających efektywność usuwania potasu można zauważyć największy wpływ na zamianę równowagi w układzie przy dodatku tych trzech wytypowanych soli amonowych takich jak: NH_4NO_3 , NH_4Cl i $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Co więcej, wybrane sole amonowe w znaczącym stopniu wpływają na wydajność procesu rekrytalizacji. Pomimo zbliżonych wartości wydajności procesu dla układów zawierających octan amonu oraz tiosiarczan amonu, zdecydowano wykluczyć obie sole w kolejnych badaniach ze względu na niższe efektywności oczyszczania renianu(VII) amonu i usuwania potasu w porównaniu z wytypowanymi do dalszych badań solami. Co więcej węglan amonu nie stanowi skutecznego dodatku w procesie rekrytalizacji renianu(VII) amonu w badanym zakresie co jest spowodowane termicznym rozkładem soli amonowej w procesie.

7.3. Pomiary wzajemnej rozpuszczalności

W celu prawidłowego prowadzenia prób rekrytalizacji renianu(VII) amonu z dodatkiem soli amonowych konieczne było wyznaczenie wzajemnych rozpuszczalności w badanych układach w temperaturze 20°C . Pomiary wzajemnej rozpuszczalności przeprowadzono z wykorzystaniem trzech, wytypowanych podczas wstępnych prób rekrytalizacji, soli amonowych: azotanu(V) amonu, chlorku amonu oraz siarcznanu(VI) amonu. Stosując metodę izotermicznego nasycania roztworu wyznaczono wzajemną rozpuszczalność dwóch soli w trzech układach, zawierających każdorazowo renian(VII) amonu oraz jedną z wytypowanych soli amonowych zwanych dalej roztworami eutonicznymi [128]. Do wyznaczenia pełnej charakterystyki roztworów eutonicznych konieczne było wykonanie niezbędnych analiz składów. W Centrum Chemii Analitycznej Łukasiewicz – IMN wykonano analizy roztworów eutonicznych po filtracji, określające zawartość renu oraz stężenie anionu, wprowadzonego z solą amonową. W badanych układach analizowano odpowiednio: azotany(V), chlorki oraz siarczany(VI). Na podstawie analiz oraz **równań 10 i 11**, dla każdego układu obliczono masy rozpuszczonych soli. Otrzymane uśrednione wyniki z trzech prób wraz z odchyleniami standardowymi przedstawiono w **tabeli 35**. Rozpuszczone masy soli w badanych układach przy wykorzystaniu poszczególnych mas roztworów eutonicznych przedstawiono w formie stężenia (% m/m).

Tabela 35. Skład roztworów eutonicznych w temperaturze 20°C.

| układ | | NH ₄ ReO ₄ NH ₄ NO ₃ H ₂ O | NH ₄ ReO ₄ NH ₄ Cl H ₂ O | NH ₄ ReO ₄ (NH ₄) ₂ SO ₄ H ₂ O |
|---------------------------------------|-------------------|---|--|---|
| masa roztworu eutonicznego [g] | | 286,99 | 130,09 | 172,12 |
| SD [g] | | 0,06 | 0,02 | 1,45 |
| masa rozpuszczonej soli [g] | renian(VII) amonu | 3,20 | 0,66 | 0,18 |
| | SD | 0,89 | 0,05 | 0,69 |
| | sól amonowa | 170,95 | 34,66 | 62,86 |
| | SD | 0,56 | 0,97 | 0,79 |
| stężenie soli [% m/m] | renian(VII) amonu | 1,12 | 0,51 | 0,10 |
| | sól amonowa | 59,57 | 26,64 | 36,52 |

Punkt eutoniczny (EP) określa maksymalne stężenie obu soli (renianu(VII) amonu i jednej z wytypowanych soli amonowych) w wodzie w stałej temperaturze będących ze sobą w stanie równowagi. Porównując trzy badane układy najwyższą rozpuszczalność renianu(VII) amonu w roztworze soli amonowej uzyskano dla układu z azotanem(V) amonu. Zmierzony skład w punkcie eutonicznym w temperaturze 20°C wynosi 1,12% m/m i 59,57% m/m odpowiednio dla NH₄ReO₄ i NH₄NO₃. Ten sam układ (NH₄ReO₄ – NH₄NO₃ – H₂O) w temperaturze: 0°C, 5°C, 10°C, 15°C, 20°C i 25°C został zmierzony przez Shkodina i współautorów [143]. Zmierzony skład w punkcie eutonicznym dla 20°C wyniósł 1,09% m/m i 64,53% m/m odpowiednio dla NH₄ReO₄ i NH₄NO₃ [143]. Baryshnikova i Bibikova wyznaczyli także rozpuszczalność renianu(VII) amonu w roztworze azotanu(V) amonu. Niestety, pomiarów dokonano w temperaturze 0°C, 25°C i 40°C stąd też wyników nie można bezpośrednio porównywać z wynikami zaprezentowanymi w tej pracy [144]. Spośród badanych układów najniższa rozpuszczalność NH₄ReO₄ w punkcie eutonicznym występuje w układzie zawierającym siarczan(VI) amonu wynosząca odpowiednio 0,10% m/m i 36,52% m/m dla układu z NH₄ReO₄ i (NH₄)₂SO₄. Jednakże dostępna praca Bol'shakova i współautorów przedstawia wyniki maksymalnego stężenia w punkcie eutonicznym dla układu NH₄ReO₄ – (NH₄)₂SO₄ – H₂O w temperaturze 25°C [145]. Według ich badań maksymalne stężenie w punkcie eutonicznym wynosi 0,11% m/m i 47,1% m/m odpowiednio dla soli: NH₄ReO₄ oraz (NH₄)₂SO₄ [145]. W literaturze nie znaleziono danych dotyczących rozpuszczalności w układzie NH₄ReO₄ – NH₄Cl – H₂O.

Wzajemna rozpuszczalność dwóch soli w jednym układzie zależy od kilku czynników, w tym energii hydratacji jonów, sił elektrostatycznych między jonami oraz właściwości rozpuszczalnika [146]. Energia hydratacji wpływa na stabilność jonów w roztworze, co z kolei wpływa na rozpuszczalność soli [146]. Jeśli energia hydratacji jest wysoka, jony są bardziej stabilne w roztworze, co sprzyja rozpuszczalności. Różnice w rozpuszczalności renianu(VII) amonu we wszystkich trzech badanych układach można zatem powiązać z energią hydratacji zdysocjowanych jonów w roztworach [44]. Energia hydratacji jonów ReO_4^- (-330 kJ/mol) jest podobna do energii hydratacji jonów takich jak NO_3^- (-300 kJ/mol) oraz Cl^- (-340 kJ/mol) i znacznie wyższa niż jonów SO_4^{2-} (-108 kJ/mol) [44]. Jony o podobnych energiach hydratacji mają tendencję do silniejszego oddziaływania ze sobą, ponieważ ich stabilność w roztworze jest zbliżona [146]. W tym przypadku, jony ReO_4^- , NO_3^- i Cl^- mają podobne energie hydratacji odpowiednio: -330 kJ/mol, -300 kJ/mol i -340 kJ/mol, co sugeruje, że będą one ze sobą silniej oddziaływać w porównaniu do jonów SO_4^{2-} , które mają znacznie niższą energię hydratacji (-108 kJ/mol).

Po wyznaczeniu maksymalnych rozpuszczalności w punktach eutonicznych, w oparciu o wyniki przedstawione w **tabeli 35** przeprowadzono próby wyznaczenia punktów niezbędnych do wykreślenia dwóch krzywych nasycania (izoterm rozpuszczalności) dla każdego z badanych układów. Wszystkie otrzymane wyniki z trzech niezależnie wykonanych prób, wraz z odchyleniami standardowymi przedstawiono w **tabeli 36**. Po każdej próbie mierzono całkowitą masę nasyconego roztworu oraz wykonywano analizę na zawartość poszczególnych jonów. Wyznaczone masy rozpuszczonych soli, w odniesieniu do całkowitej masy roztworu, przedstawiono w **tabeli 36** jako procentową zawartość pojedynczego składnika. Razem z danymi dotyczącymi składów roztworów w każdym z punktów, w **tabeli 36** zamieszczono również skład fazy stałej, powstałej w wyniku prowadzenia prób.

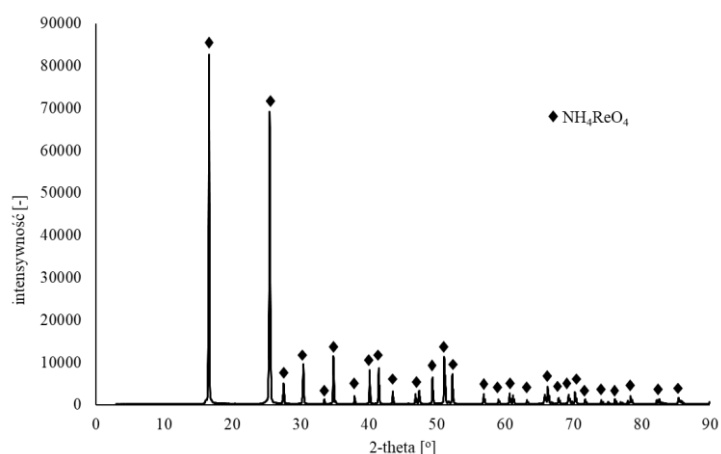
Tabela 36. Składy równowagowe roztworów w punktach nasycenia dla trzech badanych układów w temperaturze 20°C.

| punkt na wykresie | masa roztworu [g] | SD [g] | masa soli rozpuszczonej [g] | | | | stężenie rozpuszczonej soli [% m/m] | | faza stała |
|--|-------------------|--------|-----------------------------|------|-------------|------|-------------------------------------|-------------|--|
| | | | renian(VII) amonu | SD | sól amonowa | SD | renian(VII) amonu | sól amonowa | |
| układ NH₄ReO₄ – NH₄NO₃ – H₂O | | | | | | | | | |
| 1 | 106,19 | 0,59 | 6,19 | 0,60 | 0,00 | 0,47 | 5,83 | 0,00 | NH ₄ ReO ₄ |
| 2 | 159,37 | 0,63 | 4,19 | 0,65 | 55,03 | 0,33 | 2,63 | 34,53 | NH ₄ ReO ₄ |
| 3 | 183,99 | 0,99 | 3,97 | 0,76 | 80,00 | 0,27 | 2,16 | 43,48 | NH ₄ ReO ₄ |
| 4 | 253,09 | 0,88 | 3,03 | 0,78 | 150,00 | 0,99 | 1,20 | 59,27 | NH ₄ ReO ₄ |
| 5(EP) | 286,99 | 0,06 | 3,20 | 0,89 | 170,95 | 0,56 | 1,12 | 59,57 | NH ₄ ReO ₄ + NH ₄ NO ₃ |
| 6 | 287,45 | 0,69 | 3,00 | 0,65 | 177,29 | 1,62 | 1,04 | 61,68 | NH ₄ NO ₃ |
| 7 | 289,25 | 0,85 | 2,51 | 0,06 | 180,63 | 1,24 | 0,87 | 62,45 | NH ₄ NO ₃ |
| 8 | 290,05 | 1,25 | 2,01 | 0,12 | 186,47 | 1,46 | 0,69 | 64,29 | NH ₄ NO ₃ |
| 9 | 292,00 | 1,05 | 0,00 | 0,26 | 192,00 | 1,06 | 0,00 | 65,75 | NH ₄ NO ₃ |
| układ NH₄ReO₄ – NH₄Cl – H₂O | | | | | | | | | |
| 1 | 106,19 | 0,66 | 6,19 | 0,48 | 0,00 | 0,65 | 5,83 | 0,00 | NH ₄ ReO ₄ |
| 2 | 108,69 | 0,80 | 3,52 | 0,75 | 5,02 | 0,91 | 3,24 | 4,62 | NH ₄ ReO ₄ |
| 3 | 117,09 | 0,12 | 2,42 | 0,90 | 15,01 | 0,86 | 2,07 | 12,82 | NH ₄ ReO ₄ |
| 4 | 121,56 | 0,01 | 1,76 | 0,95 | 20,00 | 0,86 | 1,45 | 16,45 | NH ₄ ReO ₄ |
| 5(EP) | 130,09 | 0,02 | 0,66 | 0,05 | 34,66 | 0,97 | 0,51 | 26,64 | NH ₄ ReO ₄ + NH ₄ Cl |
| 6 | 136,76 | 0,47 | 0,50 | 0,93 | 36,21 | 0,96 | 0,37 | 26,48 | NH ₄ Cl |
| 7 | 136,94 | 0,54 | 0,25 | 1,05 | 36,55 | 1,28 | 0,18 | 26,69 | NH ₄ Cl |
| 8 | 137,12 | 0,99 | 0,15 | 1,27 | 36,93 | 1,42 | 0,11 | 26,93 | NH ₄ Cl |
| 9 | 137,20 | 0,06 | 0,00 | 1,65 | 37,20 | 0,96 | 0,00 | 27,11 | NH ₄ Cl |

Tabela 36. Składy równowagowe roztworów w punktach nasycenia dla trzech badanych układów w temperaturze 20°C, ciąg dalszy

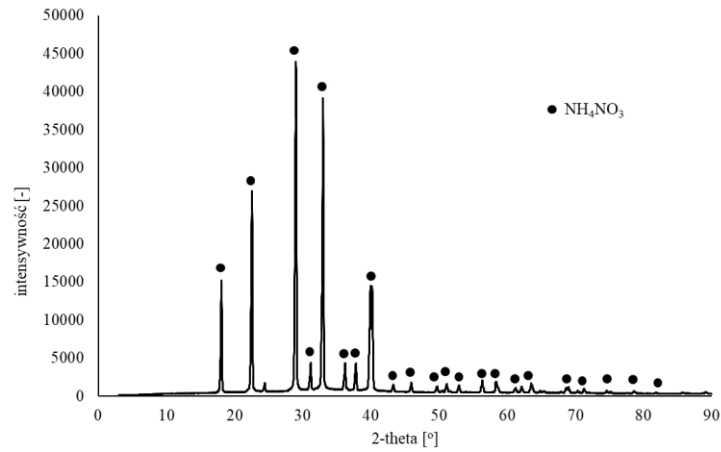
| układ $\text{NH}_4\text{ReO}_4 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ | | | | | | | | | |
|---|--------|------|------|------|-------|------|------|-------|--|
| 1 | 106,19 | 0,88 | 6,19 | 0,46 | 0,00 | 1,47 | 5,83 | 0,00 | NH_4ReO_4 |
| 2 | 124,24 | 0,96 | 4,18 | 0,32 | 20,01 | 1,60 | 3,36 | 16,11 | NH_4ReO_4 |
| 3 | 147,49 | 1,06 | 2,07 | 0,46 | 45,00 | 1,12 | 1,40 | 30,51 | NH_4ReO_4 |
| 4 | 151,49 | 1,32 | 0,74 | 0,63 | 50,03 | 0,99 | 0,49 | 33,03 | NH_4ReO_4 |
| 5(EP) | 172,12 | 1,45 | 0,18 | 0,69 | 62,86 | 0,79 | 0,10 | 36,52 | $\text{NH}_4\text{ReO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ |
| 6 | 172,64 | 1,50 | 0,15 | 1,09 | 65,48 | 0,85 | 0,09 | 37,93 | $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ |
| 7 | 173,35 | 1,64 | 0,10 | 1,06 | 69,15 | 0,99 | 0,06 | 39,89 | $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ |
| 8 | 173,77 | 1,94 | 0,05 | 1,60 | 71,66 | 1,46 | 0,03 | 41,24 | $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ |
| 9 | 175,40 | 1,47 | 0,00 | 1,26 | 75,40 | 1,56 | 0,00 | 42,99 | $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ |

Każdorazowo podczas próby nasycania roztworu w danym punkcie obserwowano wytrącanie się fazy stałej z roztworu. Po rozdzieleniu faz, płukaniu oraz suszeniu, wykonywano analizę XDR osadów krystalicznych. Przy wyznaczaniu krzywych nasycenia analiza dyfrakcji rentgenowskiej w każdym przypadku wskazywała na występowanie w osadzie krystalicznej fazy renianu(VII) amonu (**rysunek 36**). W wyniku działania efektu wspólnego jonu, po rozpuszczeniu naważki soli amonowej w nasyconym roztworze renianu(VII) amonu, w ilości nie przekraczającej masy wyznaczonej przez punkt eutoniczny, ulega ona całkowitemu rozpuszczeniu, powodując krystalizację fazy stałej z roztworu – renianu(VII) amonu. Wszystkie piki na dyfraktogramach, otrzymanych w wyniku wyznaczania krzywych nasycenia wytypowanych soli amonowych wskazywały na występowanie tylko i wyłącznie krystalicznej fazy soli renowej.

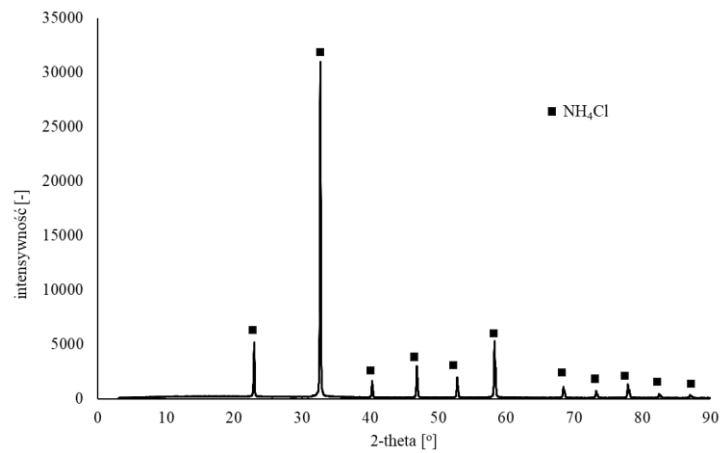


Rysunek 36. Dyfraktogram wykrywanej fazy stałej dla izotermy rozpuszczalności w układzie $\text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{NH}_4\text{ReO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ w punkcie P2

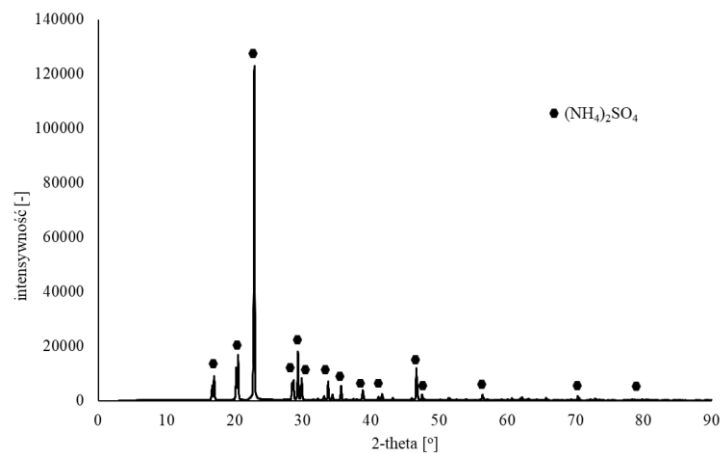
Przy wyznaczaniu krzywych nasycenia opisujących rozpuszczalność renianu(VII) amonu w nasyconych roztworach wytypowanych soli amonowych również obserwowano krystalizację fazy stałej z roztworu. Rozpuszczając określoną naważkę renian(VII) amonu w nasyconym roztworze wybranej soli amonowej (azotan(V) amonu, chlorek amonu lub siarczan(VI) amonu) zaobserwowano wykrystalizowanie soli. Na **rysunkach 37 – 39** przedstawiono piki odpowiadające poszczególnym solom w badanych układach. W każdym z badanych układów, przy wyznaczaniu krzywej nasycenia dodawany renian(VII) amonu powodował krystalizację drugiej soli.



Rysunek 37. Dyfraktogram wykrystalizowanego osadu przy wyznaczaniu krzywej nasycenia renianu(VII) amonu w układzie $\text{NH}_4\text{ReO}_4 - \text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{H}_2\text{O}$.

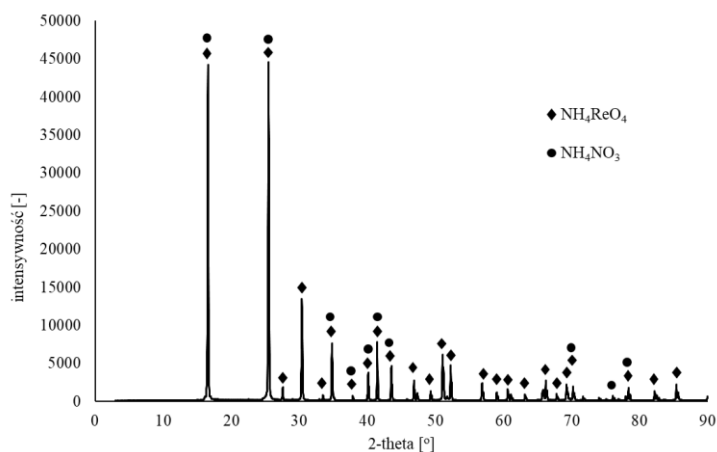


Rysunek 38. Dyfraktogram wykrystalizowanego osadu przy wyznaczaniu krzywej nasycenia renianu(VII) amonu w układzie $\text{NH}_4\text{ReO}_4 - \text{NH}_4\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$.

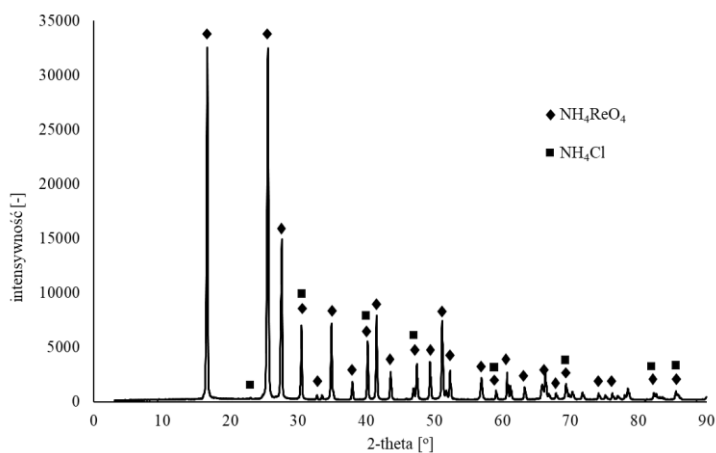


Rysunek 39. Dyfraktogram wykrystalizowanego osadu przy wyznaczaniu krzywej nasycenia renianu(VII) amonu w układzie $\text{NH}_4\text{ReO}_4 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$.

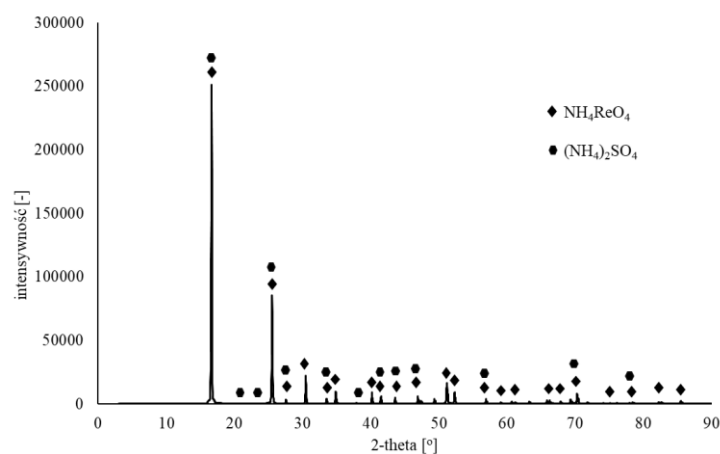
Z otrzymanych wyników można zauważyć, że zwiększając stężenie renianu(VII) amonu w nasyconym roztworze wybranej soli amonowej, następuje spadek stężenia tej soli. Jest to wynikiem działania efektu wspólnego jonu. W rezultacie sól amonowa ulega wytrąceniu z roztworu. Zwiększając stężenie renianu(VII) amonu powyżej punktu eutonicznego w układzie występuje zjawisko współkrystalizacji dwóch soli. Przy wyznaczaniu krzywych nasycenia w każdym z badanych układów sprawdzono skład fazy stałej po wprowadzaniu do nasyconego roztworu wybranej soli amonowej, naważkę większą niż określoną przez punkt eutoniczny. Przeprowadzona analiza XRD (rysunki 40 – 42) odpowiada występowaniu w osadach dwóch soli (renianu(VII) amonu oraz wybranej soli amonowej). W żadnym z otrzymanych dyfraktogramów nie zaobserwowano występowania soli podwójnych oraz faz amorficznych.



Rysunek 40. Dyfraktogram osadu w punkcie eutonicznym dla układu $\text{NH}_4\text{ReO}_4 - \text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{H}_2\text{O}$.



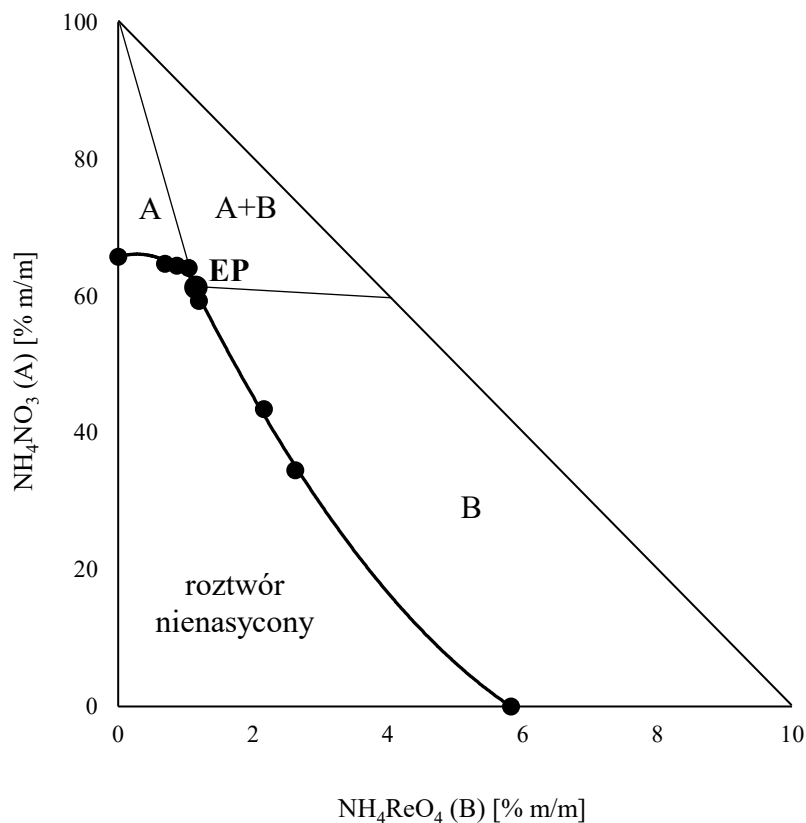
Rysunek 41. Dyfraktogram osadu w punkcie eutonicznym dla układu $\text{NH}_4\text{ReO}_4 - \text{NH}_4\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$.



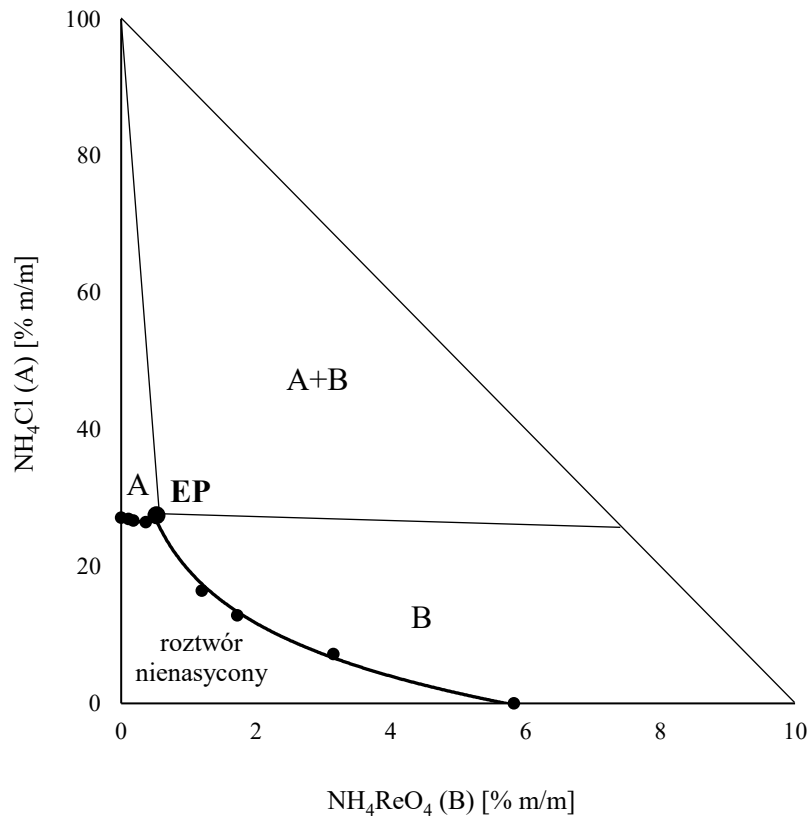
Rysunek 42. Dyfraktogram osadu w punkcie eutonicznym dla układu $\text{NH}_4\text{ReO}_4 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$.

Użytecznym sposobem prezentacji wyników związanych z wzajemną rozpuszczalnością dwóch soli, jest ich przedstawienie w formie graficznej. W związku z czym, wykorzystując całkowitą masę roztworu oraz masy rozpuszczonych soli obliczonych z wyników analizy jonów, w **tabeli 36** przedstawiono procentową zawartość rozpuszczonych soli w badanych punktach dla każdego z trzech układów. Istnieje kilka metod graficznego przedstawiania układów trójskładnikowych (sól 1 – sól 2 – woda): w postaci trójkąta równobocznego lub prostokątnego, nazywanego inaczej trójkątem składu układu lub trójkątem stężeń [147]. Przy wyrażaniu składu układu w procentach masowych w praktyce wygodny jest układ współrzędnych prostokątnych w postaci dowolnego trójkąta prostokątnego [147]. Na każdej osi można obrać inną podziałkę, co jest szczególnie ważne w przypadku dużych różnic w rozpuszczalności składników [147]. Na podstawie danych tabelarycznych (**tabela 36**) skonstruowano wykresy równowagowe, przedstawiające wzajemną rozpuszczalność dwóch soli w trzech badanych układach. Na wykresie równowagowym punkt odwzorowujący wodę leży w wierzchołku kąta prostego. Ponieważ skład roztworu jest wyrażony w procentach masowych, suma składników (sól 1 + sól 2 + woda) wynosi 100%, stąd też położenie dowolnego punktu odwzorowującego na izotermie daje się określić przy pomocy dwóch współrzędnych x i y [147]. Po naniesieniu punktów z **tabeli 36** na prostokątny układ współrzędnych otrzymano trzy wykresy równowagowe (**rysunki 43 – 45**). Każdy z punktów skorelowano za pomocą funkcji liniowych lub wielomianowych, tak aby otrzymać przebieg krzywych nasycenia od punktu odpowiadającego nasyceniu roztworu pojedynczą solą do punktu eutonicznego (maksymalne nasycenie dwoma solami). Zbiegające się dwie krzywe

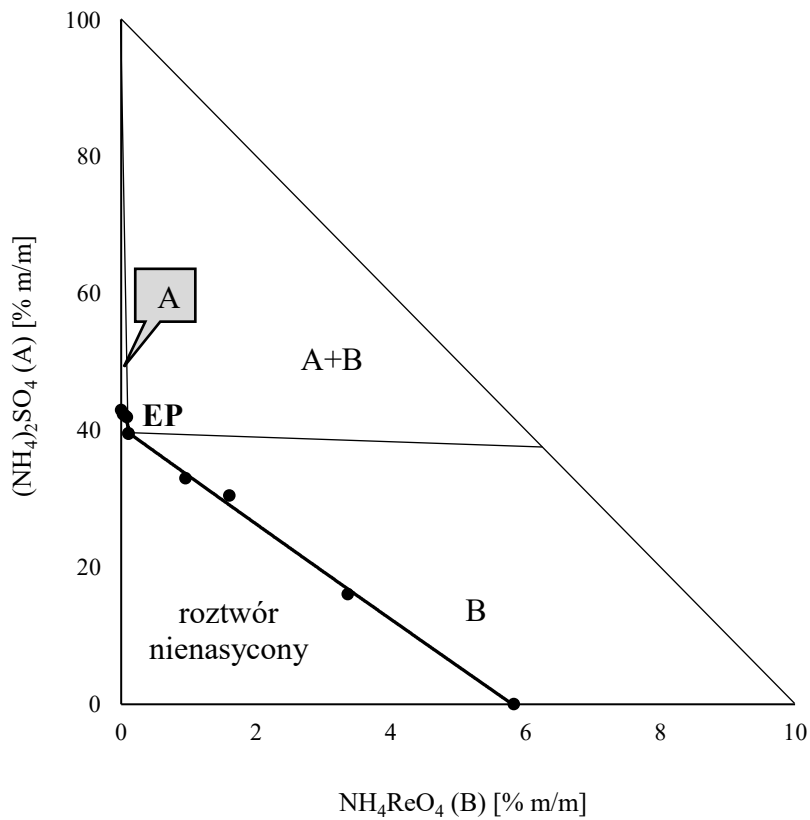
nasycenia w punkcie eutonicznym dzielą pole na każdym z wykresów na dwa obszary. Poniżej krzywych nasycenia znajduje się obszar, w którym roztwór w temperaturze 20°C jest nienasycony. Dodatkowo na każdym z wykresów od punktu eutonicznego do wierzchołków trójkąta prostokątnego narysowano dwie proste. Ze względu na zmianę skali na osi x, odpowiadającej procentowemu stężeniu renianu(VII) amonu, prostą od punktu EP do dolnego, prawego wierzchołka trójkąta przesunięto równoległe. W ten sposób obszar przesylenia został podzielony na trzy podobszary, odpowiadające krystalizacji poszczególnych soli w układzie.



Rysunek 43. Wykres równowagowy dla układu $\text{NH}_4\text{ReO}_4 - \text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ w temperaturze 20°C.



Rysunek 44. Wykres równowagowy dla układu $\text{NH}_4\text{ReO}_4 - \text{NH}_4\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$ w temperaturze 20°C .



Rysunek 45. Wykres równowagowy dla układu $\text{NH}_4\text{ReO}_4 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ w temperaturze 20°C .

Wykresy równowagowe są pomocnym narzędziem przy doborze składu roztworu w procesie krystalizacji. Z ich wykorzystaniem można dobrać taki początkowy skład roztworu, z którego po wytworzeniu przesyconia krystalizować będzie tylko i wyłącznie pojedyncza sól. Prowadząc proces krystalizacji przez chłodzenie z roztworu o składzie mieszczącym się w obszarze poniżej krzywych nasycenia, po ochłodzeniu układu do temperatury 20°C, nie nastąpi krystalizacja, z uwagi na nienasycony charakter roztworu. Odmiennym zjawiskiem jest prowadzenie procesu krystalizacji z roztworu o składzie mieszczącym się powyżej krzywych nasycenia. Z roztworu zawierającego dwie sole, po schłodzeniu do temperatury 20°C, z układu może krystalizować pojedyncza sól A (sól amonowa) lub sól B (renian(VII) amonu), jak również może wystąpić zjawisko współkrystalizacji dwóch soli A i B. W celu eliminacji tego zjawiska proces krystalizacji przez chłodzenie należy prowadzić z roztworu o składzie mieszczącym się tylko w obszarze ograniczonym przez jedną z krzywych nasycenia oraz prostej poprowadzonej z punktu EP do wierzchołka trójkąta stężeń. W aspekcie prowadzenie procesu rekrystalizacji renianu(VII) amonu z dodatkiem różnych soli amonowych w celu eliminacji potasu, wykresy równowagowe stanowią pomocne narzędzie przy doborze początkowego składu jak również przewidywaniu składu wykrystalizowanej fazy stałej. Wykorzystując wykresy równowagowe, możliwe jest wyeliminowanie zjawiska współkrystalizacji w układzie, które niekorzystnie wpływa na czystość oczyszczanego renianu(VII) amonu.

7.3.1. Rekrystalizacja renianu(VII) amonu

Dla wybranych trzech soli amonowych: NH_4NO_3 , NH_4Cl i $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ przeprowadzono próby rekrystalizacji renianu(VII) amonu, podczas których określono wpływ wprowadzonego z solą amonową jonu NH_4^+ na skuteczność eliminacji potasu oraz wydajność procesu. Sporządzone wykresy równowagowe wykorzystano przy doborze składu roztworu, otrzymanego po rozpuszczeniu soli w temperaturze 60°C. Podczas każdej próby procentowy skład roztworu przed krystalizacją przez chłodzenie mieścił się w obszarze krystalizacji wyłącznie renianu(VII) amonu, co pozwoliło wyeliminować zjawisko współkrystalizacji.

Podczas prób rekrystalizacji sprawdzono możliwość eliminacji potasu, wykorzystując renian(VII) amonu o dwóch, różnych stężeniach potasu stanowiącego zanieczyszczenie (**tabela 25**). W pierwszej kolejności sprawdzono wpływ wspólnego jonu amonowego, wprowadzonego z wybraną solą amonową, na skuteczność eliminacji potasu z renianu(VII) amonu o zawartości potasu 96 ppm (materiał badawczy oznaczony jako APR-2, **tabela 25**). Pojedyncza próba oczyszczania obejmowała rekrystalizację 7,2450 g soli APR, rozpuszczonej

w 100 g wody dejonizowanej. Zgodnie z **równaniem 12**, temperatura nasycenia roztworu, poniżej której następuje krystalizacja renianu(VII) amonu bez dodatku soli amonowej, wynosiła 25,5°C. Dodanie soli amonowej do układu zwiększa temperaturę krystalizacji poprzez wzrost przesylenia. Jako kryterium porównawcze wpływu trzech wytypowanych soli amonowych na skuteczność eliminacji potasu wybrano wspólną liczbę moli jonu amonowego, wprowadzanego do układu z wybraną solą amonową. Próby rekrystalizacji przeprowadzono, sprawdzając cztery różne liczby moli jonu amonowego dla każdej z trzech soli amonowych: 0,100 mol; 0,125 mol; 0,150 mol oraz 0,175 mol (**tabela 37**). Dla założonej liczby moli jonu NH_4^+ wyznaczono masy wprowadzanych do układu soli amonowych podczas prób rekrystalizacji. W **tabeli 37** przedstawiono średni skład roztworów powstałych po rozpuszczeniu dwóch soli (APR oraz jedna z wybranych soli amonowych) w 100 g wody dejonizowanej w temperaturze 60°C, z trzech niezależnie przeprowadzonych prób. Odchylenia standardowe związane z masami wprowadzanych soli były poniżej 0,0002 g, stąd nie zamieszczono wartości w tabeli. Dla każdej próby w **tabeli 37** podano ilość potasu wprowadzonego z solą amonową oraz renianem(VII) amonu, jak również liczbę moli anionu (NO_3^- , SO_4^{2-} lub Cl^-) pochodzącego od soli amonowej.

Tabela 37. Skład roztworów w temperaturze 60°C podczas prób rekrystalizacji (temperatura nasycenia czystego roztworu APR 25,5°C, początkowa ilość potasu w APR 96 ppm).

| próba | rodzaj soli amonowej | sól amonowa | | | | renian(VII) amonu | | suma potasu w układzie [mg] |
|--------------|------------------------------|---------------|------------------|---------------------------|--------------------------|-------------------|------------------|-----------------------------|
| | | masa soli [g] | masa potasu [mg] | liczba moli kationu [mol] | liczba moli anionu [mol] | masa soli [g] | masa potasu [mg] | |
| APR2/0,100AA | NH_4NO_3 | 8,0082 | 0,016 | 0,100 | 0,100 | 7,2456 | 0,696 | 0,712 |
| APR2/0,125AA | | 10,0037 | 0,020 | 0,125 | 0,125 | 7,2451 | 0,696 | 0,716 |
| APR2/0,150AA | | 12,0062 | 0,024 | 0,150 | 0,150 | 7,2456 | 0,696 | 0,720 |
| APR2/0,175AA | | 14,0035 | 0,028 | 0,175 | 0,175 | 7,2457 | 0,696 | 0,724 |
| APR2/0,100CA | NH_4Cl | 5,3468 | 0,027 | 0,100 | 0,100 | 7,2457 | 0,696 | 0,722 |
| APR2/0,125CA | | 6,7625 | 0,034 | 0,125 | 0,126 | 7,2484 | 0,696 | 0,730 |
| APR2/0,150CA | | 8,0225 | 0,040 | 0,150 | 0,150 | 7,2456 | 0,696 | 0,736 |
| APR2/0,175CA | | 9,3806 | 0,047 | 0,175 | 0,175 | 7,2433 | 0,695 | 0,742 |
| APR2/0,100SA | $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ | 6,6248 | 0,033 | 0,100 | 0,050 | 7,2448 | 0,696 | 0,729 |
| APR2/0,125SA | | 8,2574 | 0,041 | 0,125 | 0,062 | 7,2463 | 0,696 | 0,737 |
| APR2/0,150SA | | 9,9280 | 0,050 | 0,150 | 0,075 | 7,2405 | 0,695 | 0,745 |
| APR2/0,175SA | | 11,5782 | 0,058 | 0,175 | 0,088 | 7,2464 | 0,696 | 0,754 |

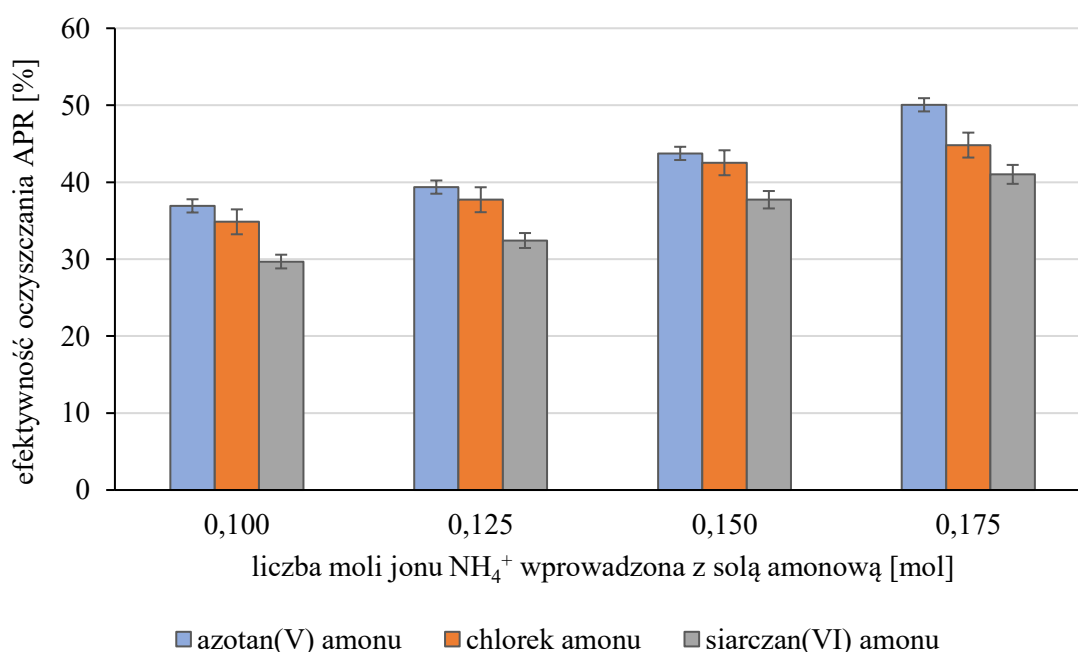
Wyniki otrzymane z prób rekrytalizacji wraz z odchyleniami standardowymi przedstawiono w **tabeli 38**. Po każdej próbie w wykrystalizowanym osadzie oznaczano zawartość wilgoci oraz potasu. Określenie wilgotności pozwala na sprawdzenie, czy proces suszenia był skuteczny i czy produkt spełnia wymagania jakościowe [141]. Nadmierna wilgotność może wpływać na stabilność chemiczną i fizyczną produktu prowadząc do degradacji lub zmiany właściwości renianu(VII) amonu podczas przechowywania [131]. Zmierzona wilgotność uwzględniono podczas obliczania zawartości potasu w wykrystalizowanej soli, którą przedstawiono w **tabeli 38**.

Tabela 38. Wyniki prób rekrytalizacji (temperatura nasycenia czystego roztworu APR 25,5°C, początkowa ilość potasu w APR 96 ppm).

| próba | masa otrzymanego renianu(VII) amonu [g] | SD [g] | wilgotność [%] | SD [%] | zawartość potasu | | |
|--------------|---|--------|----------------|--------|------------------|----------|-------|
| | | | | | [ppm] | SD [ppm] | [mg] |
| APR2/0,100AA | 4,8490 | 0,05 | 0,07 | 0,12 | 91 | 0,45 | 0,439 |
| APR2/0,125AA | 4,9668 | 0,08 | 1,18 | 0,15 | 86 | 1,15 | 0,422 |
| APR2/0,150AA | 5,3177 | 0,01 | 0,45 | 0,08 | 74 | 2,35 | 0,391 |
| APR2/0,175AA | 5,4767 | 0,05 | 0,98 | 0,05 | 64 | 0,98 | 0,347 |
| APR2/0,100CA | 4,7563 | 0,05 | 0,47 | 0,05 | 96 | 0,54 | 0,453 |
| APR2/0,125CA | 5,0235 | 0,02 | 1,26 | 0,45 | 87 | 1,87 | 0,433 |
| APR2/0,150CA | 5,5811 | 0,11 | 2,56 | 0,89 | 74 | 2,08 | 0,400 |
| APR2/0,175CA | 5,6856 | 0,05 | 1,66 | 0,15 | 69 | 1,65 | 0,384 |
| APR2/0,100SA | 4,8956 | 0,09 | 0,78 | 0,56 | 101 | 0,47 | 0,489 |
| APR2/0,125SA | 5,5560 | 0,07 | 0,90 | 0,78 | 85 | 0,32 | 0,470 |
| APR2/0,150SA | 5,8280 | 0,04 | 0,57 | 0,85 | 75 | 0,11 | 0,433 |
| APR2/0,175SA | 5,9642 | 0,12 | 1,14 | 0,16 | 70 | 1,84 | 0,410 |

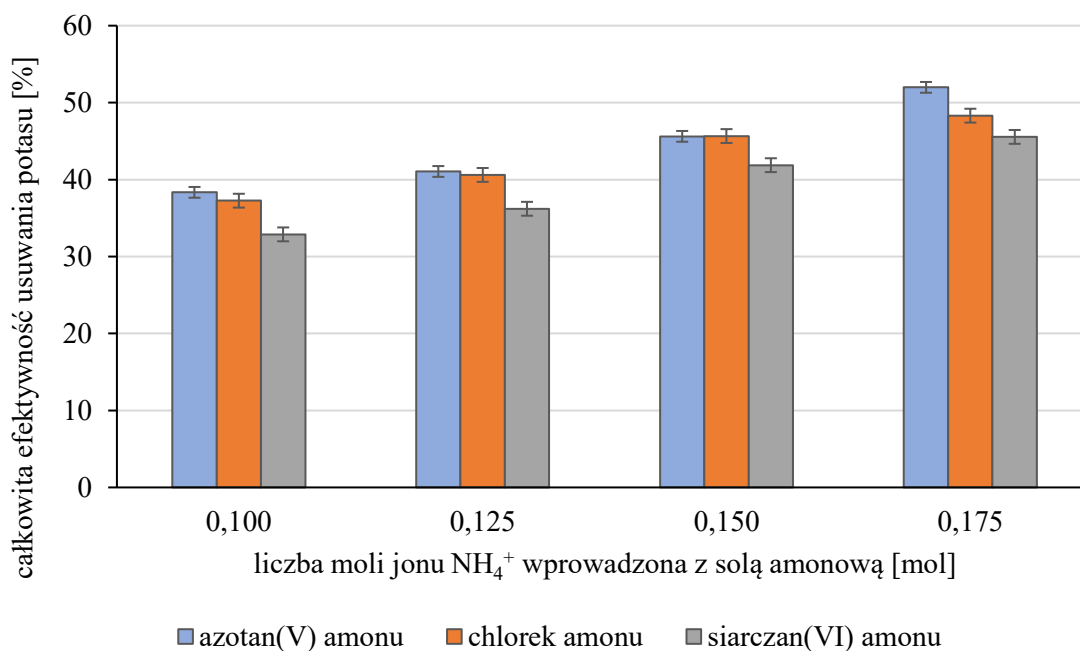
Wpływ soli amonowych na efektywność eliminacji potasu z renianu(VII) amonu obliczono z wykorzystaniem dwóch **równań 7 i 8**. W sposobie prezentacji wyników uwzględniono zarówno efektywność oczyszczania renianu(VII) amonu bez uwzględniania potasu wprowadzonego z solą amonową (**równanie 7**) oraz całkowitą efektywność usuwania potasu z uwzględnieniem zanieczyszczenia potasowego, wprowadzonego z wybrana solą amonową (**równanie 8**). Na **rysunku 46** przedstawiono efektywność oczyszczania renianu(VII) amonu od potasu w funkcji liczby moli jonu amonowego, wprowadzonego do układu z wybraną solą

amonową bez uwzględnienia potasu pochodzącego od soli amonowej. Zwiększając liczbę moli jonu NH_4^+ efektywność oczyszczania renianu(VII) amonu wzrasta. Dodatek każdej z trzech soli amonowych powodują zmiany w układzie, w wyniku których potas zawarty w renianie(VII) amonu pozostaje w ługu pokryształizacyjnym (nie krystalizuje wraz z renianem(VII) amonu). Efektywność oczyszczania renianu(VII) amonu od potasu rośnie wraz z wzrostem liczby moli jonu amonowego wprowadzonego z solą amonową. Spośród trzech badanych soli amonowych (NH_4NO_3 , NH_4Cl i $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$), największą efektywność oczyszczania wynoszącą 50,1% uzyskano przy dodatku azotan(V) amonu w ilości odpowiadającej 0,175 mol jonu amonowego. W obrębie tej samej liczby moli jonu NH_4^+ , dla chlorku amonu oraz siarczanu(VI) amonu efektywność oczyszczania wyniosła odpowiednio: 44,8% oraz 41,0%. Przy dodatku chlorku amonu w ilości odpowiadającej 0,125 mola jonu amonowego, efektywność oczyszczania renianu(VII) amonu wynosi 37,7%, co jest porównywalne z efektywnością przy dodatku siarczanu(VI) amonu w ilości 0,150 mola NH_4^+ . W tym przypadku wybór między chlorkiem amonu, a siarczanem(VI) amonu, w procesie rekryształizacji APR, może zależeć od kosztów użytego związku oraz specyficznych właściwości chemicznych każdego z tych związków. Z przeprowadzonych badań wynika, że efektywność oczyszczania jest największa w układach zawierających azotan(V) amonu, z kolei najniższa dla układów siarczanowych, w całym zakresie badanych liczby moli jonu amonowego. Najniższą wartość efektywności oczyszczania (29,7%) uzyskano dla próby z dodatkiem siarczanu amonu w ilości odpowiadającej 0,100 mol jonu amonowego.



Rysunek 46. Efektywność oczyszczania renianu(VII) amonu (temperatura nasycenia czystego roztworu APR 25,5°C, początkowa ilość potasu w APR 96 ppm).

Na **rysunku 47** przedstawiono wyniki całkowitej efektywności usuwania potasu, uwzględniającej potas wprowadzony do układu z wybraną solą amonową (**równanie 8**). Porównując wyniki efektywności oczyszczania renianu(VII) amonu (**rysunek 46**) oraz całkowitej efektywności usuwania potasu (**rysunek 47**) można zauważyć, większe procentowe wartości opisując wyniki z uwzględnieniem potasu wprowadzonego z wybraną solą amonową. Dla przykładu w próbie z dodatkiem 0,175 mola jonu amonowego wprowadzonego z azotanem (V) amonu potas z renianu(VII) amonu został usunięty w 50,1% (**rysunek 46**). Dla tej samej próby jednak uwzględniając potas wprowadzony do układu z solą amonową, całkowita efektywność usuwania potasu jest o 1,9% wyższa i wynosi 52%. Efektywność oczyszczania renianu(VII) amonu mierzy tylko ilość potasu usuniętego soli APR, podczas gdy całkowita efektywność usuwania potasu uwzględnia całkowitą ilość potasu w układzie, w tym dodatkowy potas wprowadzony z wybraną solą amonową. Stąd wartości te są wyższe.

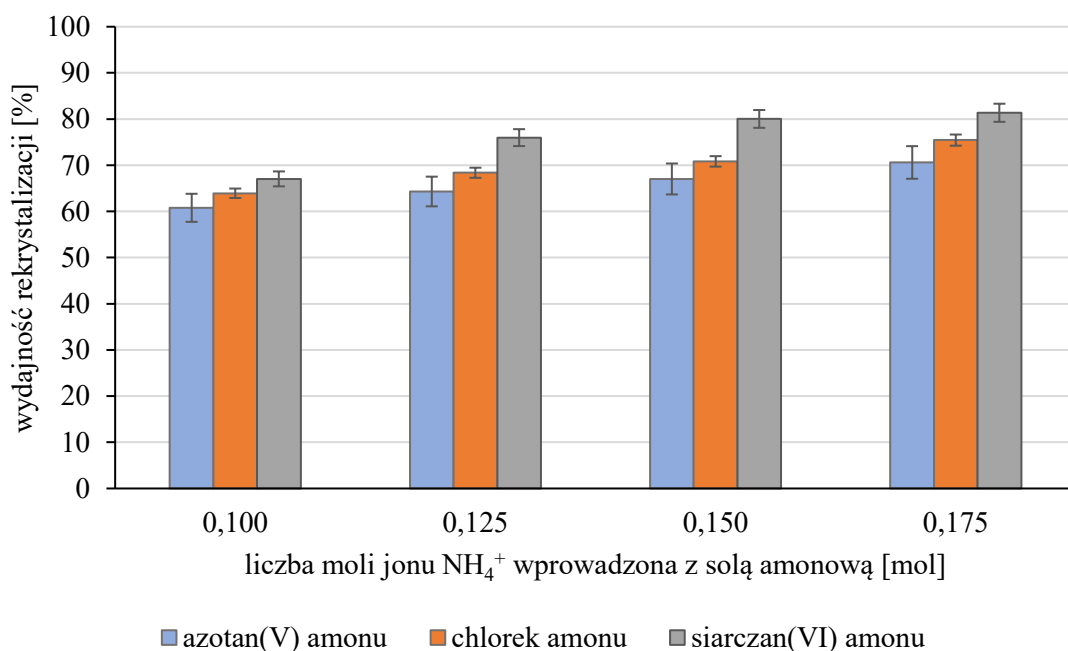


Rysunek 47. Całkowita efektywność usuwania potasu z renianu(VII) amonu (temperatura nasycenia czystego roztworu APR 25,5°C, początkowa ilość potasu w APR 96 ppm).

Całkowita efektywność usuwania potasu oraz efektywność oczyszczania renianu(VII) amonu związane są ze wzrostem rozpuszczalności trudnorozpuszczalnego renianu(VII) potasu. Dodatek soli amonowej może wpływać na równowagę dynamiczną między rozpuszczaniem, a krystalizacją renianu(VII) potasu. Zwiększenie liczby jonów w roztworze może przesunąć równowagę w kierunku większej rozpuszczalności soli KReO_4 . Poparciem stwierdzenia mogą

być dostępne w literaturze badania Ceyhan i Bulutcu, którzy zbadali wpływ dodatków zawierających wspólny jon na szybkość wzrostu oraz rozpuszczania kryształów chlorku potasu [148,149]. Według autorów podczas krystalizacji w roztworze występuje tzw. „martwa strefa”, w której nie obserwuje się ani wzrostu kryształów, ani rozpuszczania soli [148]. Szerokość martwej strefy jest z kolei uzależniona od potencjału powierzchniowego roztworu. W przeprowadzonych badaniach Ceyhan i Bulutcu udowodnili, że aniony takie jak NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , wprowadzane do układu w formie soli potasowych, zmniejszają odpowiednio potencjał powierzchniowy w roztworze malejąco w kolejności $\text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-}$. Zgodnie z podejściem Knappa, spadek potencjału powierzchniowego prowadzi do wzrostu rozpuszczalności soli, w tym przypadku chlorku potasu [150]. W kontekście prowadzonych badań usuwania potasu z renianu(VII) amonu poprzez rekrystalizację z dodatkiem soli amonowych, teoria Ceyhan i Bulutcu potwierdza poprawność otrzymanych wyników. Wprowadzając do układu jedną z wybranych soli amonowych, dodawany anion będący przeciwjonem w stosunku do jonów K^+ zwiększa rozpuszczalność trudno rozpuszczalnej soli KReO_4 , powodując tym samym retencję potasu w układzie. W wyniku jednostopniowej rekrystalizacji dodatek azotanu(V) amonu umożliwia w największym stopniu eliminację potasu spośród trzech badanych soli amonowych. Jednakże w aspekcie końcowej czystości produktu żaden z wykrystalizowanych renianów(VII) amonu, nie spełniał normowanej ilości zanieczyszczenia <10 ppm. Wskazuje to zatem na konieczność przeprowadzenia dodatkowych procesów oczyszczania.

Zmiana równowagi w układzie spowodowana dodatkiem soli amonowych, oprócz wpływu na rozpuszczalność renianu(VII) potasu, powoduje również zmianę rozpuszczalności renianu(VII) amonu. Prowadząc proces krystalizacji przez chłodzenie w układzie zawierającym renian(VII) amonu oraz jedną z wybranych soli amonowych, w roztworze występuje efekt wspólnego jonu. Wprowadzając sól amonową do układu zawierającego renian(VII) amonu, dodatek wspólnego jonu amonowego wpływa na równowagę w układzie, zmniejszając jego rozpuszczalność. W związku z czym wydajność procesu rekrystalizacji rośnie wraz ze wzrostem liczby moli jonu amonowego (**rysunek 48**). Spośród trzech wytypowanych soli amonowych, dodatek siarczanu(VII) amonu w największym stopniu zmniejsza rozpuszczalność renianu(VII) amonu. Przy dodatku soli $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ w ilości odpowiadającej 0,175 mol jonu amonowego wydajność rekrystalizacji wyniosła 81,45%. Z kolei dla dwóch pozostałych soli: NH_4NO_3 i NH_4Cl , osiągnięto wydajność odpowiednio: 70,6% oraz 75,4%. Otrzymane wyniki wydajności procesu potwierdzają badania związane z pomiarem wzajemnej rozpuszczalności dwóch soli. W układzie $\text{NH}_4\text{ReO}_4 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ (**rysunek 45**), w którym rozpuszczalność renianu(VII) amonu jest najmniejsza, wydajności procesu są największe.



Rysunek 48. Wydajność procesu rekrytalizacji renianu(VII) amonu (temperatura nasycenia czystego roztworu APR 25,5°C, początkowa ilość potasu w APR 96 ppm).

W dalszej części badań związanych z rekrytalizacją renianu(VII) amonu przeprowadzono próby usuwania potasu z soli o początkowej zawartości potasu, wynoszącej 54 ppm. Jako materiał badawczy wykorzystano sól oznaczoną jako APR-1 (**tabela 25**). Badania obejmowały rekrytalizację soli NH_4ReO_4 o takiej samej ilości jak w przypadku powyższych badań, wynoszącej 7,2450 g. W **tabeli 39** przedstawiono skład roztworów po rozpuszczeniu soli w 100 g wody dejonizowanej w temperaturze 60°C. Skład każdego roztworu, wyrażony w procentach masowych przed krystalizacją, mieścił się w obszarze krystalizacji wyłącznie renianu(VII) amonu, zgodnie z wykresami fazowymi (**rysunki 43–45**). Wybrane sole amonowe porównano również pod kątem dodatku wspólnego jonu amonowego w analogicznym zakresie liczby moli. Sumaryczna ilość potasu podczas prób była średnio o 0,3 mg mniejsza niż w przypadku prób rekrytalizacji z dodatkiem soli NH_4ReO_4 o początkowej zawartości potasu wynoszącej 96 ppm. Uzyskane wyniki masy wykrystalizowanego renianu(VII) amonu, zawartości wilgoci w produkcie oraz końcowej zawartości potasu przedstawiono w **tabeli 40**.

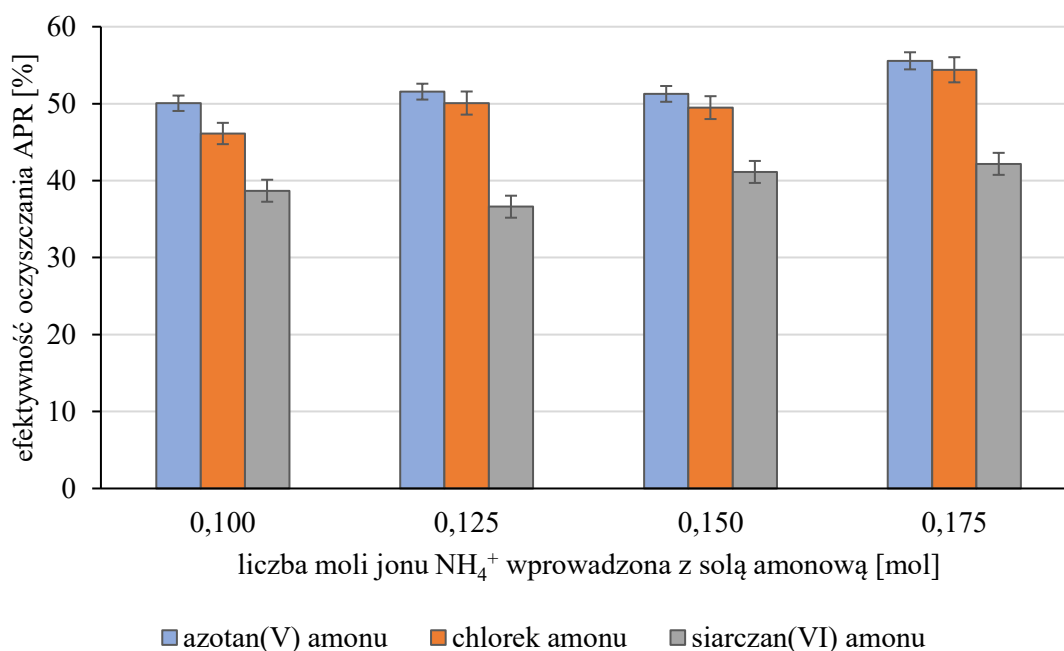
Tabela 39. Skład roztworów w temperaturze 60°C podczas prób rekrytalizacji (temperatura nasycenia czystego roztworu APR 25,5°C, początkowa ilość potasu w APR 54 ppm).

| próba | rodzaj soli amonowej | sól amonowa | | | | renian(VII) amonu | | suma potasu w układzie [mg] |
|--------------|---|---------------|------------------|---------------------------|--------------------------|-------------------|------------------|-----------------------------|
| | | masa soli [g] | masa potasu [mg] | liczba moli kationu [mol] | liczba moli anionu [mol] | masa soli [g] | masa potasu [mg] | |
| APR1/0,100AA | NH ₄ NO ₃ | 8,0096 | 0,040 | 0,100 | 0,100 | 7,2456 | 0,391 | 0,431 |
| APR1/0,125AA | | 10,0078 | 0,050 | 0,125 | 0,125 | 7,2491 | 0,391 | 0,441 |
| APR1/0,150AA | | 12,0084 | 0,060 | 0,150 | 0,150 | 7,2485 | 0,391 | 0,451 |
| APR1/0,175AA | | 14,0108 | 0,070 | 0,175 | 0,175 | 7,2465 | 0,391 | 0,461 |
| APR1/0,100CA | NH ₄ Cl | 5,3495 | 0,027 | 0,100 | 0,100 | 7,2490 | 0,391 | 0,418 |
| APR1/0,125CA | | 6,6871 | 0,033 | 0,125 | 0,126 | 7,2483 | 0,391 | 0,425 |
| APR1/0,150CA | | 8,0242 | 0,040 | 0,150 | 0,150 | 7,2477 | 0,391 | 0,431 |
| APR1/0,175CA | | 9,3611 | 0,047 | 0,175 | 0,175 | 7,2443 | 0,391 | 0,438 |
| APR1/0,100SA | (NH ₄) ₂ SO ₄ | 6,6098 | 0,033 | 0,100 | 0,050 | 7,2452 | 0,391 | 0,424 |
| APR1/0,125SA | | 8,2594 | 0,041 | 0,125 | 0,062 | 7,2454 | 0,391 | 0,433 |
| APR1/0,150SA | | 9,9117 | 0,050 | 0,150 | 0,075 | 7,2458 | 0,391 | 0,441 |
| APR1/0,175SA | | 11,5523 | 0,058 | 0,175 | 0,088 | 7,2486 | 0,391 | 0,449 |

Tabela 40. Wyniki prób rekrytalizacji (temperatura nasycenia czystego roztworu APR 25,5°C, początkowa ilość potasu w APR 54 ppm).

| próba | masa otrzymanego renianu(VII) amonu [g] | SD [g] | wilgotność [%] | SD [g] | zawartość potasu | | |
|--------------|---|--------|----------------|--------|------------------|----------|-------|
| | | | | | [ppm] | SD [ppm] | [mg] |
| APR1/0,100AA | 4,4814 | 0,15 | 0,11 | 0,15 | 44 | 0,56 | 0,195 |
| APR1/0,125AA | 4,9524 | 0,12 | 0,22 | 1,13 | 38 | 0,47 | 0,190 |
| APR1/0,150AA | 5,2519 | 0,26 | 0,36 | 0,98 | 36 | 0,33 | 0,191 |
| APR1/0,175AA | 5,4342 | 0,25 | 0,12 | 0,78 | 32 | 1,12 | 0,174 |
| APR1/0,100CA | 4,7105 | 0,01 | 0,14 | 1,50 | 45 | 0,15 | 0,211 |
| APR1/0,125CA | 5,0660 | 0,05 | 0,05 | 1,63 | 39 | 0,05 | 0,195 |
| APR1/0,150CA | 5,3811 | 0,01 | 0,08 | 0,65 | 37 | 1,15 | 0,198 |
| APR1/0,175CA | 5,6856 | 0,16 | 0,15 | 0,45 | 31 | 2,41 | 0,178 |
| APR1/0,100SA | 4,8002 | 0,12 | 0,24 | 0,35 | 50 | 0,89 | 0,240 |
| APR1/0,125SA | 5,4906 | 0,17 | 0,06 | 0,05 | 45 | 0,75 | 0,248 |
| APR1/0,150SA | 5,6352 | 0,23 | 0,24 | 1,65 | 41 | 0,14 | 0,230 |
| APR1/0,175SA | 6,1398 | 0,00 | 0,50 | 2,52 | 37 | 0,04 | 0,226 |

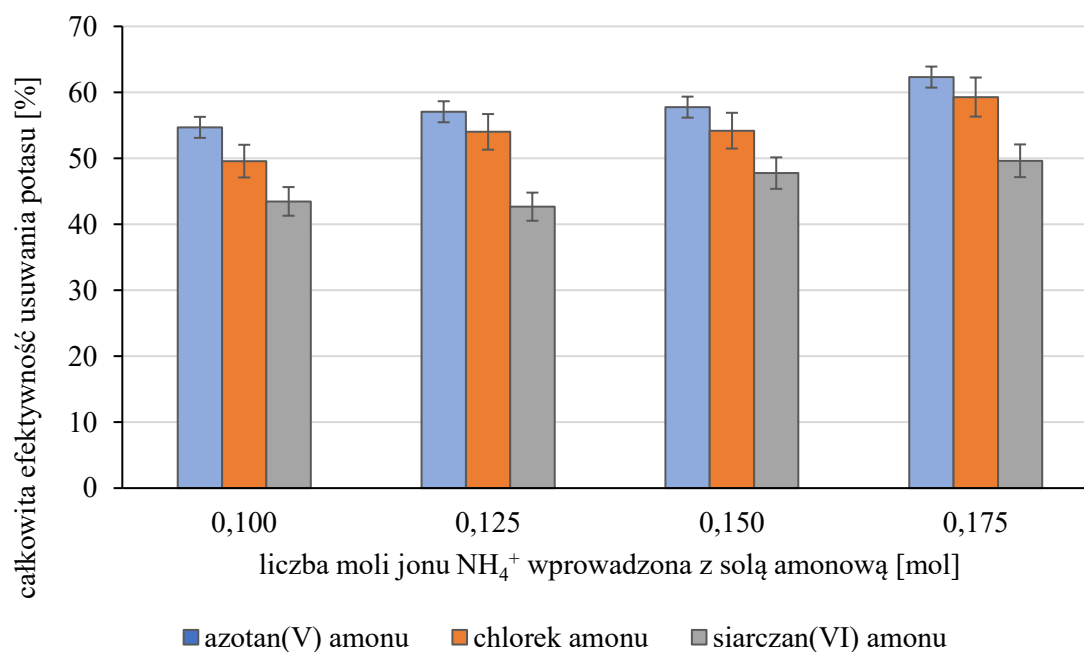
Wyniki efektywności oczyszczania renianu(VII) amonu o początkowej zawartości zanieczyszczenia 54 ppm przedstawiono na **rysunku 49**. Z otrzymanych wyników można zauważyć najniższą efektywność oczyszczania w badanym zakresie liczby moli jonu amonowego dla prób z dodatkiem siarczanu(VI) amonu. Dla największej badanej liczby moli jonu amonowego wynoszącej 0,175 mol, końcowe stężenie potasu w wykrystalizowanej soli spadło do 37 ppm. Co w odniesieniu do masy wykrystalizowanej soli przekłada się na efektywność oczyszczania na poziomie 42,2%. W porównaniu z tą samą próbą (**rysunek 46**), jednak z wykorzystaniem soli renowej o początkowej zawartości potasu 96 ppm, efektywność oczyszczania wzrosła o 1,2 punktu procentowego. Niezależnie od początkowej zawartości potasu w APR, jednostopniowa rekrytalizacja z dodatkiem siarczanu(VI) amonu w ilości odpowiadającej 0,175 mola jonu amonowego wprowadzonego z solą amonową nie jest skutecznym sposobem eliminacji potasu z zanieczyszczonego renianu(VII) amonu. Otrzymany produkt wymaga zastosowania kolejnych etapów oczyszczania w celu otrzymania soli o normowanej zawartości potasu. Najkorzystniejsze wyniki oczyszczania można uzyskać podczas prób z dodatkiem azotanu(V) amonu, osiągając wydajność 55,6% (**rysunek 49**). Rekrytalizacja z najmniejszą spośród badanych liczby moli jonu NH_4^+ (0,100 mola) dla układu azotanowego, umożliwia oczyszczenie renianu(VII) amonu przez eliminację potasu na poziomie 50,1% (**rysunek 49**). Wartość ta jest taka sama jak w przypadku prób rekrytalizacji soli NH_4ReO_4 o początkowej zawartości potasu 96 ppm, z dodatkiem azotanu(V) amonu w ilości odpowiadającej 0,175 mol NH_4^+ (**rysunek 46**). W przeliczeniu na masę wprowadzonego do układu azotanu(V) amonu, rekrytalizacja renianu(VII) amonu o zawartości potasu 96 ppm wymaga wykorzystania prawie dwukrotnie większych ilości soli, co negatywnie wpływa na ekonomiczność całego procesu. Znalezienie optymalnej liczby moli NH_4^+ do rekrytalizacji, która zapewnia wysoką skuteczność przy minimalnych kosztach, jest kluczowe dla ekonomicznej opłacalności procesu. Co więcej, taki sam stopień oczyszczania (50,1%) renianu(VII) amonu o zawartości potasu 54 ppm, uzyskano przy dodatku chlorku amonu, wprowadzając do układu z solą amonową 0,125 mola jonu amonowego (**rysunek 49**). Ze względu na większą dostępność oraz niższe koszty w porównaniu z azotanem(V) amonu, rekrytalizacja w układzie chlorkowym może również stanowić skuteczne rozwiązanie w procesie usuwania potasu z renianu(VII) amonu.



Rysunek 49. Efektywność oczyszczania renianu(VII) amonu (temperatura nasycenia roztworu APR 25,5°C, początkowa ilość potasu w APR 54 ppm).

W aspekcie sumarycznej ilości potasu w układzie zgodnie z **równaniem 8**, obliczono całkowitą efektywność usuwania potasu spowodowaną dodatkiem różnych soli amonowych (**rysunek 50**). W wyniku wzrostu liczby moli jonu amonowego w układzie, stopień zatrzymania potasu w ługu pokryształizacyjnym wzrasta. Z danych przedstawionych w **tabeli 39** można zauważyć, że wprowadzając do układu sól amonową oprócz dodatkowych jonów NH_4^+ , w procesie krystalizacji uczestniczą również aniony takie jak: NO_3^- , Cl^- lub SO_4^{2-} . Zgodnie z równowagą, która tworzy się w układzie (**równanie 6**), aniony wprowadzone z solą amonową oddziałują na kationy potasu, tworząc tym samym w roztworze sole, których rozpuszczalność ma wpływ na retencję potasu w ługu pokryształizacyjnym. Rozpuszczalność soli powstałych w wyniku oddziaływań anionów i kationów jest uzależniona od energii hydratacji, wpływającej na stabilność jonów w roztworze [151]. Zdysocjowane jony tworzą wokół siebie „klatkę” poprzez oddziaływanie elektrostatyczne [151]. Energia hydratacji jest miarą siły tych oddziaływań [151]. Jony NO_3^- (-300 kJ/mol) oraz Cl^- (-340 kJ/mol) mają zbliżoną energię hydratacji do jonów K^+ (-322 kJ/mol) [45]. Z kolei jony SO_4^{2-} charakteryzują się najniższą spośród wymienionych jonów wartością -1135 kJ/mol [45]. Jony o wysokiej energii hydratacji są bardziej stabilne w roztworze, ponieważ silnie oddziałują z cząsteczkami wody. To zwiększa ich rozpuszczalność, ponieważ energia uwalniana podczas hydratacji kompensuje energię potrzebną do rozbicia sieci krystalicznej soli. Rozpuszczalność soli zależy od bilansu między

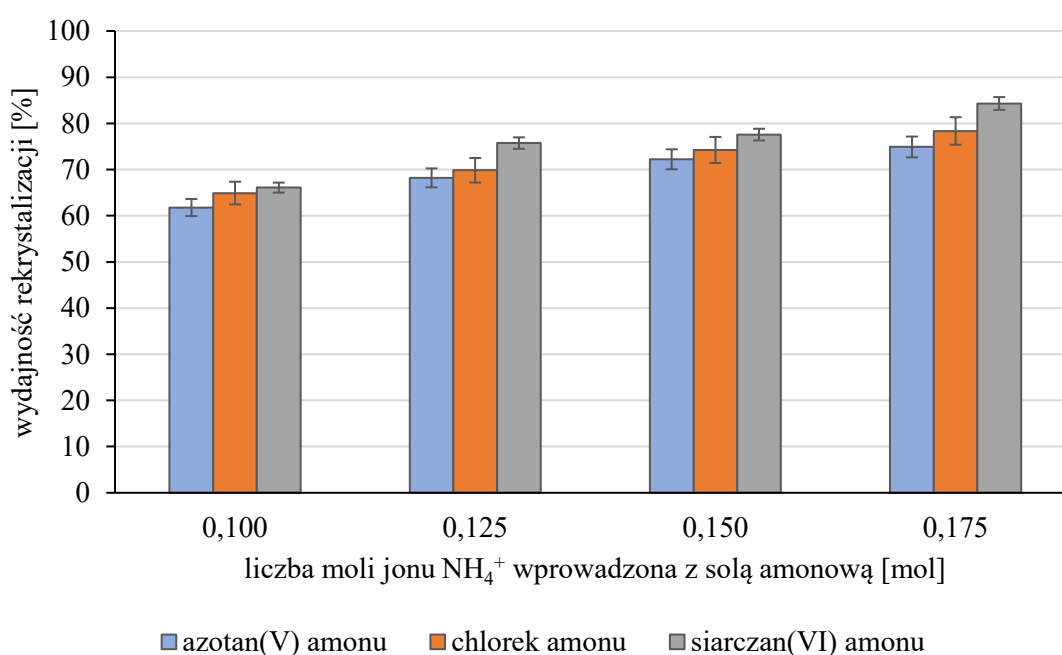
energią sieci krystalicznej a sumą energii hydratacji kationu i anionu. Jeśli suma energii hydratacji jest większa niż energia sieci krystalicznej, proces rozpuszczania jest korzystny energetycznie i sól dobrze się rozpuszcza. Może to zatem sugerować, że jony K^+ podczas krystalizacji przez chłodzenie wykazują większą stabilność w roztworze w wyniku oddziaływań z takimi jonami jak: NO_3^- lub Cl^- , co przekłada się na większą skuteczność eliminacji potasu w porównaniu z próbami prowadzonymi w obecności jonów SO_4^{2-} .



Rysunek 50. Całkowita efektywność usuwania potasu z renianu(VII) amonu (temperatura nasycenia czystego roztworu APR 25,5°C, początkowa ilość potasu w APR 54 ppm).

Jony amonowe wprowadzone z solą amonową, poprzez zmianę równowagi w układzie wpływają również na rozpuszczalność soli APR. Wprowadzając sól amonową do układu podczas rekrytalizacji renianu(VII) amonu, wzrost stężenia jonów amonowych powoduje zmniejszenie rozpuszczalności soli NH_4ReO_4 , tak aby został zachowany stały iloczyn rozpuszczalności. Zależność ta jest widoczna podczas określania wydajności procesu rekrytalizacji (**rysunek 51**). Wraz ze wzrostem liczby moli jonu amonowego zwiększa się ilość wykrystalizowanego renianu(VII) amonu co przekłada się na wzrost wydajności procesu. Większe wydajności procesu w badanym zakresie liczby moli można uzyskać dla prób z dodatkiem siarczanu(VI) amonu niż w przypadku takich soli jak: NH_4NO_3 i NH_4Cl . Z fizycznego punktu widzenia prowadząc proces rekrytalizacji bez dodatku soli amonowej po rozpuszczeniu 7,2450 g APR w 100 g wody dejonizowanej, a następnie po ochłodzeniu do

temperatury 20°C, z roztworu może wykrystalizować maksymalnie 1,0550 g renianu(VII) amonu. Ograniczeniem masy wykrystalizowanej soli jest rozpuszczalność renianu(VII) amonu w wodzie w temperaturze 20°C, wynosząca 6,19 g na 100 g wody (**tabela 28**). W zawiązku z czym wydajność procesu rekrystalizacji bez dodatku soli amonowej może osiągnąć maksymalnie 14,6%. Wprowadzając sól amonową następuje wzrost przesylenia, wynikiem którego jest wzrost wydajności. Zgodnie z **tabelą 39**, dodatek 11,5523 g (NH₄)₂SO₄ umożliwia wykrystalizowanie 6,1398 g soli renowej, co przekłada się na wydajność procesu na poziomie 84,3%. Dodatek soli amonowej wprowadza do układu wspólny z renianem(VII) amonu jon amonowy, który zmniejsza rozpuszczalność renianu(VII) amonu.



Rysunek 51. Wydajność procesu rekrystalizacji renianu(VII) amonu (temperatura nasycenia czystego roztworu APR 25,5°C, początkowa ilość potasu w APR 54 ppm).

Z powodu braku możliwości otrzymania renianu(VII) amonu o zawartości potasu <10 ppm w powyższych próbach podjęto dalsze badania z dodatkiem azotanu(V) amonu, chlorku amonu lub siarczanu(VI) amonu jednakże w ilościach odpowiadających wprowadzeniu do układu 0,5 mol kationu amonowego z wymienionymi solami. Wprowadzona liczba moli jonu amonowego stanowiła kryterium porównawcze dla wszystkich trzech dodawanych soli amonowych (**tabela 41**). W porównaniu do poprzednich prób (**tabela 39**) dla największej liczby moli kationu amonowego wprowadzonego z: azotanem(V) amonu, chlorkiem amonu lub siarczanem(VI) amonu wynoszącej 0,175 mola, wzrost liczby moli kationu amonowego wynosi 0,325 mola. Przekłada się to zatem na wzrost stężenia wybranej soli amonowej w układzie.

W celu eliminacji zjawiska współkrystalizacji, zgodnie z wykresami równowagowymi wyznaczono maksymalną ilość renianu(VII) amonu jaką można rozpuścić w układzie. W każdym z trzech układów przy wykorzystaniu oprogramowania do numerycznej analizy danych (dodatek Solver), wyznaczono masę renianu(VII) amonu jaką można rozpuścić z dodatkiem jednej z wybranych soli amonowych tak aby obszar krystalizacji mieścił się w zakresie krystalizacji tylko i wyłącznie soli NH_4ReO_4 . Podczas pojedynczej próby rekrystalizacji masa oczyszczanego renianu(VII) amonu, obliczona na podstawie wykresów równowagowych i oprogramowania Solver, wynosiła 5,06 g. Zgodnie z **równaniem 11** temperatura nasycenia roztworu zawierającego rozpuszczoną sól NH_4ReO_4 wynosi 15°C , tj. o 5°C niżej niż temperatura równowagowa procesu. Skład roztworów podczas prób rekrystalizacji przedstawiono w **tabeli 41**. Odchylenia standardowe mas odważanych soli oraz początkowej masy roztworu, były bardzo małe, wynoszące maksymalnie 0,0007 g dla próby APR2/0,5CA przy ważeniu chlorku amonu, dlatego wartości nie zostały uwzględnione w **tabelach 41 i 42**.

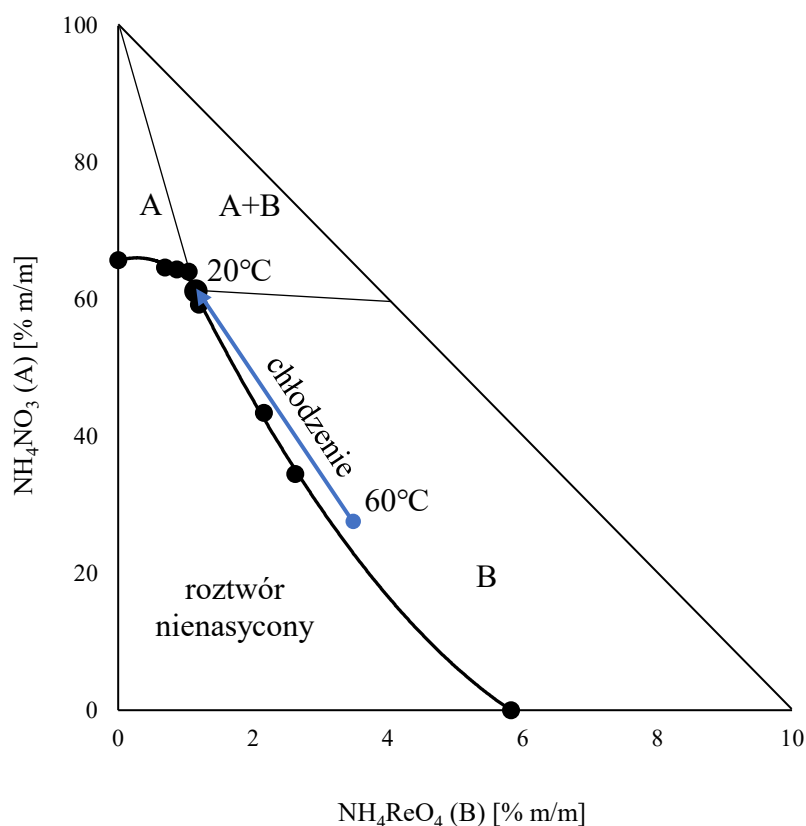
Tabela 41. Skład roztworów w temperaturze 60°C podczas prób rekrystalizacji (temperatura nasycenia czystego roztworu APR $15,0^\circ\text{C}$, początkowa ilość potasu w APR 54 ppm).

| próba | rodzaj soli amonowej | masy wprowadzonych soli [g] | | masa potasu [mg] | liczba moli jonów soli amonowej [mol] | |
|------------|------------------------------|-----------------------------|-------------------|------------------|---------------------------------------|-------------------|
| | | sól amonowa | renian(VII) amonu | | anionu | kationu amonowego |
| APR2/0,5AA | NH_4NO_3 | 40,0247 | 5,0673 | 0,274 | 0,500 | 0,500 |
| APR2/0,5CA | NH_4Cl | 26,7587 | 5,0673 | 0,274 | 0,500 | |
| APR2/0,5SA | $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ | 33,0384 | 5,0620 | 0,273 | 0,250 | |

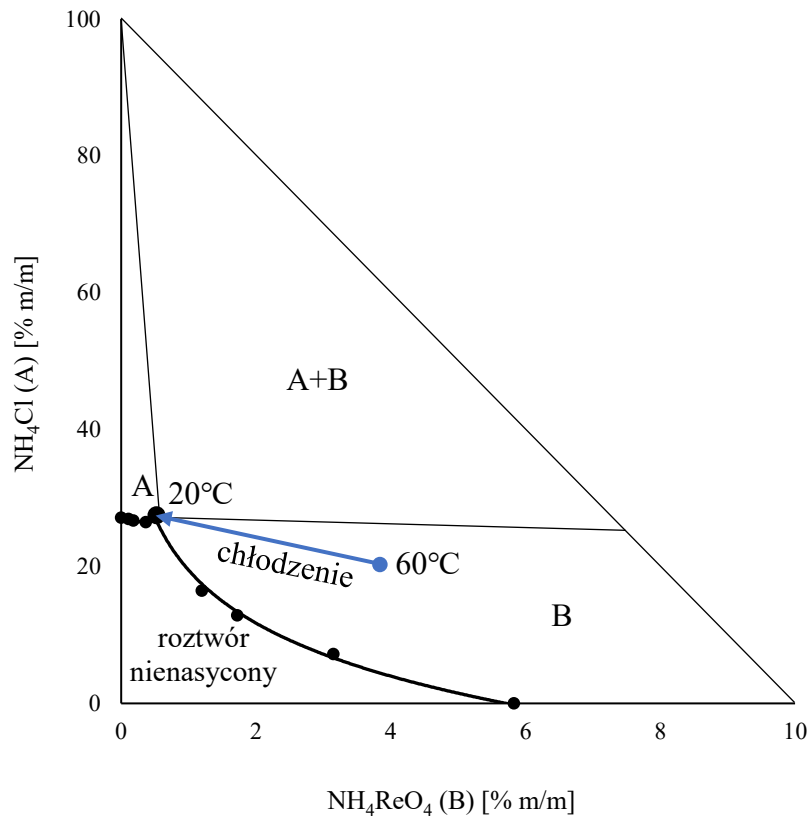
Tabela 42. Skład procentowy roztworów w temperaturze 60°C podczas prób rekrystalizacji (temperatura nasycenia czystego roztworu APR $15,0^\circ\text{C}$, początkowa ilość potasu w APR 54 ppm).

| próba | początkowa masa roztworu [g] | skład roztworu [% m/m] | |
|------------|------------------------------|------------------------|-------------|
| | | renian(VII) amonu | sól amonowa |
| APR2/0,5AA | 145,11 | 3,49 | 27,57 |
| APR2/0,5CA | 131,93 | 3,84 | 20,29 |
| APR2/0,5SA | 138,28 | 3,66 | 23,92 |

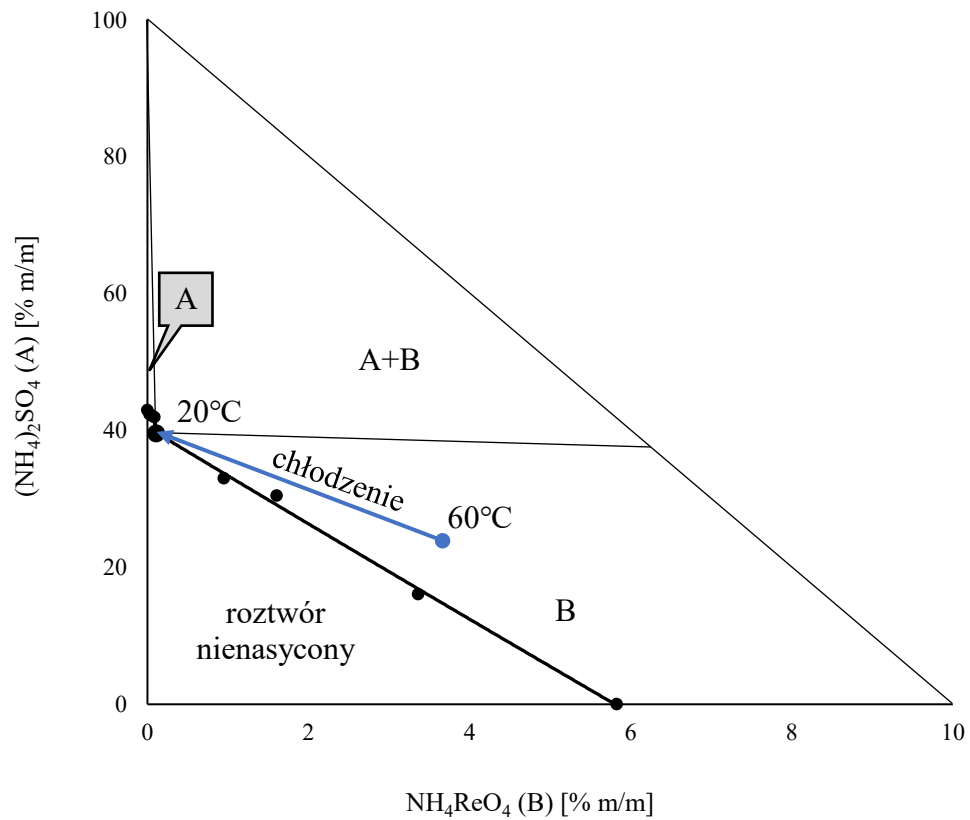
Z danych przedstawionych w **tabeli 41** przy uwzględnieniu masy wody dejonizowanej stosowanej przy rozpuszczaniu soli podczas każdej próby tj. 100,00 g obliczono całkowitą początkową masę roztworów. Na tej podstawie wyznaczono procentowy skład roztworów przez krystalizacją w temperaturze 60°C. W **tabeli 42** przedstawiono skład procentowy poszczególnych soli w mieszaninie. Obliczone wartości naniesiono na wykresy równowagowe sporządzone na podstawie pomiarów rozpuszczalności, otrzymując w ten sposób przebieg ścieżki zmiany stężeń w funkcji temperatury (**rysunki 52 – 55**). Dla każdego układu skład procentowy mieszaniny mieścił się w obszarze krystalizacji tylko i wyłącznie renianu(VII) amonu. Wykresy fazowe wykorzystano jako narzędzie przy doborze składu w procesie krystalizacji przez chłodzenie. Jak można zauważyć na poniższych wykresach pomiędzy punktami reprezentującymi procentowy skład roztworów w temperaturze 60°C a temperaturą równowagową 20°C występuje krystalizacja przez chłodzenie. Zmiana stężenia renianu(VII) amonu przebiega tylko i wyłącznie w obszarze krystalizacji pojedynczej soli, co wskazuje na wyeliminowanie zjawiska współkrystalizacji w każdym w badanych przypadkach. Stosując w praktyce wykresy równowagowe w krystalizacji dla układów wieloskładnikowych można w pełni kontrolować skład fazy stałej, a tym samym czystość produktu.



Rysunek 52. Krystalizacja przez chłodzenie w układzie $\text{NH}_4\text{ReO}_4 - \text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{H}_2\text{O}$.



Rysunek 53. Krystalizacja przez chłodzenie w układzie $\text{NH}_4\text{ReO}_4 - \text{NH}_4\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$.



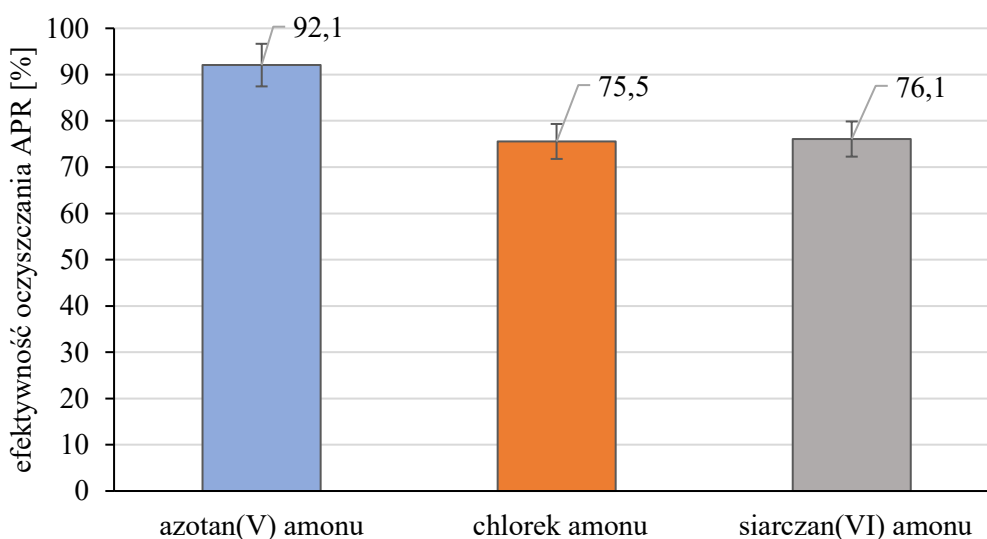
Rysunek 54. Krystalizacja przez chłodzenie w układzie $\text{NH}_4\text{ReO}_4 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$.

Punkt przedstawiający skład roztworu w temperaturze 60°C dla próby z dodatkiem azotanu(V) amonu (**rysunek 52**) znajduje się blisko izotermy rozpuszczalności co wskazuje na możliwość zwiększenia stężenia renianu(VII) amonu oraz soli amonowej w roztworze. Dla dwóch pozostałych układów zawierających chlorek amonu oraz siarczan(VI) amonu (**rysunki 53 i 54**) położenie punktów reprezentujących skład roztworów w temperaturze 60°C znajduje się dalej od izotermy rozpuszczalności. W przypadku prób z dodatkiem chlorku amonu lub siarczanu(VI) amonu punkty opisujące procentowy skład roztworu znajdują się bliżej prostej rozgraniczającej dwa obszary, obszar krystalizacji renianu(VII) amonu i obszar krystalizacji soli mieszanych (APR i sól amonowa) (**rysunki 53 i 54**). Dalszy wzrost stężenia chlorku amonu w układzie spowodowałby występowanie zjawiska współkrystalizacji w omawianych układach. W związku z czym na potrzeby badań, w celu weryfikacji postawionej hipotezy badawczej, próby rekrystalizacji przeprowadzono przy zachowaniu takiej samej liczby moli jonu amonowego (0,5 mol), dla każdej z trzech wytypowanych soli amonowych (**tabela 41**).

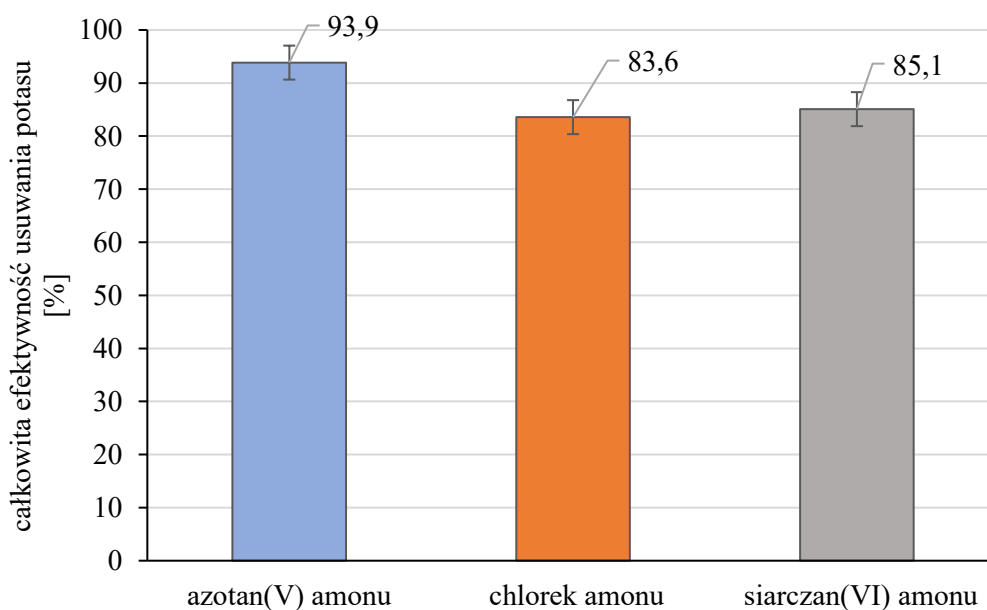
Otrzymane wyniki z prób rekrystalizacji przedstawiono w **tabeli 43**. Z trzech niezależnie wykonanych pomiarów przedstawiono średnią masę wykrystalizowanego osadu jak również zawartość wilgoci oraz końcowe stężenie potasu. Przeprowadzona analiza zawartości potasu wskazuje na możliwość zmniejszenia zawartości potasu z 54 ppm do poziomu <10 ppm, otrzymując tym samym produkt spełniający normy zanieczyszczenia potasowego (**tabela 43**). Proces rekrystalizacji renianu(VII) amonu należy prowadzić z roztworu o składzie przedstawionym w **tabeli 41**, przy dodatku azotanu(V) amonu. Zgodnie z **równaniem 7**, opisującym efektywność oczyszczania renianu(VII) amonu, 92,1% potasu w wyniku rekrystalizacji z dodatkiem azotanu(V) amonu pozostało w ługu pokryształizacyjnym powodując wzrost czystości produktu (**rysunek 55**). W odniesieniu do całkowitej masy potasu prowadzonego do układu również z solą amonową (**równanie 8**), całkowita efektywność usuwania potasu wyniosła maksymalnie 93,9% przy dodatku azotanu(V) amonu (**rysunek 56**). Dla dwóch pozostałych soli amonowych (chlorku amonu oraz siarczanu(VI) amonu) końcowa zawartość potasu również uległa znacznemu zmniejszeniu jednak przekracza normowaną wartość 10 ppm. W przeliczeniu na efektywność oczyszczania (**rysunek 55**) wartości te są zbliżone, wynosząc odpowiednio: 75,5% i 76,1%. Otrzymane produkty krystaliczne w wyniku rekrystalizacji z roztworów chlorkowych i siarczanowych należy skierować do kolejnych cykli rekrystalizacji w celu zwiększenia czystości produktu. Położeniu punktu reprezentującego skład roztworu w temperaturze 60°C wskazuje na możliwość wzrostu stężenia rekrystalizowanego renianu(VII) amonu jak i dodawanej soli amonowej. Stosując w tym celu wykresy równowagowe można przewidzieć skład fazy stałej po krystalizacji, eliminując zjawisko współkrystalizacji w układzie.

Tabela 43. Wyniki prób rekrystalizacji (temperatura nasycenia czystego roztworu APR 15,0°C, początkowa ilość potasu w APR 54 ppm).

| próba | masa otrzymanego renianu(VII) amonu [g] | SD [g] | wilgotność [%] | SD [g] | zawartość potasu | | |
|------------|---|--------|----------------|--------|------------------|----------|-------|
| | | | | | [ppm] | SD [ppm] | [mg] |
| APR2_0,5AA | 3,7029 | 0,10 | 0,16 | 0,06 | 6 | 0,68 | 0,022 |
| APR2_0,5CA | 4,5183 | 0,04 | 0,12 | 0,08 | 15 | 0,62 | 0,067 |
| APR2_0,5SA | 4,7877 | 0,04 | 0,06 | 0,02 | 14 | 0,47 | 0,065 |

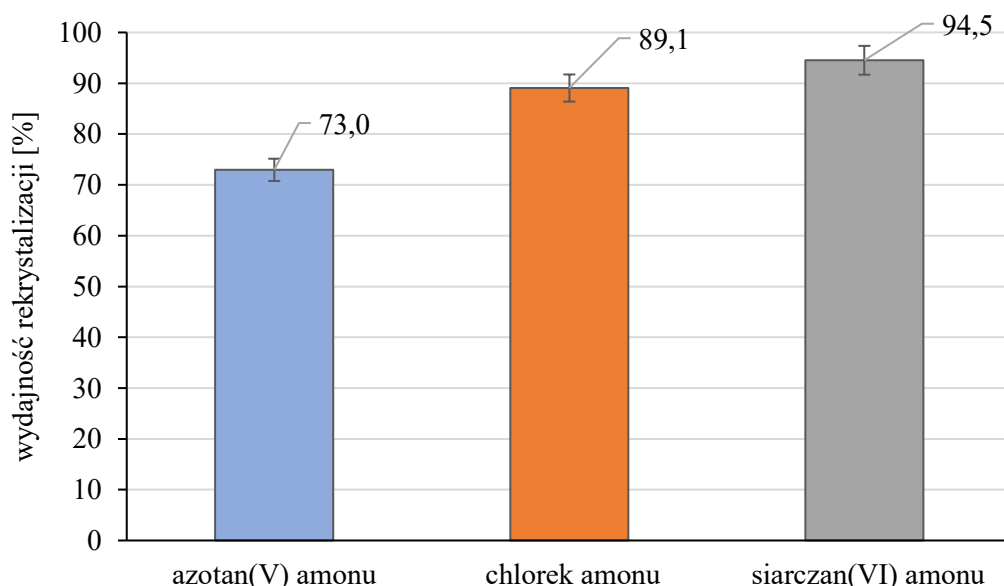


Rysunek 55. Efektywność oczyszczania renianu(VII) amonu (temperatura nasycenia czystego roztworu APR 15°C, początkowa ilość potasu w APR 54 ppm).



Rysunek 56. Całkowita efektywność usuwania potasu z renianu(VII) amonu (temperatura nasycenia czystego roztworu APR 15,0°C, początkowa ilość potasu w APR 54 ppm).

Analizując próby rekrystalizacji w aspekcie wydajności procesu (**rysunek 57**) największą wydajność procesu 94,5% otrzymano dla próby z dodatkiem siarczanu(VI) amonu. Mimo że wprowadza się taką samą liczbę moli jonu amonowego, różnice w wydajności wynikają z odmiennych właściwości rozpuszczalności i hydratacji anionów azotanowych w porównaniu do siarczanowych. Jest to potwierdzeniem pomiarów wzajemnej rozpuszczalności w trzech badanych układach jak również teorii wpływu energii hydratacji poszczególnych anionów na rozpuszczalność renianu(VII) amonu. W wyniku jednostopniowej rekrystalizacji renianu(VII) amonu z dodatkiem azotanu(V) amonu można otrzymać produkt spełniający normy zawartości potasu z wydajnością maksymalnie 73,0% (**rysunek 57**). Wydajność procesu rekrystalizacji odgrywa kluczową rolę w wyborze kolejnych etapów usuwania potasu z renianu(VII) amonu. Otrzymując produkt o końcowym stężeniu potasu powyżej 10 ppm dla prób z dodatkiem chlorku amonu i siarczanu(VI) amonu kolejna rekrystalizacja przekłada się na mniejszą sumaryczną wydajność całego procesu rekrystalizacji. Decyzja między uzyskaniem czystszy produktu z mniejszą wydajnością, a bardziej zanieczyszczony produktu z większą wydajnością zależy od kilku kluczowych czynników. Jeśli produkt ma być używany w aplikacjach wymagających wysokiej czystości, takich jak farmaceutyki czy elektronika, czystość może być priorytetem. Z drugiej strony procesy o wysokiej wydajności mogą być łatwiejsze do skalowania, co jest ważne przy produkcji na dużą skalę.



Rysunek 57. Wydajność procesu rekrystalizacji renianu(VII) amonu (temperatura nasycenia roztworu APR 15°C, początkowa ilość potasu w APR 54 ppm).

7.3.2. Morfologia kryształów renianu(VII) amonu

Po przeprowadzeniu prób rekrytalizacji na podstawie, których wyznaczono skład roztworu do krytalizacji renianu(VII) amonu o zawartości potasu poniżej 10 ppm zostały przeprowadzone badania pozwalające określić wpływ szybkości chłodzenia oraz obrotów mieszadła na morfologię kryształów. Skład roztworu podczas każdej próby, po rozpuszczeniu soli w temperaturze 60°C zawierał: 5,06 g NH₄ReO₄ i 40,00 g NH₄NO₃, rozpuszczone w 100 g wody dejonizowanej. Parametry, przy których przeprowadzono próby przedstawiono w **tabeli 44**. W pierwszej kolejności określono wpływ szybkości chłodzenia układu na morfologię kryształów APR, utrzymując obroty mieszadła na stałym poziomie wynoszącym 400 obr./min. W termostacie grzewczo-chłodzącym (**rysunek 21**) zaprogramowano cztery różne szybkości z jakimi roztwór był chłodzony od temperatury 60°C do 20°C. Następnie zachowując stałą szybkość chłodzenia wynoszącą 0,5°C/min zbadano wpływ czterech wartości obrotów mieszadła. W badaniach zastosowano mieszadło polipropylenowe cztero-łopatkowe o średnicy 3 cm.

Tabela 44. Wpływ wybranych parametrów na morfologię kryształów renianu(VII) amonu.

| parametr | zmierzone wartości | | | |
|------------------------------|--------------------|------|------|------|
| szybkość chłodzenia [°C/min] | 0,25 | 0,50 | 0,75 | 1,00 |
| obroty mieszadła [obr./min] | 100 | 200 | 300 | 400 |

Spośród siedmiu klas klasyfikacji struktur krytalograficznych, kryształy renianu(VII) amonu można zaliczyć do grupy o kształcie bipiraidy tetragonalnej [141]. Struktura krytalograficzna soli APR jest typową formą kryształów monomerycznych, występując w izostrukturalnej formie z szelitem (CaWO₄), który posiada taki sam układ krytalograficzny [152,153]. Morfologia kryształu zależy od tempa wzrostu różnych ścian krytalograficznych. Te ściany kryształów, które rosną bardzo szybko mają niewielki lub żaden wpływ na końcową formę kryształu. Z kolei ściany rosnące wolno w najwyższym stopniu odpowiadają za końcowy kształt kryształu [141]. W przeprowadzonej analizie morfologii kryształów renianu(VII) amonu na powierzchni ścian widoczne są znaczne modyfikacje pokroju, spowodowane zmianą szybkości wzrostu kryształów [141]. Szybkość wzrostu jest z kolei uzależniona od przesylenia roztworu czyli siły napędowej procesu krytalizacji [131]. W układzie do krytalizacji soli renowej, przesylenie jest generowane przez chłodzenie roztworu. W **tabeli 45** przedstawiono obrazy SEM otrzymanych kryształów renianu(VII) amonu w funkcji różnych szybkości chłodzenia przy stałych obrotach mieszadła 400 obr./min.

Tabela 45. Obrazy SEM kryształów APR (stałe obroty mieszadła 400 obr./min).

| szybkość chłodzenia [°C/min] | powiększenie x100 | powiększenie x500 |
|------------------------------|-------------------|-------------------|
| 0,25 | | |
| 0,50 | | |
| 0,75 | | |
| 1,00 | | |

Z otrzymanych zdjęć można zauważyć, że chłodząc roztwór z szybkością 0,25°C/min w wykrystalizowanym osadzie występują kryształy o niejednorodnym uziarnieniu. Struktura kryształów znacznie odbiega od regularnego kształtu bipyramidy tetragonalnej. Kryształy renianu(VII) amonu w wyniku powolnego chłodzenia układu osiągają wielkość kilku milimetrów. Przy pięciuset-krotnym powiększeniu na powierzchni kryształów widoczne są wgłębienia, ubytki oraz pęknięcia. W wyniku powierzchniowego ścierania się (kryształ-kryształ lub kryształ-mieszadło) w roztworze występują fragmenty już wytworzonych kryształów, stanowiące źródło do wzrostu kolejnych. Zjawisko to określa się to jako nukleację wtórną [131]. Dodatkowo dla wykrystalizowanych osadów przeprowadzono analizę ziarnową, określając przy tym charakterystyczne średnie wymiary, będące kluczowym wskaźnikiem, który pozwala na ocenę jednorodności próbki. Otrzymane wyniki histogramów i wartości median dla zmierzonych próbek przedstawiono w **załączniku 1**. W praktyce średnie wymiary ($D_v(3,2)$; $D_v(4,3)$; $D(50)$) są używane do: oceny jakości materiałów, kontrolowania procesów produkcyjnych oraz optymalizacji parametrów technologicznych. Są one szczególnie ważne w przemyśle farmaceutycznym, kosmetycznym, chemicznym i metalurgicznym [154]. Przeprowadzona analiza ziarnowa osadu krystalicznego otrzymanego przy prędkości chłodzenia 0,25°C/min i stałych obrotach 400 obr./min wskazuje, że wartość mediany w próbce osiąga poziom 103,0 μm (**rysunek Z1.2**). Przy wykorzystaniu danych z pomiarów rozkładu ziarnowego wyznaczono współczynnik jednorodności badanej próbki, zgodnie z poniższym równaniem [155]:

$$CV = \frac{\sum V_i \cdot |D_v(50) - D_i|}{D_v(50) \cdot \sum V_i} \quad (14)$$

Wyznaczone wartości współczynnika jednorodności badanych próbek w funkcji różnych prędkości chłodzenia przedstawiono w **tabeli 46**. Wyniki wskazują, że dla szybkości chłodzenia wynoszącej 0,5°C/min osad krystaliczny charakteryzuje się największą jednorodnością (współczynnik jednorodności 0,395). Co więcej otrzymane kryształy mają kształt zbliżony do formy krystalograficznej soli renianu(VII) amonu (tetraedru). Wartość $D_v(4,3)$ dla próby przy prędkości chłodzenia 0,5°C/min oraz przy obrotach mieszadła 400 obr./min wynosi 84,1 μm (**rysunek Z1.3**). Dalszy wzrost szybkości chłodzenia do 0,75°C/min oraz 1°C/min skutkuje powstawaniem aglomeratów kryształów renianu(VII) amonu, co widoczne jest w przeprowadzonej analizie SEM badanych próbek (**tabela 45**). Wykrystalizowane osady renianu(VII) amonu zawierają kryształy o szerszym zakresie rozmiarów ziaren o czym świadczy wzrost wartości współczynnika jednorodności.

Na powierzchni kryształów, jak również w widocznych wgłębieniach, obecne są narosty świadczące o możliwości występowania wtórnego zarodkowania w roztworze. Proces ten prowadzi do tworzenia się dodatkowych zarodków na już istniejących kryształach, co ma wpływ na ich morfologię i strukturę. Wtórne zarodkowanie jest często wynikiem lokalnych przesyceń w roztworze, które sprzyjają powstawaniu nowych zarodków na powierzchni już istniejących kryształów. Co więcej, analiza ziarnowa wykonana dla osadów otrzymanych przy prędkości chłodzenia 0,75°C/min i 1°C/min wskazuje na małą różnicę w rozkładzie ziarnowym cząstek pomiędzy różnymi prędkościami. Mediany mają zbliżoną wartość wynosząc odpowiednio 77,9 μm i 79,3 μm (**rysunki Z1.4 i Z1.5**). Zestawienie wszystkich punktów kumulacyjnych dla badanych osadów krystalicznych, zestawiono w **tabeli 46**. Dodatkowo wyznaczono wartość dominanty określającej wielkość cząstek występujących w próbce najczęściej.

Tabela 46. Średnia wielkość cząstek w wykrystalizowanym osadzie APR w punktach kumulacyjnych przy różnej prędkości chłodzenia i stałej prędkości mieszania 400 obr./min.

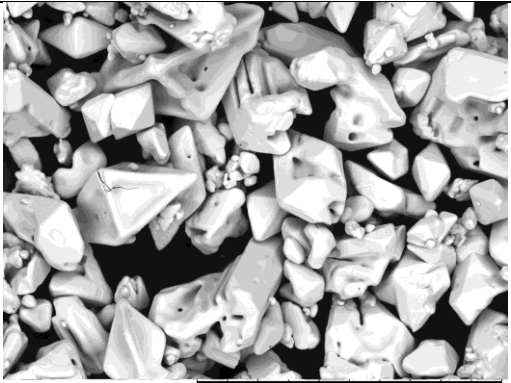

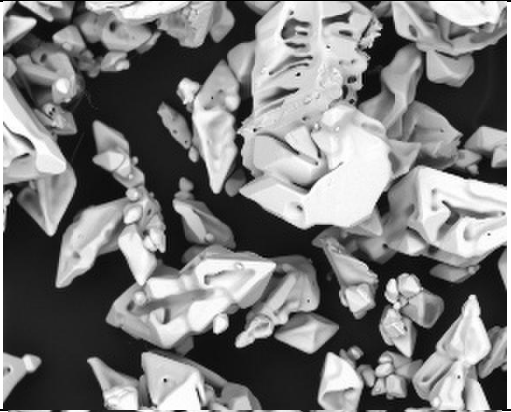
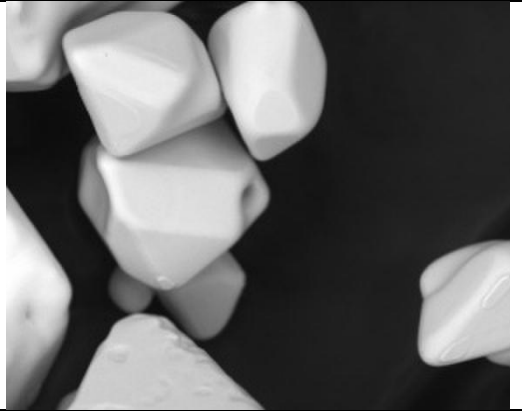
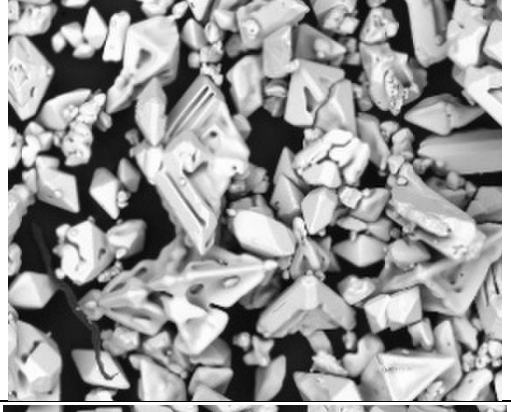
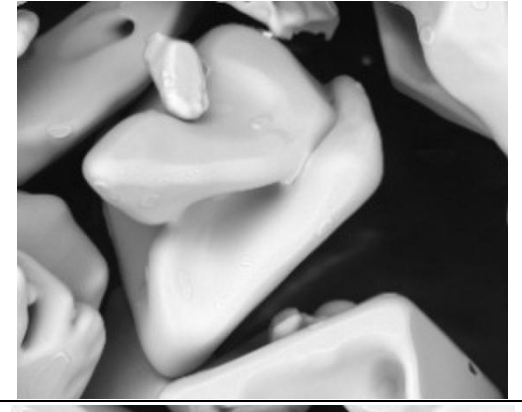
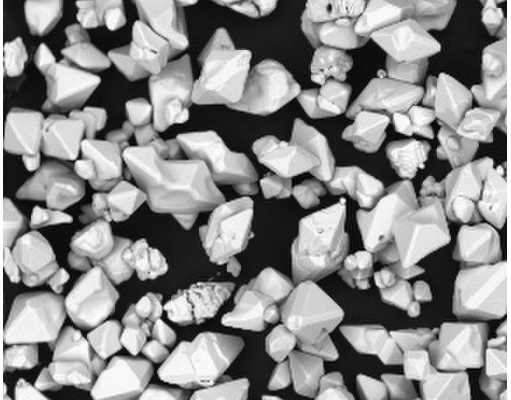

| średnica | 0,25°C/min | 0,50°C/min | 0,75°C/min | 1,00°C/min |
|----------------------------|--------------|------------|------------|------------|
| | rozmiar [μm] | | | |
| D _v (10) | 42,8 | 38,4 | 36,8 | 31,9 |
| D _v (50) | 103,0 | 78,9 | 77,9 | 79,3 |
| D _v (90) | 185,0 | 139 | 137,0 | 143,0 |
| D _v (3,2) | 67,8 | 60,0 | 58,6 | 50,8 |
| D _v (4,3) | 110,0 | 84,1 | 82,9 | 84,3 |
| dominanta | 145,5 | 84,1 | 79,8 | 93,4 |
| | | | | |
| współczynnik jednorodności | 0,492 | 0,395 | 0,399 | 0,430 |

Przeprowadzone pomiary wskazują na kluczową rolę kontroli szybkości chłodzenia w procesie krystalizacji renianu(VII) amonu. Szybkość chłodzenia wpływa na stopień przesylenia roztworu, który jest siłą napędową krystalizacji. Szybkie chłodzenie roztworu prowadzi do szybszego osiągnięcia przesylenia, co sprzyja zarodkowaniu, czyli powstawaniu nowych kryształów. Kontrolowanie szybkości chłodzenia pozwala na uzyskanie kryształów o pożądanej jednorodności i jednolitej strukturze. Ponadto, kontrola szybkości chłodzenia wpływa na aspekty ekonomiczne procesu, takie jak efektywność rozdziału faz oraz suszenie osadu. Efektywne rozdzielanie faz pozwala na zmniejszenie strat materiałowych i zwiększenie

wydajności procesu. Z kolei odpowiednie suszenie osadu jest kluczowe dla uzyskania produktu o wysokiej czystości i minimalnej zawartości wilgoci, co jest istotne dla dalszych etapów przetwarzania. W związku z tym, precyzyjna kontrola szybkości chłodzenia jest niezbędna dla optymalizacji procesu krystalizacji renianu(VII) amonu, co przekłada się na poprawę jakości końcowego produktu oraz efektywność ekonomiczną całego procesu.

W następnym kroku wykonano próby krystalizacji renianu(VII) amonu w funkcji różnych obrotów mieszadła. Po rozpuszczeniu soli w temperaturze 60°C roztwór był chłodzony ze stałą prędkością wynoszącą 0,5°C/min do temperatury 20°C. Próby przeprowadzono w funkcji czterech różnych prędkości obrotów mieszadła: 100 obr./min, 200 obr./min, 300 obr./min, 400 obr./min, przy których mieszano roztwór. Każdą z prób powtórzono trzykrotnie. Wykrystalizowane osady zanalizowano z wykorzystaniem skaningowej mikroskopii elektronowej przy dwóch powiększeniach oraz przeprowadzono analizę rozkładu ziarnowego. Wyniki analizy SEM wykrystalizowanych osadów APR przedstawiono w **tabeli 47**.

Tabela 47. Obrazy SEM kryształów APR (stała szybkość chłodzenia 0,5°C/min).

| obroty mieszadła [obr./min] | powiększenie x100 | powiększenie x500 |
|-----------------------------------|---|--|
| 100 |  <p>4.1 SS2 AL D4.5 1 mm</p> |  <p>4.1 SS2 AL D4.3 200 μm</p> |
| 200 |  |  |
| 300 |  |  |
| 400 |  |  |

Prowadząc krystalizację z roztworu przy obrotach mieszadła na poziomie 100 obr./min w otrzymanym osadzie krystalicznym widoczne są kryształy o zróżnicowanym rozmiarze. Analiza rozkładu ziarnowego wskazuje na występowanie cząstek o rozmiarze $D_v(10)$ i $D_v(90)$ wynoszącym odpowiednio 109,0 μm i 997,0 μm (**rysunek Z1.6 i Z1.7**). Z analizy SEM wynika, że na powierzchni rozwiniętych kryształów obecne są małe kryształy (**tabela 47**). Co więcej powierzchnia kryształów APR jest nierównomierna oraz posiada liczne wgłębienia. Wskazuje to na występowanie słabych warunków mieszania prowadzące do niekompletnego formowania się kryształów w czasie osiągnięcia równowagi, co jest spowodowane niewystarczającym transportem masy do powierzchni kryształów [131]. W osadzie krystalicznym otrzymanym przy obrotach mieszadła 400 obr./min oraz prędkości chłodzenia 0,5°C/min najczęściej występujące kryształy (dominanta) mają rozmiar 84,1 μm (**tabela 48**). Wraz ze wzrostem obrotów prędkości mieszadła, dominanta badanych próbek maleje co świadczy o zmniejszającym się rozmiarze kryształów wraz ze wzrostem obrotów mieszadła. Podobną zależność wpływu obrotów mieszadła na morfologię kryształów renianu(VII) amonu zaobserwował w swoich badaniach Tan i współautorzy [113]. W procesie rekrystalizacji soli NH_4ReO_4 w reaktorze wyposażonym w mieszadło łopatkowe, kryształy renianu(VII) amonu otrzymane przy intensywności mieszania 100 obr./min charakteryzowały się nieregularnym kształtem oraz różnymi rozmiarami, a struktury powierzchniowe były szorstkie i nierównomierne [113]. Jednakże autorzy pracy zbadali morfologię kryształów soli renowej maksymalnie przy obrotach 250 obr./min [113]. Zwiększając szybkość mieszania do wartości 300 obr./min rozkład ziarnowy przedstawiony na histogramie (**rysunek Z1.8**) jest węższy niż w przypadku obrotów mieszadła na poziomie 100 obr./min (**rysunek Z1.6**), co wskazuje na bardziej jednolite uziarnienie wykrystalizowanego osadu przy wyższych obrotach mieszadła, o czym świadczy malejący współczynnik jednorodności (**tabela 48**). Dodatkowo różnica wartości mediany dla prób przy obrotach 300 obr./min jest mniejsza niż dla prób przy obrotach 100 obr./min (**tabela 48**). Prowadząc krystalizację przy obrotach mieszadła na poziomie 400 obr./min osad krystaliczny charakteryzuje się dużą jednorodnością (współczynnik jednorodności CV), a kryształy w swojej strukturze są bardzo zbliżone kształtem do tetraedru (**tabela 47**). Mediana w wykrystalizowanej próbce wynosi 78,9 μm , co jest najmniejszą wartością w badanym zakresie obrotów mieszadła (**tabela 48**). Duże obroty mieszadła mogą powodować ścieranie się kryształów co jest źródłem powstawania nowych zarodków, a w konsekwencji liczby wytworzonych kryształów [131]. Jednak z drugiej strony, w przypadku nadmiernego wzrostu sił mogących niszczyć kryształy (przykładowo większa szansa na kontakt mieszadło-kryształ na skutek zwiększenia szybkości obrotów mieszadła)

w roztworze powstaje zbyt duża liczba zarodków krystalicznych, która uniemożliwia wzrost ziaren do założonych rozmiarów, ze względu na rozkładanie się przyrostu masy wynikającej z przesylenia roboczego roztworu na zbyt dużą liczbę kryształów [131].

Tabela 48. Średnia wielkość cząstek w wykrystalizowanym osadzie APR w punktach kumulacyjnych przy różnej prędkości mieszania i stałej szybkości chłodzenia 0,5°C/min.

| średnica | 100 | 200 | 300 | 400 |
|----------------------------|----------|----------|----------|----------|
| | obr./min | obr./min | obr./min | obr./min |
| rozmiar [µm] | | | | |
| D _v (10) | 109,0 | 34,1 | 30,1 | 38,4 |
| D _v (50) | 443,0 | 113,0 | 83,1 | 78,9 |
| D _v (90) | 997,0 | 294,0 | 159 | 139 |
| D _v (3,2) | 218,0 | 65,2 | 50,2 | 60,0 |
| D _v (4,3) | 527,0 | 141,0 | 90,1 | 84,1 |
| dominanta | 487,3 | 144,7 | 92,5 | 84,1 |
| | | | | |
| współczynnik jednorodności | 0,707 | 0,633 | 0,475 | 0,395 |

W przeprowadzonych badaniach związanych z pomiarem morfologii kryształów renianu(VII) amonu w funkcji różnych szybkość chłodzenia oraz obrotów mieszadła, wykonano dodatkowo analizę końcowej zawartości potasu w osadach. Otrzymane wyniki przedstawiano w **tabeli 49**. W każdym z wykrystalizowanych osadów, końcowa zawartość potasu mieściła się poniżej normowanej ilości 10 ppm. Jednakże ze względu na bardzo małą ilość oznaczonego potasu oraz wartości odchylenia standardowego wyniki mogą być obarczone dużą niepewnością pomiaru. Ze względu na błąd pomiarowy nie można jednoznacznie określić wpływu warunków hydrodynamicznych na czystość renianu(VII) amonu.

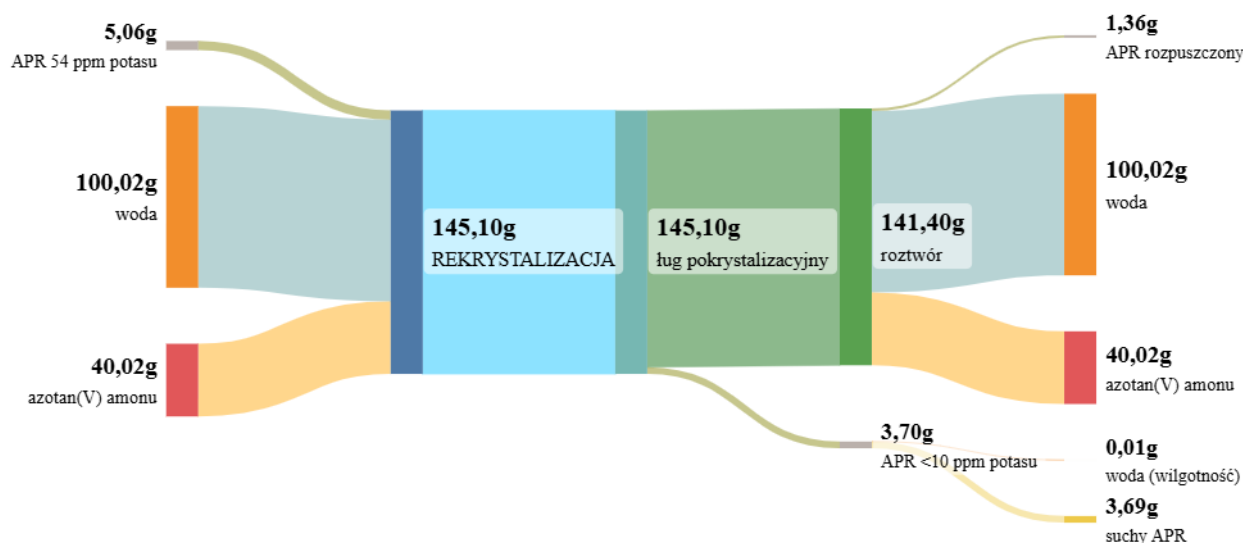
Tabela 49. Końcowa zawartość potasu w renianie(VII) amonu w funkcji zmiany warunków hydrodynamicznych procesu (temperatura nasycenia roztworu APR 15°C, początkowa ilość potasu w APR 54 ppm).

| obroty mieszadła [obr./min] | zawartość potasu [ppm] | SD [ppm] | szybkość chłodzenia [°C/min] | zawartość potasu [ppm] | SD [ppm] |
|-----------------------------|------------------------|----------|------------------------------|------------------------|----------|
| 100 | 5,2 | 3,15 | 0,25 | 5,2 | 1,89 |
| 200 | 6,6 | 2,62 | 0,50 | 6,6 | 0,56 |
| 300 | 7,5 | 1,45 | 0,75 | 7,5 | 1,11 |
| 400 | 8,5 | 0,98 | 1,00 | 8,5 | 0,89 |

Przeprowadzone badania wpływu szybkości chłodzenia oraz prędkości obrotów mieszadła, wskazują na duży wpływ na morfologię kryształów renianu(VII) amonu. Aby zachować pełną kontrolę procesu rekrystalizacji renianu(VII) amonu, oprócz odpowiedniego składu roztworu należy w pełni monitorować warunki hydrodynamiczne procesu. Warunki hydrodynamiczne odnoszą się do ruchu płynów i transportu masy oraz ciepła w układzie [131,141]. W kontekście krystalizacji, prędkość obrotów mieszadła wpływa na mieszanie roztworu, co z kolei przekłada się na transport masy i ciepła, a tym samym na proces krystalizacji [131]. Prędkość chłodzenia również wpływa na transport ciepła, co jest kluczowe dla formowania się kryształów [131]. Dodatkowo wysoka czystość renianu(VII) amonu w zestawieniu z pożądaną morfologią kryształów, zwiększa zastosowanie handlowego produktu renu w przemyśle.

8. ZAŁOŻENIA DO WDROŻENIA

Chcąc wykorzystać wyniki doświadczeń z aparatów o małej objętości do projektowania przemysłowego należałoby zachować podobieństwo geometryczne aparatów, prowadząc proces w tych samych warunkach hydraulicznych [131]. Gwarantuje to zachowanie: niezmiennych warunków mieszania, rozkładu naprężeń ścinających, takiego samego poziomu dyssypacji energii oraz przesylenia roztworu i jego dystrybucję w aparacie [131]. Dla procesu jednostopniowej rekrytalizacji renianu(VII) amonu, prowadzonej reaktorze pracującym w sposób okresowy, wykonano analizę kosztów w aspekcie zużycia odczynników oraz nakładów energetycznych. Jako przykład obliczeniowy wybrano układ do rekrytalizacji, z którego uzyskano produkt o zawartości potasu <10 ppm. Zgodnie z wykresem Sankeya (**rysunek 58**), przedstawiającym strumienie w procesie rekrytalizacji przy założeniu braku strat procesu, podczas jednego cyklu rekrytalizacji z 5,06 g renianu(VII) amonu o początkowej zawartości potasu 54 ppm, można otrzymać 3,69 g produktu o zawartości zanieczyszczenia poniżej 10 ppm. To przekłada się na wydajność procesu na poziomie 76,7%. Według diagramu ilustrującego przepływ strumieni podczas jednej szarży 1,37 g renianu(VII) amonu wprowadzonego do reaktora pozostaje w ługu pokrytalizacyjnym. Proces usuwania potasu należy prowadzić przy dodatku azotanu(V) amonu w ilości 40,02 g, co przekłada się na dodatek 0,5 mola jonu NH_4^+ , wprowadzonego z azotanem amonu. Zmiana równowagi w układzie powoduje wzrost rozpuszczalności tworzącego się w układzie trudnorozpuszczalnego renianu(VII) potasu oraz spadek rozpuszczalności renianu(VII) amonu. Jak można zauważyć na **rysunku 58**, strumienie przedstawiające masę renianu(VII) amonu w układzie w porównaniu do strumieni wody i azotanu(V) amonu są znikome. Co więcej przeprowadzone badania jednostopniowej rekrytalizacji nie obejmują zagospodarowania strumieni poprocesowych. Zgodnie w przeprowadzonych pomiarach wzajemnej rozpuszczalności można stwierdzić, że wprowadzony azotan(V) amonu nie ulega współkrytalizacji, pozostając w ługu pokrytalizacyjnym. Wskazuje to na możliwość rozszerzenia obszaru badań w zakresie odzysku renu i potasu z ługu pokrytalizacyjnego w celu ponownego wykorzystania azotanu(V) amonu w kolejnych cyklach rekrytalizacji. Tym samym możliwe jest obniżenie kosztów związanych wykorzystaniem odczynników, zwiększając opłacalność procesu.



Rysunek 58. Wykres Sankeya rekrystalizacji renianu(VII) amonu z dodatkiem azotanu(V) amonu.

Dla wyżej przytoczonej próby rekrystalizacji, przeprowadzonej w warunkach laboratoryjnych, zgodnie ze stanem faktycznym w **tabeli 50** przedstawiono zużycie poszczególnych materiałów jak również koszt ich zakupu uwzględniając cenę przy zakupie hurtowym, kompletując dane na dzień 05.05.2025r. Podczas pojedynczej próby rekrystalizacji w procesie należy wykorzystać wodę dejonizowaną, której koszt zakupu 1 dm³ wynosi 0,7 zł [156]. Dodatkowo niezbędnym dodatkiem jest azotan(V) amonu, który można zakupić w hurtowej cenie rynkowej 9 zł za 1 kg [157]. Ostatnim z materiałów jest izopropanol, wykorzystywany do płukania osadu po rozdziale faz, który można kupić w cenie 10 zł za 1 dm³ [158]. W aspekcie nakładów energetycznych proces rekrystalizacji wymaga wykorzystania urządzeń termostatujących, pomp próżniowych jak również urządzeń do suszenia produktu krystalicznego. Zgodnie z danymi producenta, praca termostatu grzewczo/chłodzącego, wykorzystanego w badaniach do grzania układu wynosi 2 kW [159]. Zatem zgodnie z zaprogramowanym profilem temperaturowym (**rysunek 22**), czas jaki jest potrzebny na ogrzanie układu od temperatury 20°C do 60°C w celu rozpuszczenia soli, wynosi 2,67 godziny (160 minut). Następnie, podczas krystalizacji moc urządzenia wykorzystana na ochłodzenie układu ponownie do temperatury 20°C w czasie 1,33 godziny (80 minut), wynosi 0,2 kW [159]. Ostatnim etapem jest stabilizacja układu w czasie 1 godziny co wiąże się wykorzystaniem mocy przez termostat na poziomie 0,2 kW [159]. Do pozostałych urządzeń użytych w badaniach należą: mieszadło mechaniczne o mocy 0,085 kW pracujące w czasie całego trwania procesu (5h) [160], suszarka laboratoryjna o mocy 2,1 kW (sumaryczny czas

suszenia 22 h) [161] oraz pompa próżniowa o mocy 0,15 kW (czas filtracji i płukania na sączku 0,083 h – 5 minut) [162]. Zgodnie z obliczeniami w **tabeli 50** przedstawiono nakłady energetyczne poszczególnych urządzeń uwzględniając ich moc podczas pracy, czas pracy oraz koszt związany z nakładami energetycznymi. Jako stawkę 1 kWh przyjęto wartość 1,11 zł [163].

Tabela 50. Kalkulacja kosztów jednostopniowej rekrytalizacji renianu(VII) amonu z dodatkiem azotan(V) amonu dla próby laboratoryjnej, w której uzyskano 3,69 g oczyszczonego APR.

| parametr | wartość | zużycie | koszt |
|--|---------------------------|----------------------|----------|
| koszty związane z wykorzystaniem odczynników | | | |
| woda dejonizowana | 0,7 zł / 1dm ³ | 0,1 dm ³ | 0,07 zł |
| azotan(V) amonu | 9 zł / 1 kg | 0,04 kg | 0,36 zł |
| izopropanol | 10 zł / 1 dm ³ | 0,05 dm ³ | 5 zł |
| koszty związane z nakładami energetycznymi | | | |
| rozpuszczanie (grzanie) | 2 kW | 2,67 h | 5,93 zł |
| krystalizacja (chłodzenie) | 0,2 kW | 1,33 h | 0,30 zł |
| stabilizacja układu (chłodzenie) | 0,2 kW | 1 h | 0,22 zł |
| suszenie produktu | 2,1 kW | 22 h | 51,28 zł |
| mieszanie roztworu | 0,085 kW | 5 h | 0,47 zł |
| filtracja próżniowa | 0,15 kW | 0,083 h | 0,014 zł |
| SUMA KOSZTÓW | | | 64 zł |

Z **tabeli 50** wynika, że koszty związane z nakładami energetycznymi zużytych na operację jednostkowa jaką jest suszenie osadu po procesie, stanowią ponad 80% całych kosztów. Prowadząc modyfikacje związane z etapem suszenia można znacznie poprawić opłacalność zaproponowanej technologii. Ze względu na brak danych związanych z cenami zanieczyszczonego renianu(VII) amonu ciężko precyzyjnie oszacować opłacalność zaproponowanej metody oczyszczania. Prowadząc dalsze modyfikacje związane z możliwością ponownego zagospodarowania ługu pokrytalizacyjnego w kolejnych cyklach oczyszczania jak również optymalizując proces suszenia można zminimalizować koszty procesu. Co więcej cały proces jest uzależniony od cen i zapotrzebowania na renian(VII) amonu jak i ren metaliczny. Należy podkreślić, że zaproponowana i opisana w pracy metoda stanowi skuteczne i nowatorskie rozwiązanie w eliminacji potasu z renianu(VII) amonu w świetle realizowanych procesów, takich jak: wymiana jonowa, elektrodializa membranowa oraz wielostopniowa rekrytalizacja. Metoda jednostopniowej rekrytalizacji renianu(VII)

amonu z dodatkiem azotanu(V) amonu jest innowacyjnym rozwiązaniem, które znacząco poprawia czystość i wydajność produkcji soli renianu(VII) amonu jednak jedynie w aspekcie trudnego do eliminacji potasu. Tematyka doktoratu wdrożeniowego jest ściśle powiązana z przedmiotem działalności Instytutu Metali Nieżelaznych należącego do Sieci Badawczej Łukasiewicz, którym jest otrzymywanie oraz produkcja renu jak również renianów(VII) matali, stosowanych w przemyśle katalitycznym oraz zbrojeniowym. Dużym wkładem w rozwój technologii renowych było opracowanie przez Instytut technologii produkcji renianu(VII) amonu z kwasów płuczkowych. Opracowana technologia została wdrożona i obecnie jest realizowana w firmie KGHM Metraco S.A [164]. Wszystkie modyfikacje oraz badania są prowadzone we ścisłej współpracy pomiędzy obiema firmami. Co więcej, Łukasiewicz - IMN realizuje projekty krajowe i międzynarodowe o tematyce renowej, w których wykorzystuje między innymi krystalizację do otrzymywania czystych związków renu. W swoim portfolio Instytut posiada wiele publikacji o tematyce otrzymywania związków renu jak również kilka przydzielonych aktywnych patentów [89,96,105,164–166]. Dodatkowo Instytut współpracuje z firmą INNOVATOR, zajmującą się odzyskiem renu z superstopów oraz produkującą dwa handlowe produkty renu – renian(VII) amonu oraz kwas renowy(VII). Opracowana metoda jednostopniowej rekrystalizacji z dodatkiem soli amonowych stanowi potencjalne rozwiązanie dla przemysłu w zakresie produkcji renianu(VII) amonu o normowanej zawartości potasu. Dzięki realizacji projektu i zastosowaniu jego rezultatów w przemyśle, możliwe będzie stworzenie warunków sprzyjających zwiększeniu konkurencyjności polskiej gospodarki. Kluczowym elementem tego procesu będzie wykorzystanie wartości dodanej, wynikającej z bliskiej współpracy między polską nauką a przemysłem.

9. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

W niniejszej rozprawie doktorskiej, dotyczącej rekrytalizacji renianu(VII) amonu w celu poprawy właściwości końcowych produktu, przedstawiono opracowaną metodę jednostopniowej rekrytalizacji, stosowaną do eliminacji potasu. Z uwagi na duże znaczenie renu dla gospodarki, poprzez wykorzystanie tego metalu w takich gałęziach przemysłu jak: produkcja superstopów, produkcja katalizatorów, produkcja benzyn wysokooktanowych oraz medycyna, dostępnych jest wiele publikacji dotyczących metod jego odzysku oraz produkcji. Ciągłe rozwijająca się gospodarka skłania do poszukiwań nowych metod przetwórstwa renu.

Przedstawione w części teoretycznej rozprawy technologie odzysku ze źródeł pierwotnych oraz wtórnych skupiają uwagę głównie na metodach produkcji i oczyszczania handlowego produktu renu – renianu(VII) amonu. Najczęściej stosowaną metodą odzysku renu jest sorpcja z wykorzystaniem żywic jonowymiennych lub innych materiałów sorbujących jak np. węgiel aktywny. Oprócz tego, w przeglądzie literatury wskazano na możliwość stosowania ekstrakcji rozpuszczalnikowej lub metod strąceniowych do odzysku renu z roztworów. Większość opisanych technologii związanych z odzyskiem i produkcją renu, w końcowym etapie procesu, prowadzi do krystalizacji handlowego produktu renu - renianu(VII) amonu. Czystość tego związku jest istotna, ponieważ wpływa na właściwości końcowego produktu (proszku renu), który otrzymywany jest w procesie wysokotemperaturowej redukcji wodorem. Procesy produkcji i oczyszczania renianu(VII) amonu są starannie kontrolowane, aby zapewnić minimalną zawartość zanieczyszczeń. Jako techniki stosowane w oczyszczaniu renianu(VII) amonu wskazano: elektrodializę membranową, wymianę jonową oraz kilkustopniową rekrytalizację. W przeglądzie literatury dokonano porównania stosowanych metod oczyszczania z uwzględnieniem wad i zalet każdej z metod. Na podstawie przeprowadzonego przeglądu literaturowego postanowiono opracować nową metodę jednostopniowej rekrytalizacji z udziałem soli amonowych w celi przesunięcia równowagi fazowej i otrzymania produktu o normowanej zawartości potasu.

W części badawczej pracy opisano przygotowaną aparaturę badawczą oraz metodologię prowadzenia badań. W badaniach wykorzystano termostat grzewczo/chłodzący umożliwiający kontrolowanie temperatury procesu z wysoką precyzją, jak również programowanie różnych profili grzania i chłodzenia układu. Zatem jako metodologię badań zaproponowano rozpuszczenie syntetycznie zanieczyszczonego potasem renianu(VII) amonu w roztworze z dodatkiem soli amonowej w temperaturze 60°C, a następnie krystalizację przez ochłodzenie układu do temperatury równowagowej tj. 20°C.

W pierwszej części badań wykonano precyzyjne pomiary podstawowych parametrów fizykochemicznych dwóch soli renu – renianu(VII) amonu oraz renianu(VII) potasu. Następnie zmierzono rozpuszczalność tych soli oraz gęstość nasyconych roztworów w zakresie temperatury od 10°C do 60°C. Badania wykazały, że renian(VII) potasu jest solą trudno rozpuszczalną w wodzie, z maksymalną rozpuszczalnością wynoszącą 4,6 g na 100 g wody w temperaturze 60°C, podczas gdy rozpuszczalność renianu(VII) amonu w tej samej temperaturze wynosi 20,7 g na 100 g wody. Zmiana rozpuszczalności soli APR w funkcji temperatury wskazuje na możliwość produkcji tego związku za pomocą krystalizacji przez chłodzenie, podczas gdy mała zmiana rozpuszczalności renianu(VII) potasu stanowi wyzwanie w eliminacji potasu z soli renowej. Na podstawie analizy danych skorelowano punkty związane z pomiarami rozpuszczalności oraz gęstości, wyznaczając równania opisujące zmianę tych parametrów w funkcji temperatury. Wyznaczona i w pełni opisana charakterystyka nasyconych roztworów dwóch soli renu stanowi dużą wartość dodaną w obecnie dostępnych nielicznych danych literaturowych. W dalszej części pracy opisano przeprowadzone wstępne próby rekrytalizacji z dodatkiem sześciu wybranych soli amonowych: azotanu(V) amonu, chlorku amonu, siarczanu(VI) amonu, węglanu amonu, octanu amonu i tiosiarczanu amonu. Wstępne próby pozwoliły na wytypowanie trzech z nich (azotan(V) amonu, chlorek amonu, siarczan(VI) amonu) do dalszych badań, ze względu na największą efektywność usuwania potasu oraz wydajność procesu krystalizacji. Podczas wstępnych prób rekrytalizacji zaobserwowano współkrystalizację dwóch soli w układzie, co jest negatywnym zjawiskiem w procesie oczyszczania przez rekrytalizację. Dlatego podjęto próby pomiaru wzajemnej rozpuszczalności w układach zawierających jedną z trzech wybranych soli amonowych oraz renian(VII) amonu w temperaturze 20°C. Największą rozpuszczalność renianu(VII) amonu uzyskano w nasyconym roztworze zawierającym azotan(V) amonu, otrzymując mieszaninę o składzie: 1,12% m/m NH_4ReO_4 oraz 59,57% m/m NH_4NO_3 . Z kolei rozpuszczalność renianu(VII) amonu jest najniższa w układzie zawierającym siarczan(VI) amonu (0,11% m/m NH_4ReO_4 oraz 36,52% m/m $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$). Wyznaczając maksymalne rozpuszczalności dwóch soli w każdym z badanych układów, na podstawie przeprowadzonych pomiarów przygotowano wykresy fazowe, które stanowią pomocne narzędzie w procesie krystalizacji z układów wieloskładnikowych. Na ich podstawie przeprowadzono właściwe próby rekrytalizacji, które potwierdziły, że dodatek wspólnego jonu amonowego, wprowadzonego z wybranymi solami amonowymi, wpływa na równowagę w układzie. Dodatek soli amonowej zawierającej wspólny jon NH_4^+ z renianem(VII) amonu powoduje efekt solny, który zwiększa rozpuszczalność soli trudno rozpuszczalnej, w tym przypadku renianu(VII) potasu. Dzieje się tak, ponieważ

obecność dodatkowych jonów zmniejsza współczynniki aktywności jonów soli trudno rozpuszczalnej, co prowadzi do wzrostu jej stężeniowego iloczynu rozpuszczalności. Tym samym w wyniku rekrytalizacji potas zawarty w soli NH_4ReO_4 ulega retencji w ługu pokrytalizacyjnym zmniejszając końcową zawartość potasu w wykrytalizowanym produkcie. Co więcej, dodatek soli amonowej przesuwą równowagę w układzie w kierunku krytalizacji renianu(VII) amonu, zmniejszając jego rozpuszczalność oraz wpływając na poprawę wydajności procesu rekrytalizacji. Aby zmniejszyć zawartość potasu w renianie(VII) amonu z poziomu 54 ppm poniżej normowanej granicy 10 ppm, proces rekrytalizacji należy prowadzić z dodatkiem azotanu(V) amonu w ilości odpowiadającej 0,5 mola jonu amonowego, równocześnie osiągając wydajność procesu na poziomie 73,0%. Jednakże wydajność procesu rekrytalizacji spośród trzech wytypowanych soli amonowych jest największa dla prób z dodatkiem siarczanu(VI) amonu i wynosi 94,5%, co jest zgodne z pomiarami wzajemnej rozpuszczalności. Najniższa rozpuszczalność w układzie zawierającym siarczan(VI) amonu warunkuje najwyższą wydajność procesu rekrytalizacji. Ze względu na wymogi czystości oraz jakości stawiane produktowi jakim jest renian(VII) amonu, jako skuteczną metodę jednostopniowej rekrytalizacji zaproponowano rekrytalizację z dodatkiem azotanu(V) amonu. Dla wytypowanej soli amonowej przeprowadzono próby pomiaru wpływu prędkości mieszania i chłodzenia układu na morfologię kryształów renianu(VII) amonu. Nie stwierdzono wpływ warunków hydrodynamicznych na czystość otrzymanego produktu.

Zaproponowana i opisana w rozprawie doktorskiej jednostopniowa rekrytalizacja renianu(VII) amonu z dodatkiem soli amonowych jest nowatorskim rozwiązaniem, które przynosi liczne korzyści dla przemysłu. Przede wszystkim, metoda ta jest bardziej efektywna niż tradycyjne wieloetapowe procesy, ponieważ pozwala na skuteczne usunięcie zanieczyszczeń, takich jak potas, w jednym etapie. Dzięki temu zmniejsza się zużycie energii i materiałów, co prowadzi do obniżenia kosztów produkcji. Dodatkowo, jednostopniowa rekrytalizacja pozwala na uzyskanie renianu(VII) amonu o wyższej czystości, co jest kluczowe dla jego zastosowań w przemyśle chemicznym i metalurgicznym. W porównaniu do dostępnych technologii oczyszczania soli APR od potasu, jednostopniowa rekrytalizacja oferuje bardziej zintegrowane i ekonomiczne podejście, które może być szczególnie korzystne dla przemysłu.

10. DOROBEK NAUKOWY

Publikacje związane z tematyką rozprawy doktorskiej

1. Orda S., Drzazga M., Ciszewski M., Leszczyńska-Sejda K., Kopyto D., Lemanowicz M., Kocur A.; „Mutual solubility of ammonium perrhenate in solutions containing ammonium salts”; Scientific Report; 15, 3531 (2025); DOI: 10.1038/s41598-024-83746-0; punktacja MEiN 140 pkt; IF 3,8, **cytowań: 0**
2. Orda S., Drzazga M., Leszczyńska-Sejda K., Ciszewski M., Kocur A., Branecka P., Słaboń M., Lemanowicz M.; „Investigations of the Density and Solubility of Ammonium Perrhenate and Potassium Perrhenate Aqueous Solutions”; Materials; 16(15), 5481, (2023); DOI: 10.3390/ma16155481; punktacja MEiN 140 pkt; IF 3,1, **cytowań: 4**

Pozostałe publikacje naukowe

1. Drzazga M., Kasierot S., Maj I., Orda S., Radoń A., Ciszewski M.; „Two-stage leaching of germanium from copper cake under subsequent non-oxidizing and oxidizing conditions”; Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy; 60 (3); (2025); DOI: 10.2298/JMMB241204005D; IF 0,9; **cytowań: 0**
2. Ciszewski M., Drzazga M., Chmielarz A., Orda S., Leszczyńska-Sejda K., Hawełek Ł.; „Lead recovery from leaching residues of zinc industry using aliphatic amine”; Journal of Material Cycles and Waste Management; (2025); DOI: 10.1007/s10163-025-02168-w; IF 2,7; **cytowań 0**
3. Kowalik P., Kopyto D., Benke G., Ciszewski M., Grzybek A., Malarz J., Pianowska K., Goc K., Orda S., Babilas D., Leszczyńska-Sejda K.; „Application of Electrodialysis to Production of High-Purity Perrhenic Acid”; Separations; 11(9), 253, (2024); DOI: 10.3390/separations11090253; IF 2,5; **cytowań: 0**
4. Leszczyńska-Sejda K., Malarz J., Ciszewski M., Kopyto D., Goc K., Grzybek A., Kowalik P., Orda S., Pianowska K., Turczyńska A., Benke G.; „Hydrometallurgical Technology for Producing Rhenium(VII) and Cobalt(II) from Waste”; Crystals; 14(9), 783, (2024); DOI: 10.3390/cryst14090783; IF 2,4; **cytowań 0**
5. Kopyto D., Ciszewski M., Orda S., Leszczyńska-Sejda K., Malarz J., Kowalik P., Pianowska K., Goc K., Benke G., Grzybek A., Babilas D., Dydo P.; „A Comparison of Production Methods of High-Purity Perrhenic Acid from Secondary Resources”;

- Separations; 11(8), 225, (2024); DOI: 10.3390/separations11080225; IF 2,5; **cytowań 0**
6. Leszczyńska-Sejda K., Palmowski A., Ochmański M., Benke G., Grzybek A., Orda S., Goc K., Malarz J., Kopyto D.; „Recycling of Rhenium from Superalloys and Manganese from Spent Batteries to Produce Manganese(II) Perrhenate Dihydrate”; Recycling; 9(3), 36, (2024); DOI: 10.3390/recycling9030036; IF 4,6; **cytowań 1**
 7. Leszczyńska-Sejda K., Ochmański M., Palmowski A., Benke G., Grzybek A., Orda S., Goc K., Malarz J., Kopyto D.; „Hydrometallurgical Method of Producing Lithium Perrhenate from Solutions Obtained during the Processing of Li-Ion Battery Scrap”; Batteries; 10(5), 151, (2024); DOI: 10.3390/batteries10050151; IF 4,6; **cytowań 0**
 8. Drzazga M., Ciszewski M., Kozłowicz S., Maj I., Kasierot S., Orda S., Radoń A.; „Coppercobalt cake as a potential source of germanium”; Journal of Physics: Conference Series 2024, 10th International Conference on Lead and Zinc Processing, PbZn (2023), Changsha, ISSN 17426588; DOI: 10.1088/1742-6596/2738/1/012021; IF 3,8; **cytowań 0**
 9. Drzazga M., Ciszewski M., Kozłowicz S., Orda S., Banysch B.; „Analiza możliwości odzysku germanu z polskich źródeł z zastosowaniem metod hydrometalurgicznych”; Wydawnictwo Naukowe TYGIEL sp. z o.o.; Lublin (2023); ISBN 978-83-67881-16-6
 10. Niedbała J., Popczyk M., Hawełek Ł., Orda S., Okał H., Gabor J., Stach S., Swinarew A. S.; “Production of Electrolytic Composite Powder by Nickel Plating of Shredded Polyurethane Foam”; Materials; 15(11), 3895, (2022); DOI: 10.3390/ma15113895; IF 3,1, **cytowań: 0**
 11. Ciszewski M., Drzazga M., Kowalik P., Orda S., Hawełek Ł.; “Lead Electrodeposition from Aliphatic Polyamines solutions”; SN Applied Sciences; 4(4), 130, (2022); DOI: 10.1007/s42452-022-05020-0; IF 2,8, **cytowań: 3**
 12. Małysiak A., Orda S., Drzazga M.; „Influence of Supersaturation, Temperature and Rotational Speed on Induction Time of Calcium Sulfate Crystallization”; Crystals; 11(10), 1236, (2021); DOI: 10.3390/cryst11101236; IF 2,4, **cytowań: 8**
 13. Ciszewski M., Orda S., Drzazga M., Kowalik P., Hawełek Ł., Malec W., Leszczyńska-Sejda K.; „Lead Electrodeposition from Triethylenetetramine Solution Containing Inhibitors”; Metals; 11(8), 1330, (2021); DOI: 10.3390/met11081330; IF 2,6, **cytowań: 1**

Osiągnięcia w zakresie praw własności przemysłowej związane z rozprawą doktorską

1. Orda S., Drzazga M., Benke G., Ciszewski M., Leszczyńska-Sejda K., Kopyto D., Lemanowicz M., Kocur A.; „Sposób usuwania jonów potasu z renianu(VII) amonu”; data zgłoszenia 30.12.2024, data przyjęcia 10.01.2025, numer zgłoszenia: P.450928

Pozostałe osiągnięcia w zakresie własności przemysłowej

1. Leszczyńska-Sejda K., Benke G., Kopyto D., Orda S., Mulawa L., Ciszewski M., Grzybek A., Franczyk E., Próchniak W.; „Sposób odzysku Ni z zużytych katalizatorów niklowych w postaci roztworu azotanu(V) niklu(II) o wysokim stężeniu Ni”; data zgłoszenia 09.01.2025, data przyjęcia 16.01.2025, numer zgłoszenia: P.450968
2. Leszczyńska-Sejda K., Kopyto D., Grzybek A., Orda S., Ciszewski M., Burian W., Karpiński M., Hawełek Ł., Kolano-Burian A.; „Sposób wytwarzania jednorodnych mieszanin soli renu(VII)”; data zgłoszenia 29.11.2024, data przyjęcia 05.12.2024, numer zgłoszenia: P.450469
3. Leszczyńska-Sejda K., Mulawa L., Benke G., Kowalik P., Kopyto D., Grzybek A., Goc K., Malarz J., Ciszewski M., Pianowska K., Orda S., Dydo P.; „Sposób otrzymywania kwasu renowego(VII) wysokiej czystości z wykorzystaniem procesu elektrodializy i membran bipolarnych”, data zgłoszenia 24.06.2024, data przyjęcia 03.07.2024, numer zgłoszenia: P.449117
4. Leszczyńska-Sejda K., Palmowski A., Benke G., Ochmański M., Kopyto D., Grzybek A., Goc K., Ciszewski M., Orda S.; „Sposób otrzymywania renianu(VII) ołowiu(II) z wykorzystaniem materiałów odpadowych”, data zgłoszenia 21.06.2024, data przyjęcia 28.06.2024, numer zgłoszenia: P.449057
5. Leszczyńska-Sejda K., Malarz J., Goc K., Orda S., Palmowski A., Benke G., Ochmański M., Kopyto D., Grzybek A.; „Sposób otrzymywania renianu(VII) manganu(II) z roztworów pochodzących z ługowania masy czarnej z baterii Li-ion”; data zgłoszenia 22.03.2024, data przyjęcia 28.03.2024; numer zgłoszenia: P.448145
6. Leszczyńska-Sejda K., Sztandera J., Benke G., Ochmański M., Kopyto D., Ciszewski M., Orda S.; „Sposób wytwarzania wysokiej czystości bezwodnego renianu(VII) niklu z półproduktów pochodzących z przemysłu miedziowego”; data zgłoszenia 20.03.2023, numer zgłoszenia: P.444211, data przyznania patentu 23.10.2024
7. Chmielarz A., Ciszewski M., Kurylak W., Leszczyńska-Sejda K., Mikołajczak W., Orda S., Mulawa L., Szolomicki Z., Banysch B.; Sposób odzysku ołowiu z odpadu stałego super gorącego kwaśnego ługowania pozostałości z ługowania prażonki cynkowej” data zgłoszenia 08.12.2022, data przyjęcia 13.12.2022; numer zgłoszenia: P.443141, data przyznania patentu 04.12.2024
8. Kowalik P., Leszczyńska-Sejda K., Sztandera J., Kopyto D., Ciszewski M., Orda S., Masłowska-Lipowicz I., Wyrębska Ł., Ławińska K., Słubik A.; „Sposób wytwarzania wysokiej czystości miedzi elektrolitycznej”; data zgłoszenia 25.08.2022, data przyjęcia 30.08.2022; numer zgłoszenia P.442164

Udział w pracach zleconych z przemysłu i projektach tematycznie związanych z rozprawą doktorską

1. Program Operacyjny Inteligentny Rozwój, konkurs 1/4.1.4/2020 - Projekty Aplikacyjne, NanoRen, Innowacyjna technologia wytwarzania nanokomponentów Re z odpadów pochodzących z recyklingu, nr POIR.04.01.04-00- 0008/2 – wykonawca prac badawczych w projekcie, współautor sprawozdań z poszczególnych etapów:
 - a. Etap 4 projektu, zadanie pt.: „Badania otrzymywania wybranych nanoproszków Re z innymi metalami”, numer sprawozdania: 8257/II/G/23
 - b. Etap 5 projektu, zadanie pt.: „Opracowanie schematów technologicznych wraz z doбором urządzeń niezbędnych do budowy instalacji pilotażowej otrzymywania nanokomponentów renowych”, numer sprawozdania: 847/G/23
 - c. Etap 8 projektu, zadanie pt.: „Weryfikacja uzyskanych wyników badań z zastosowaniem instalacji pilotażowej, Opracowanie docelowego schematu technologii otrzymywania nowych nanokomponentów renu z odpadów pochodzących z recyklingu”; numer sprawozdania: 8479/G/23
2. Projekt Innowacyjny Recykling, InRen, Intensyfikacja odzysku renu i innych metali z odpadów złomów superstopów, nr POIR.01.02.00-00-0075/17 – wykonawca prac badawczych w projekcie
3. SMALL GRANT SCHEME - RenMet, Innovative hydrometallurgical technologies for the production of rhenium compounds from recycled waste materials for catalysis, electromobility, aviation and defense industry, nr NOR/SGS/Ren Met/00 49/2020 – wykonawca prac w projekcie oraz współautor sprawozdania z etapu
 - a. Etap 2 projektu, zadanie pt.: „Badania otrzymywania kwasu renowego(VII) i innych związków Re z zastosowaniem elektrodializy”, numer sprawozdania: 8357/II/G/23
4. Ekspertyza porównawcza jonitów stosowanych do odzysku renu ze ścieku przemysłowego kwaśnego powstającego przy produkcji miedzi, KGHM Metraco S.A., 2021-2022, rola: wykonawca badań w I i II etapie pracy, numery sprawozdań: etap I: 8219/I/22; etap II: 8219/II/G/22

Wystąpienia konferencyjne związane z tematyką rozprawy doktorskiej

1. 208 Kwartalna Konferencja Naukowo-Techniczna SITMN z okazji Jubileuszu 45-lecia Huty Miedzi „Cedynia”; Karpacz, 23-25 października 2024, prezentacja posteru autorstwa: Orda S., Drzazga M., Leszczyńska – Sejda K., Kopyto D., Benke G., Lemanowicz M., pt.: „Morfologia i czystość renianu(VII) amonu po procesie rekrytalizacji”
2. Konferencja międzynarodowa „2nd World Congress on Materials Science and Engineering”; Londyn, 20-21 maj 2024; referat ustny autorstwa: Orda S., Drzazga M., Leszczyńska-Sejda K., Kopyto D., Benke G., Lemanowicz M., pt.: „Purification of ammonium perrenate by recrystallization from ammonium salts solutions”
3. XVI Interdyscyplinarna Konferencja Naukowa TYGIEL 2024 „Interdyscyplinarność kluczem do rozwoju”; Lublin, 21-24 marzec 2024; referat ustny autorstwa: Orda S., Drzazga M., Leszczyńska – Sejda K., Kopyto D., Benke G., Lemanowicz M., pt.: „Oczyszczanie nadrenianu amonu przez rekrytalizację z roztworów zawierających sole amonowe”
4. International Symposium of Industrial Crystallization; Glasgow, 5-8 wrzesień 2023; prezentacja posteru autorstwa: Orda S., Drzazga M., Leszczyńska-Sejda K., Kocur A., Lemanowicz M., pt.: „Recrystallization of ammonium perrenate from multicomponent systems”
5. XV Interdyscyplinarna Konferencja Naukowa TYGIEL 2023 „Interdyscyplinarność kluczem do rozwoju”; Lublin 23-26 marzec 2023; referat ustny autorstwa: Orda S., Leszczyńska-Sejda K., Ciszewski M., Benke G., Kopyto D., Drzazga M., Kowalik P., pt.: „Analiza wpływu soli amonowych na krystalizację renianu(VII) amonu”
6. Kierunki Rozwoju i Reindustrialnych Przemian Polskiej Gospodarki „Nowe materiały i technologie przetwórstwa metali nieżelaznych”; Kraków, 17-19 kwiecień 2023, prezentacja posteru autorstwa: Orda S., Drzazga M., Benke G., Kowalik P., Kopyto D., Ciszewski M., Leszczyńska-Sejda K., pt.: „Krystalizacja renianu(VII) amonu w układach zawierających sole amonowe”

Pozostałe wystąpienia konferencyjne

1. Konferencja Krajowa - Gospodarka Obiegu Zamkniętego; Kraków, 20-21 maj 2024; główny autor posteru autorstwa: Orda S., Leszczyńska-Sejda K., Kopyto D., Palmowski A., Ochmański M., pt.: „Grawimetryczna metoda pomiaru rozpuszczalności renianu(VII) manganu(II)”
2. Międzynarodową Konferencja "Kierunki i problemy rozwoju przemysłu metali nieżelaznych"; Wrocław, 22-24 listopad 2023; współautor referatu autorstwa: Kopyto D., Malarz J., Goc K., Kowalik P., Ciszewski M., Drzazga M., Orda S., Benke G., Grzybek A., Chmielarz A., Gorewoda T., Kaleta K., Grabowski T., Pająk F., Skoczylas A., Gabryel K., Leszczyńska-Sejda K.; pt.: „Innowacyjna technologia wytwarzania nowych komponentów renu z odpadów pochodzących z recyklingu”
3. 207 Kwartalna Konferencja Naukowo-Techniczna; Karpacz, 27-29 wrzesień 2023; współautor posterów:
 - a. Kowalik P., Kopyto D., Malarz J., Goc K., Ciszewski M., Drzazga M., Orda S., Benke G., Chmielarz A., Kaleta K., Grabowski T., Pająk F., Skoczylas A., Gabryel K., Leszczyńska-Sejda K.; pt.: „Badania elektrowydzielania proszków stopowych Ni-Re, Co-Re i Ni-Co-Re z roztworów odpadowych”
 - b. Kowalik P., Mulawa L., Ochmański M., Benke G., Kopyto D., Ciszewski M., Orda S., Pianowska K., Goc K., Palmowski A., Malarz J., Leszczyńska – Sejda; pt.: „Badania otrzymywania związków renu przy wykorzystaniu metody elektrodializy”
 - c. Ciszewski M., Drzazga M., Kleszczyńska – Sejda K., Chmielarz A., Orda S., Kurylak W., Kowalik P., Szołomicki Z., Kopyto D.; pt.: „Recovery of added-value raw materials from copper primary production”
4. 206 Kwartalna Konferencja Naukowo - Techniczna SITMN „Metale lekkie - działalność firm na rzecz rozwoju przemysłu metali nieżelaznych”; Wisła 5-6 czerwiec 2023; współautor posteru autorstwa: Kowalik P., Kopyto d., Malarz J., Goc K., Drzazga M., Orda S., Benke G., Leszczyńska – Sejda K.; pt.: „Badania elektrowydzielania dwuskładnikowych proszków stopowych Ni-Re, Co-Re z roztworów odpadowych”
5. X Kongres Technologii Chemicznej; Wrocław 11-14 maj 2022; główny autor referatu autorstwa: Orda S., Ciszewski M., Chmielarz A., Szołomicki Z.; pt.: „Odzysk ołowiu ze stałych pozostałości przemysłu cynkowego”
6. XIII Interdyscyplinarna Konferencja Naukowa TYGIEL 2021 „Interdyscyplinarność kluczem do rozwoju”; Lublin 25-28 marzec 2023; główny autor posteru autorstwa: Orda S., Ciszewski M., Kowalik P.; pt.: „Elektrowydzielanie ołowiu z roztworów poługowniczych zawierających amineę”

11. LITERATURA

1. Lunk, H.-J.; Drobot, D.V.; Hartl, H. Discovery, Properties and Applications of Rhenium and Its Compounds. *ChemTexts* **2021**, *7*, 1–21, doi:10.1007/s40828-020-00123-w.
2. Leszczyńska-Sejda, K.; Benke, G.; Kopyto, D.; Chmielarz, A.; Drzazga, M.; Ciszewski, M.; Kowalik, P.; Goc, K.; Bugla, K.; Grabowski, T.; Domagała, A.; Deryło, J.; Pająk, F.; Skoczylas, A.; Śmieszek, J. Development of Rhenium Technologies in Poland. *Conf. Pap. Proc. Congr. Eur. Metall. Conf. EMCGDMB 2021* **2021**, 201–216.
3. Hans - Georg, N. Rhenium. In *Handbook of Extractive Metallurgy*; Willey-VCH: Canady, 1997; Vol. Volume III, pp. 1491–1501 ISBN 3-527-28792-2.
4. Shen, L.; Tesfaye, F.; Li, X.; Lindberg, D.; Taskinen, P. Review of Rhenium Extraction and Recycling Technologies from Primary and Secondary Resources. *Miner. Eng.* **2021**, *161*, 106719, doi:10.1016/j.mineng.2020.106719.
5. A. Millensifer, T.; Sinclair, D.; Jonasson, I.; Lipmann, A. Rhenium. In *Critical Metals Handbook*; Gunn, G., Ed.; John Wiley & Sons: Oxford, 2013; pp. 340–360 ISBN 978-1-118-75534-1.
6. *Rhenium: Market Outlook to 2029 Report*; UK, 2019; Vol. 11th ed.; ISBN 978-1-910-92279-88.
7. Strona Internetowa <https://www.ptmin.pl/Minerals.html>, Dostęp 09.05.2025.
8. Singh Gaur, R.P.; Wolfe, T.A.; Braymiller, S.A. Recycling of Rhenium-Containing Wire Scrap. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* **2015**, *50*, 79–85, doi:10.1016/j.ijrmhm.2014.11.003.
9. Taylor, S.R.; Naor, A.; Eliaz, N.; Gileadi, E. The Properties of Rhenium. *AMMTIAC Quarterly* **2010**, *5*, 11–15.
10. Su, H.; Yan, X.; Liu, X.; Ai, Y.; Ma, K.; Li, R.; Zhang, Z.; Sun, Y.; Liu, S. Research on High-Temperature Mechanical Properties and Microstructure of Powder Metallurgical Rhenium. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* **2022**, *106*, 105861, doi:10.1016/j.ijrmhm.2022.105861.
11. Kobayashi, H.; Goto, K.; Hatta, H.; Koyama, M.; Fukuda, H. Tensile Strength of Carbon-Carbon Composites at High Temperature up to 2773K. *Conf. Pap. 17th Int. Conf. Compos. ICCM-17* **2009**.
12. Leddicotte, G.W. *The Radiochemistry of Rhenium*; National Research Council: Washington, 1961; ISBN 978-0-309-21549-0.
13. Kesime, U.; Chrysanthou, A.; Catulli, M. Assessment of Supply Interruption of Rhenium, Recycling, Processing Sources and Technologies. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* **2019**, *82*, 150–158, doi:10.1016/j.ijrmhm.2019.04.006.
14. Klaus J., S.; John H., D.J.; Robert R., S.; Dwight C., B. Rhenium. In *Critical mineral resources of the United States—Economic and environmental geology and prospects for future supply*; Professional Paper; U.S. Geological Survey: Reston, VA, 2017; pp. 546–624 ISBN 978-1-4113-3991-0.
15. Majewski, T.; Leszczyńska-Sejda, K. Investigation of Application Possibilities of Re-Ni Alloy Powder to Tungsten Heavy Alloys Production. *Solid State Phenom.* **2016**, *251*, 14–19, doi:10.4028/www.scientific.net/SSP.251.14.
16. Srivastava, R.R.; Kim, M.; Lee, J.; Jha, M.K.; Kim, B.-S. Resource Recycling of Superalloys and Hydrometallurgical Challenges. *J. Mater. Sci.* **2014**, *49*, 4671–4686, doi:10.1007/s10853-014-8219-y.
17. Konitzer, D.; Duclos, S.; Rockstroh, T. Materials for Sustainable Turbine Engine Development. *MRS Bull.* **2012**, *37*, 383–387, doi:10.1557/mrs.2012.35.
18. Mottura, A.; Reed, R.C. What Is the Role of Rhenium in Single Crystal Superalloys? *MATEC Web Conf.* **2014**, *14*, 01001, doi:10.1051/mateconf/20141401001.

19. Busby, J.T.; Leonard, K.J.; Zinkle, S.J. Radiation-Damage in Molybdenum–Rhenium Alloys for Space Reactor Applications. *J. Nucl. Mater.* **2007**, *366*, 388–406, doi:10.1016/j.jnucmat.2007.03.028.
20. Trefon-Radziejewska, D.; Juszczak, J.; Fleming, A.; Podwórny, J.; Chirtoc, M.; Horny, N.; Wrona, A.; Lis, M.; Mazur, M.; Wojcieszak, D.; Kaczmarek, D.; Bodzenta, J. Thermophysical Properties of Refractory W-50.4%Re and Mo-39.5%Re Thin Alloy Layers Deposited on Silicon and Silica Substrates. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* **2020**, *87*, 105147, doi:10.1016/j.ijrmhm.2019.105147.
21. Tsao, B.H.; Tang, D.; Jacobson, D.L.; Morris, J.F. Fracture-Resistant Ultralloys for Space-Power Applications: Normal-Spectral-Emissivity and Electron-Emission Studies of Tungsten, Rhenium, Hafnium-Carbide Alloys at Elevated Temperatures. *Eng. Fract. Mech.* **1990**, *35*, 1049–1059, doi:10.1016/0013-7944(90)90133-2.
22. A. Baikov; Levchuk, O.M.; Levin, A.M.; Bryukvin, V.A.; Troshkina, I.D. Electrochemical processing of W – Re alloy wastes in alkaline electrolytes under the influence of alternating current. *Tsvetnye Met.* **2016**, *2*, 80–84, doi:10.17580/tsm.2016.06.11.
23. Malarz, J.; Leszczyńska-Sejda, K.; Benke, G.; Goc, K.; Sztandera, J.; Ochamński, M. Heterogeniczne katalizatory renowe. In *Rozwiązania technologiczne XXI wieku – skutki i perspektywy rozwoju*; Wydawnictwo Naukowe TYGIEL sp. z o.o.: Lublin, 2023; Vol. 3, pp. 35–51 ISBN 978-83-67104-75-3.
24. Mol, J.C. Olefin Metathesis over Supported Rhenium Oxide Catalysts. *Catal. Today* **1999**, *51*, 289–299, doi:10.1016/S0920-5861(99)00051-6.
25. Watari, T.; Nansai, K.; Nakajima, K. Review of Critical Metal Dynamics to 2050 for 48 Elements. *Resour. Conserv. Recycl.* **2020**, *155*, 104669, doi:10.1016/j.resconrec.2019.104669.
26. Werner, T.T.; Mudd, G.M.; Jowitt, S.M.; Huston, D. Rhenium Mineral Resources: A Global Assessment. *Resour. Policy* **2023**, *82*, 103441, doi:10.1016/j.resourpol.2023.103441.
27. Reports USGS, Years 2001-2024. Rhenium. U.S, Geological Survey, Mineral Commodity, <https://www.usgs.gov/centers/national-minerals-information-center/rhenium-statistics-and-information>.
28. Publikacje Źródłowe: https://kghm.com/sites/default/files/nadrenian_amonu_apr_specyfikacja_gwarantowana.pdf, Dostęp 07.05.2024.
29. Laatikainen, M.; Virolainen, S.; Paatero, E.; Sainio, T. Recovery of ReO₄⁻ by Weakly Basic Anion Exchangers: Modeling of Sorption Equilibrium and Rate. *Sep. Purif. Technol.* **2015**, *153*, 19–28, doi:10.1016/j.seppur.2015.08.031.
30. Da Silva, T.P.; Figueiredo, M.-O.; De Oliveira, D.; Veiga, J.P.; Batista, M.J. Molybdenite as a Rhenium Carrier: First Results of a Spectroscopic Approach Using Synchrotron Radiation. *J. Miner. Mater. Charact. Eng.* **2013**, *01*, 207–211, doi:10.4236/jmmce.2013.15032.
31. Lan, X.; Liang, S.; Song, Y. Recovery of Rhenium from Molybdenite Calcine by a Resin-in-Pulp Process. *Hydrometallurgy* **2006**, *82*, 133–136, doi:10.1016/j.hydromet.2006.03.007.
32. Zhang, B.; Liu, H.-Z.; Wang, W.; Gao, Z.-G.; Cao, Y.-H. Recovery of Rhenium from Copper Leach Solutions Using Ion Exchange with Weak Base Resins. *Hydrometallurgy* **2017**, *173*, 50–56, doi:10.1016/j.hydromet.2017.08.002.
33. Guro, V.P. Ammonium Perrhenate Purification and Rhenium Recovery from Heat-Resistant Rhenium-Nickel Superalloys. *21st Int. Conf. Metall. Mater.* **2012**, *7*.
34. Cheema, H.A.; Ilyas, S.; Masud, S.; Muhsan, M.A.; Mahmood, I.; Lee, J. Selective Recovery of Rhenium from Molybdenite Flue-Dust Leach Liquor Using Solvent

- Extraction with TBP. *Sep. Purif. Technol.* **2018**, *191*, 116–121, doi:10.1016/j.seppur.2017.09.021.
35. Seo, S.; Choi, W.S.; Yang, T.J.; Kim, M.J.; Tran, T. Recovery of Rhenium and Molybdenum from a Roaster Fume Scrubbing Liquor by Adsorption Using Activated Carbon. *Hydrometallurgy* **2012**, *129–130*, 145–150, doi:10.1016/j.hydromet.2012.06.007.
 36. Vosough, M.; Shahtahmasebi, N.; Behdani, M. Recovery Rhenium from Roasted Dust through Super Para-Magnetic Nano-Particles. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* **2016**, *60*, 125–130, doi:10.1016/j.ijrmhm.2016.07.014.
 37. Barton, I.F.; Rathkopf, C.A.; Barton, M.D. Rhenium in Molybdenite: A Database Approach to Identifying Geochemical Controls on the Distribution of a Critical Element. *Min. Metall. Explor.* **2020**, *37*, 21–37, doi:10.1007/s42461-019-00145-0.
 38. Maltseva, E.E.; Blokhin, A.A.; Murashkin, Yu.V.; Mikhaylenko, M.A. An Increase in Purity of Ammonium Perrhenate Solutions with Respect to Molybdenum(IV) with the Sorption Recovery of Rhenium(VII) from Mo-Containing Solutions. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* **2017**, *58*, 463–469, doi:10.3103/S1067821217050091.
 39. Cobzaru, C.; Inglezakis, V. Ion Exchange. In *Progress in Filtration and Separation*; Elsevier, 2015; pp. 425–498 ISBN 978-0-12-384746-1.
 40. Nebeker, N.; Hiskey, J.B. Recovery of Rhenium from Copper Leach Solution by Ion Exchange. *Hydrometallurgy* **2012**, *125–126*, 64–68, doi:10.1016/j.hydromet.2012.05.008.
 41. Fathi, M.B.; Rezai, B.; Alamdari, E.K.; Alorro, R.D. Studying Effects of Ion Exchange Resin Structure and Functional Groups on Re(VII) Adsorption onto Purolite A170 and Dowex 21K. *J. Min. Environ.* **2018**, *9*, 243–254, doi:10.22044/jme.2017.6166.1433.
 42. Dickson, J.O.; Harsh, J.B.; Lukens, W.W.; Pierce, E.M. Perrhenate Incorporation into Binary Mixed Sodalites: The Role of Anion Size and Implications for Technetium-99 Sequestration. *Chem. Geol.* **2015**, *395*, 138–143, doi:10.1016/j.chemgeo.2014.12.009.
 43. Abramov, A.A.; Dzhigirkhanov, M.S.-A.; Iofa, B.Z.; Volkova, S.V. Hydration and Extraction of Oxyanions. *Radiochemistry* **2002**, *44*, 248–251, doi:10.1023/A:1020306823710.
 44. Marcus, Y. Ionic Radii in Aqueous Solutions. *Chemical Reviews* **1988**, *88*, 1475–1498, doi:10.1021/cr00090a003.
 45. Marcus, Y. Thermodynamics of Solvation of Ions. Part 5.—Gibbs Free Energy of Hydration at 298.15 K. *J Chem Soc Faraday Trans* **1991**, *87*, 2995–2999, doi:10.1039/FT9918702995.
 46. Ma, H.Z.; Lan, X.Z.; Wang, Y.N. Study on the Sorption of Rhenium by Anion Exchange Resin. *Adv. Mater. Res.* **2011**, *201–203*, 1821–1824, doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.201-203.1821.
 47. Strona Internetowa <https://www.exchangeresins.com/products/anion-exchange-resin/201-7-anion-exchange-resin.html>, Dostęp 04.09.2024.
 48. Liu, H.-Z.; Zhang, B.; Jing, X.-J.; Wang, W.; Wang, L.-J. Adsorption and Desorption Properties for Rhenium Using a Kind of Weak-Base Anion Resin. *Rare Met.* **2018**, *37*, 707–715, doi:10.1007/s12598-018-1077-z.
 49. Lutskiy, D.S.; Ignatovich, A.S.; Sulimova, M.A. Determination of the Sorption Characteristics of Ammonium Perrenate Ions on Anion Exchange Resin AV-17-8. *J. Phys. Conf. Ser.* **2019**, *1399*, 055069, doi:10.1088/1742-6596/1399/5/055069.
 50. Strona Internetowa https://novohim.com.ua/en/catalog/industrial-chemicals-and-raw-materials/anionite-grade-av-17-8chs/?srsltid=AfmBOoqebS-OUpRNC-72vLFMAMR0wZYfW_4J32rYDd2kY9Y9_nOuRhKD, Dostęp 05.09.2024.
 51. Zakhar'yan, S.V.; Gedgagov, E.I. Anion-Exchange Separation of Rhenium and Selenium

- in Schemes for Obtaining Ammonium Perrhenate. *Theor. Found. Chem. Eng.* **2012**, *47*, 637–643, doi:10.1134/S0040579513050138.
52. Nazigul, Z.; Adiyar, Z.; Bagzhan, O.; Feruza, B.; Aigerim, K.; Addurassul, Z.; Alma, T.; Alimgazy, S. Production of Rhenium in the Form of Ammonium Perrhenate from Anthropogenic Waste of Copper Production. *ES Mater. Manuf.* **2023**, *23*, 1–9, doi:10.30919/esmm1006.
 53. Gerhardt, N.I.; Palant, A.A.; Dungan, S.R. Extraction of Tungsten (VI), Molybdenum (VI) and Rhenium (VII) by Diisododecylamine. **2000**, *55*, 1–15, doi:10.1016/S0304-386X(99)00068-7.
 54. Sato, T.; Sato, K. Liquid-Liquid Extraction of Rhenium (VII) from Hydrochloric Acid Solutions by Neutral Organophosphorus Compounds and High Molecular Weight Amines. *Hydrometallurgy* **1990**, *25*, 281–291, doi:10.1016/0304-386X(90)90044-3.
 55. Karagiozov, L.; Vasilev, C. Separation of Molybdenum and Rhenium by Extraction with Mixtures of Trioctylamine and Aliquat 336 Followed by Selective Stripping. *Hydrometallurgy* **1979**, *4*, 51–55, doi:10.1016/0304-386X(79)90005-7.
 56. Gerhardt, N.I.; Palant, A.A.; Petrova, V.A.; Tagirov, R.K. Solvent Extraction of Molybdenum (VI), Tungsten (VI) and Rhenium (VII) by Diisododecylamine from Leach Liquors. *Hydrometallurgy* **2001**, *60*, 1–5, doi:10.1016/S0304-386X(00)00123-7.
 57. Zhou T.; Zhong X.; Ma R.; Huang Z.; Qu M.; Zhou Z. The Amide Type Extractant A101 and Its Application to the Separation of Niobium and Tantalum, and Molybdenum and Rhenium. *Hydrometallurgy* **1982**, *8*, 379–388, doi:10.1016/0304-386X(82)90063-9.
 58. Hong, T.; Liu, M.; Ma, J.; Yang, G.; Li, L.; Mumford, K.A.; Stevens, G.W. Selective Recovery of Rhenium from Industrial Leach Solutions by Synergistic Solvent Extraction. *Sep. Purif. Technol.* **2020**, *236*, 116281, doi:10.1016/j.seppur.2019.116281.
 59. Kim, H.S.; Park, J.S.; Seo, S.Y.; Tran, T.; Kim, M.J. Recovery of Rhenium from a Molybdenite Roaster Fume as High Purity Ammonium Perrhenate. *Hydrometallurgy* **2015**, *156*, 158–164, doi:10.1016/j.hydromet.2015.06.008.
 60. Srivastava, R.R.; Lee, J.; Kim, M. Complexation Chemistry in Liquid–Liquid Extraction of Rhenium. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2015**, *90*, 1752–1764, doi:10.1002/jctb.4707.
 61. Keshavarz Alamdari, E.; Darvishi, D.; Haghshenas, D.F.; Yousefi, N.; Sadrnezhaad, S.K. Separation of Re and Mo from Roasting-Dust Leach-Liquor Using Solvent Extraction Technique by TBP. *Sep. Purif. Technol.* **2012**, *86*, 143–148, doi:10.1016/j.seppur.2011.10.038.
 62. Salehi, H.; Tavakoli, H.; Aboutalebi, M.R.; Samim, H.R. Recovery of Molybdenum and Rhenium in Scrub Liquors of Fumes and Dusts from Roasting Molybdenite Concentrates. *Hydrometallurgy* **2019**, *185*, 142–148, doi:10.1016/j.hydromet.2019.02.004.
 63. Xiong, Y.; Xu, J.; Shan, W.; Lou, Z.; Fang, D.; Zang, S.; Han, G. A New Approach for Rhenium(VII) Recovery by Using Modified Brown Algae *Laminaria Japonica* Adsorbent. *Bioresour. Technol.* **2013**, *127*, 464–472, doi:10.1016/j.biortech.2012.09.099.
 64. Hu, H.; Sun, L.; Jiang, B.; Wu, H.; Huang, Q.; Chen, X. Low Concentration Re(VII) Recovery from Acidic Solution by Cu-Biochar Composite Prepared from Bamboo (*Acidosasa Longiligula*) Shoot Shell. *Miner. Eng.* **2018**, *124*, 123–136, doi:10.1016/j.mineng.2018.05.021.
 65. Xiao, P.; Han, D.; Zhai, M.; Xu, L.; Li, H. Comparison with Adsorption of Re (VII) by Two Different γ -Radiation Synthesized Silica-Grafting of Vinylimidazole/4-Vinylpyridine Adsorbents. *J. Hazard. Mater.* **2017**, *324*, 711–723, doi:10.1016/j.jhazmat.2016.11.045.
 66. Lou, Z.; Xing, S.; Xiao, X.; Shan, W.; Xiong, Y.; Fan, Y. Selective Adsorption of Re(VII) by Chitosan Modified with Imidazolium-Based Ionic Liquid. *Hydrometallurgy* **2018**,

- 179, 141–148, doi:10.1016/j.hydromet.2018.05.025.
67. Hong, T.; Zheng, T.; Liu, M.; Mumford, K.A.; Stevens, G.W. Investigation on the Recovery of Rhenium in the High Arsenite Wash Acid Solution from the Copper Smelting Process Using Reducing Sulfide Precipitation Method. *Hydrometallurgy* **2020**, *195*, 105402, doi:10.1016/j.hydromet.2020.105402.
 68. Zagorodnyaya, A.N.; Abisheva, Z.S. Rhenium Recovery from Ammonia Solutions. *Hydrometallurgy* **2002**, *65*, 69–76, doi:10.1016/S0304-386X(02)00090-7.
 69. Strona Internetowa <https://www.innovator.com.pl/ren/>, Dostęp 27.05.2024.
 70. Armin, O.; Juliane, M.-M.; Matthias, J.; Rudiger, Z.; Viktor, S.; Michael, E.; Karl-Heinz, H.; Uwe, K. Patent CN101479394B; Recycling of Superalloys with the Aid of an Alkali Metal Salt Bath 2009.
 71. Kim, M.-S.; Lee, J.-C.; Park, H.-S.; Jun, M.-J.; Kim, B.-S. A Multistep Leaching of Nickel-Based Superalloy Scrap for Selective Dissolution of Its Constituent Metals in Hydrochloric Acid Solutions. *Hydrometallurgy* **2018**, *176*, 235–242, doi:10.1016/j.hydromet.2018.02.002.
 72. Stoller, V.; Olbrich, A.; Meese-Marktscheffel, J.; Mathy, W.; Erb, M.; Nietfeld, G.; Gille, G. Patent DE10155791C1; Process for the Electrochemical Digestion of Superalloys 2003.
 73. Stoller, V.; Olbrich, A.; Meese-Marktscheffel, J.; Mathy, W.; Erb, M.; Nietfeld, G.; Gille, G. Patent EP1312686B1; Electrochemical Dissolution Process for Disintegrating Superalloy Scraps 2018.
 74. Gonzalez-Rodriguez, J.; Pepper, K.; Baron, M.G.; Mamo, S.K.; Simons, A.M. Production and Analysis of Recycled Ammonium Perrhenate from CMSX-4 Superalloys. *Open Chem.* **2018**, *16*, 1298–1306, doi:10.1515/chem-2018-0136.
 75. Mamo, S.K.; Elie, M.; Baron, M.G.; Simons, A.M.; Gonzalez-Rodriguez, J. Leaching Kinetics, Separation, and Recovery of Rhenium and Component Metals from CMSX-4 Superalloys Using Hydrometallurgical Processes. *Sep. Purif. Technol.* **2019**, *212*, 150–160, doi:10.1016/j.seppur.2018.11.023.
 76. Srivastava, R.R.; Kim, M.; Lee, J. Novel Aqueous Processing of the Reverted Turbine-Blade Superalloy for Rhenium Recovery. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2016**, *55*, 8191–8199, doi:10.1021/acs.iecr.6b00778.
 77. Kasikov, L.G.; Petrova, A.M. Processing of Deactivated Platinum-Rhenium Catalysts. *Theor. Found. Chem. Eng.* **2009**, *43*, 544–552, doi:10.1134/S0040579509040320.
 78. Angelidis, T.N.; Rosopoulou, D.; Tzitzios, V. Selective Rhenium Recovery from Spent Reforming Catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1999**, *38*, 1830–1836, doi:10.1021/ie9806242.
 79. Allison, J.D.; Srinivasan, N.; Ramani, S. Patent WO2003055598A1; Recovery of Rhenium from a Spent Catalyst via Sublimation 2003.
 80. Morgan, K.A. Patent US3932579A; Recovery of Rhenium 1976.
 81. Morgan, K.; Deroset, A. Patent US3855385A; Recovery of Rhenium from a Spent Catalyst 1974.
 82. Willey, C.L. Patent US3672874A; Recovery of Rhenium Values from a Spent Catalyst 1972.
 83. Zagorodnyaya, A.N.; Sharipova, A.S.; Abisheva, Z.S.; Agapova, L.Ya. The Behavior of Some Elements Found in Ammonium Perrhenate in the Solvent Extraction Technology of Its Production. *Theor. Found. Chem. Eng.* **2019**, *53*, 680–687, doi:10.1134/S0040579518050299.
 84. *Ammonium Perrhenate - Technical Specifications*; Moscow: Minist. Metall. ZSRR: Moskwa, 1990; *Cytowane w pozycji [97]*
 85. *Technical Specifications of Ammonium Perrhenate GOST (State Standard) 31411–2009*:

- Ammonium Perrhenate. Technical Specifications, 2010, Cytowane w pozycji [97];*
86. Strona Internetowa <https://Mmta.Co.Uk/>; Dostęp 02.10.2024.
 87. Strona Internetowa <https://Mmta.Co.Uk/Metal-Norms/>; Dostęp 06.05.2024.
 88. Borisova, L.V.; Ermakov, A.N. *Analytical Chemistry of Elements—Analytical Chemistry of Rhenium*; Publishing House Nauka: Moscow: Rosja, 1974;
 89. Leszczyńska-Sejda, K.; Palmowski, A.; Ochmański, M.; Benke, G.; Grzybek, A.; Orda, S.; Goc, K.; Malarz, J.; Kopyto, D. Recycling of Rhenium from Superalloys and Manganese from Spent Batteries to Produce Manganese(II) Perrhenate Dihydrate. *Recycling* **2024**, *9*, 36, doi:10.3390/recycling9030036.
 90. Smith, W.T.; Maxwell, G.E. The Salts of Perrhenic Acid. II. The Iron Family and Manganese. *Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 578–580, doi: 10.1021/ja01170a056.
 91. Johnson, D.A. Thermochemistry of Ammonium and Rubidium Perrhenates, and the Effect of Hydrogen Bonding on the Solubilities of Ammonium Salts. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 3301–3304, doi:10.1039/DT9900003301.
 92. Zagorodnyaya, A.N.; Abisheva, Z.S.; Agapova, L.Ya.; Sharipova, A.S. Purification of Crude Ammonium Perrhenate from Potassium by Recrystallization, Sorption, and Membrane Electrodialysis. *Theor. Found. Chem. Eng.* **2019**, *53*, 841–847, doi:10.1134/S0040579519050233.
 93. Jing, H.; Zhang, Q.; Hu, Z.; Jiang, H.; Gao, B.; Zhang, T.; Yin, Y. Advances in Enrichment and Purification Technology of Ammonium Perrhenate. *Separations* **2025**, *12*, 89, doi:10.3390/separations12040089.
 94. Kholmogorov, A.G.; Kononova, O.N.; Kachin, S.V.; Ilyichev, S.N.; Kryuchkov, V.V.; Kalyakina, O.P.; Pashkov, G.L. Ion Exchange Recovery and Concentration of Rhenium from Salt Solutions. *Hydrometallurgy* **1999**, *51*, 19–35, doi:10.1016/S0304-386X(98)00064-4.
 95. Agapova, L.Y.; Abisheva, Z.S.; Ponomareva, E.I.; Bekturganov, N.S.; Abdrakhmanova, T.; Kilibaeva, S.K. Application of Electro-Membrane Pprocess for Production of Rhenium Powder and Its Compund of High Purity. *Conf. Pep.; XXVI International Mineral Processing Congress (IMPC 2012) Proceedings* **2012**, 70–78.
 96. Kopyto, D.; Ciszewski, M.; Orda, S.; Leszczyńska-Sejda, K.; Malarz, J.; Kowalik, P.; Pianowska, K.; Goc, K.; Benke, G.; Grzybek, A.; Babilas, D.; Dydo, P. A Comparison of Production Methods of High-Purity Perrhenic Acid from Secondary Resources. *Separations* **2024**, *11*, 225, doi:10.3390/separations11080225.
 97. Zagorodnyaya, A.N.; Sharipova, A.S.; Linnik, K.A.; Abisheva, Z.S. Multi-Stage Recrystallization of Crude Ammonium Perrhenate. *Theor. Found. Chem. Eng.* **2018**, *52*, 717–724, doi:10.1134/S0040579518040310.
 98. Zagorodnyaya, A.N.; Abisheva, Z.S.; Sadykanova, S.E.; Sharipova, A.S.; Akcil, A. Purification of Ammonium Perrhenate Solutions from Potassium by Ion Exchange. *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.* **2017**, *38*, 284–291, doi:10.1080/08827508.2017.1292911.
 99. Li, S.; Li, Z.; Kou, X.; Liu, Q. Patent CN117285079A; Method for preparing high-purity ammonium rhenate by resin adsorption method 2023.
 100. Du, X.; Li, W.; Liu, G.; Ma, L.; Si, B.; Wang, H.; Xu, Y. Patent CN110885098A; Ammonium perrhenate purification method 2019.
 101. Zhiduo, M.; Lilin, X.; Shiyin, Z.; Xinhong, Z.; Huilun, C.; Heng, Z.; Kui, Z. Patent CN111874952A; Purification process of copper smelting byproduct ammonium perrhenate 2020.
 102. Zhang, F.; Zhao, Z. Patent CN111362308B; Method for deeply purifying and removing lead from ammonium perrhenate solution 2022.
 103. Zhang, F.; Zhao, Z. Patent CN111392778B; Method for deeply purifying and removing

- potassium from ammonium perrhenate solution 2022.
104. Torabi Parizi, M.; Mostafavi, A.; Shamspur, T. Potassium Adsorption from Ammonium Perrhenate Solutions via Ion Exchange Resin: Characterization and Kinetic Study. *J. Iran. Chem. Soc.* **2023**, *20*, 1469–1480, doi:10.1007/s13738-023-02770-5.
 105. Leszczyńska-Sejda, K.; Majewski, T.; Benke, G.; Piętaszewski, J.; Anyszkiewicz, K.; Michałowski, J.; Chmielarz, A. Production of High-Purity Ammonium Perrhenate for W–Re–Ni–Fe Heavy Alloys. *J. Alloys Compd.* **2012**, *513*, 347–352, doi:10.1016/j.jallcom.2011.10.047.
 106. Leszczyńska-Sejda, K.; Benke, G.; Chmielarz, A.; Anyszkiewicz, K. Methods of Synthesis of Perrhenic Acid from Aqueous Solutions of Ammonium Perrhenate. *Hydrometallurgy* **2009**, *1*, 117–132, doi:10.1016/j.hydromet.2009.06.008.
 107. Jia, X.; Jia, K.; Li Cao, B.; Peng, Y.; Wang, L., Yan; Zhang, K. Patent CN114349058A; Preparation Method of High-Purity Ammonium Rhenate 2022.
 108. Chen, K.; Li, L.; Yang, K.; Cao, Q.; Chen, Y. Efficient Adsorptive Removal of Potassium from Potassium Perrhenate Solution Using a Cationic Ion Exchange Resin. *RSC Adv.* **2025**, *15*, 1604–1617, doi:10.1039/D4RA08404G.
 109. Palant, A.A.; Bryukvin, V.A.; Levin, A.M.; Reshetova, O.V. Electrodialysis Synthesis of Concentrated Solutions of Perrhenic Acid. *Russ. Metall. Met.* **2011**, *2011*, 185–187, doi:10.1134/S0036029511030128.
 110. Kowalik, P.; Kopyto, D.; Benke, G.; Ciszewski, M.; Grzybek, A.; Malarz, J.; Pianowska, K.; Goc, K.; Orda, S.; Babilas, D.; Dydo, P.; Leszczyńska-Sejda, K. Application of Electrodialysis to Production of High-Purity Perrhenic Acid. *Separations* **2024**, *11*, 253, doi:10.3390/separations11090253.
 111. Armin O.; Jan M.; Juliane M.-M.; Zeltani R. Patent JP2011522127A; Process for producing pure ammonium perrhenate 2011.
 112. Orda, S.; Drzazga, M.; Leszczyńska-Sejda, K.; Ciszewski, M.; Kocur, A.; Braneczka, P.; Gall, K.; Słaboń, M.; Lemanowicz, M. Investigations of the Density and Solubility of Ammonium Perrhenate and Potassium Perrhenate Aqueous Solutions. *Materials* **2023**, *16*, 5481, doi:10.3390/ma16155481.
 113. Tang, J.; Feng, L.; Zhang, C.; Sun, Y.; Wang, L.; Zhou, Y.; Fang, D.; Liu, Y. The Influences of Stirring on the Recrystallization of Ammonium Perrhenate. *Appl. Sci.* **2020**, *10*, 656, doi:10.3390/app10020656.
 114. Denga, L.; Zhou, Y.; Hou, G.; Tian, A.; Sun, Y. Patent CN106745293B; A Kind of Preparation Method of High-Purity Rehenic Acid Ammonium 2018.
 115. Zhang, H.; Li, J.; Ma, Y.; Ou, X.; Zhang, P.; Wang, S.; Zhao, X.; Yang, F.; Lu, S.; Zhang, S. Patent CN205398770U; Rehenic acid ammonium purification crystal system 2016.
 116. Wang, Q.; Zhu, L.; Li, Y.; Qin, T. Patent CN110527854B; Method for preparing particle size controllable ultra-pure ammonium perrhenate crystals 2021.
 117. Qin, R.; Feng, J. Patent CN101643246A; Impurity-removing and purifying method of ammonium rhenate 2010.
 118. Zhanga, D.; Zhou, X.; Wang, L.; Li, C.; Peng, Y.; Zhang, X. Patent CN110002503A; A kind of method of purification removing organic matter in rehenic acid ammonium 2019.
 119. Chen, K.; Cao, Q.; Zhang, B.; Zheng, J.; Meng, H. Patent CN108408785A; A Kind of Preparation Method of High-Purity Rehenic Acid Ammonium 2020.
 120. Tan, H.; Zhang, T.; Zhang, J.; Sun, M. Patent CN110683585A; Purification method of copper smelting crude ammonium rhenate 2020.
 121. Zhao, G.; Lin, C.; Zheng, D.; Liang, D.; Gong, Y.; Fang, Z.; Wang, R.; Wang, L.; Lai, S.; Tian, Y. Patent CN103172121A; Ammonium rhenate purification method 2013.
 122. Wang, R.; Feng, J. Patent CN102992407A; Ammonium rhenate solution crystallization method 2014.

123. Hillert, M. Le Chatelier's Principle—Restated and Illustrated with Phase. *Journal of Phase Equilibria* **1995**, *16*, 403–410, doi:10.1007/BF02645347.
124. *Chemiczna Analiza Oznaczania Azotu Metodą Destylacyjną; Numer Normy PN-81/C-04527; Polski Komitet Standaryzacji*;
125. *Oznaczanie Jonów Chlorkowych w Wodnych Roztworach Metodą Potencjometryczną; Numer Normy PN-81/C-04518; Polski Komitet Standaryzacji*;
126. *Oznaczanie Jonów Siarczanowych(VI) Metodą Strąceniową; Numer Normy PN-82/C-04519; Polski Komitet Standaryzacji*;
127. Power Diffraction File (PDF-2 2025), Diffraction Database and Analysis Software 2025.
128. Trypuć, M.; Drużyński, S. Investigation of the Solubility in the NaVO₃-NaNO₃-H₂O System. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, *46*, 2688–2692, doi:10.1021/ie0614125.
129. Remona, B.; Hatwircg, H.; Vanecek, H.; Velić, P.; Warncke, R.; Anna, Z. *Gmelin Handbuch Der Anorganischen Chemie*; Springer Berlin, Heidelberg: Niemcy, 1978; ISBN 3-527-86901-8.
130. Langer, H.; Offermann, H. On the Solubility of Sodium Chloride in Water. *J. Cryst. Growth* **1982**, *60*, 389–392, doi:10.1016/0022-0248(82)90116-6.
131. Synowiec, P. *Krystalizacja przemysłowa z roztworu*; Wydawnictwa Naukowo-Techniczne: Warszawa, 2008; ISBN 978-83-204-3464-4.
132. Carl L., Y. *The Yaws Handbook of Physical Properties for Hydrocarbons and Chemicals*; Lamar University, Beaumont, Teksas, 2012; ISBN 978-0-12-801146-1.
133. Marciniak, B. Density and Ultrasonic Velocity of Undersaturated and Supersaturated Solutions of Fluoranthene in Trichloroethylene, and Study of Their Metastable Zone Width. *J. Cryst. Growth* **2002**, *236*, 347–356, doi:10.1016/S0022-0248(01)02088-7.
134. Bogacz, W.; Al-Rashed, M.H.; Lemanowicz, M.; Wójcik, J. A Simple Densimetric Method to Determine Saturation Temperature of Aqueous Potassium Chloride Solution. *J. Solut. Chem.* **2016**, *45*, 1071–1076, doi:10.1007/s10953-016-0492-8.
135. Bogacz, W. Densimetric method for determination of potassium sulphate aqueous solutions saturation point Densymetryczna metoda wyznaczania punktu nasycenia wodnych roztworów siarczanu(VI) potasu. *Przem. Chem.* **2017**, *1*, 212–213, doi:10.15199/62.2017.2.37.
136. Dixon Peacock, R. The Chemistry of Rhenium and Technetium. In *Interscience Monographs on Chemistry*; INTERSCIENCE PUBLISHER: London, 1965.
137. Ghosh, S.K. Decomposition of Ammonium Nitrite in Solution. *Z. Für Phys. Chem.* **1956**, *2060*, doi:doi.org/10.1515/zpch-1956-20631.
138. Brown, R.J.S.; Smeltzer, J.G.; Heyding, R.D. Nuclear Quadrupole Resonance and Thermal Expansion in Perrhenate Salts. *J. Magn. Reson.* **1969** *1976*, *24*, 269–274, doi:10.1016/0022-2364(76)90035-4.
139. Trypuć, M.; Łyjak, G. Solubility Investigations in the NH₄Cl + NaVO₃ + NH₄VO₃ + NaCl + H₂O System at 303 K. *J. Chem. Eng. Data* **2000**, *45*, 872–875, doi:10.1021/je000091f.
140. Patnaik, P. *Handbook of Inorganic Chemicals*; McGraw-Hill handbooks; McGraw-Hill: New York, NY, 2003; ISBN 978-0-07-049439-8.
141. Mullin, J.W. *Crystallization*; 4th ed.; Butterworth-Heinemann: Oxford; Boston, 2001; ISBN 978-0-7506-4833-2.
142. Mohan, S.; Dinesha, P. Thermal Dissociation Kinetics of Solid Ammonium Carbonate for Use in NH₃-SCR Systems. *Chem. Pap.* **2022**, *76*, 6551–6556, doi:10.1007/s11696-022-02347-1.
143. Shkodina, T.B.; Al'zhanova, Kh. A.; Shkodin, V.G.; Sheremaeva, R.T. Ammonium perrhenate-ammonium nitrate-water system. *Ž. Neorg. Him.* **1984**, *29*, 2921–2924.
144. Baryshnikova, S.M.; Bibikova, V.I. Ammonium perrhenate-ammonium nitrate-water system at 0; 25; and 40C. *Ž. Neorg. Him.* **1970**, *15*, 774–777.

145. Bol'shakov, K.A.; Kutygina, G.I.; Bardin, V.A. Ammonium rhenate(VII)-ammonium sulfate-water system at 25C. *Ž. Neorg. Him.* **1969**, *14*, 1942–1944.
146. Aulton, M.E. Dissolution and solubility. In *Aulton's Pharmaceutics: The Design and Manufacture of Medicines*; Elsevier, 2018; pp. 18–37 ISBN 978-0-7020-7003-7.
147. Wiktorow, M.M. *Obliczenia graficzne w technologii substancji nieorganicznych*; Wydawnictwo Naukowo - Techniczne: Warszawa, 1975;
148. Abdullah Ceyhan, A.; Nusret Bulutcu, A. The Effect of Surface Charge and KNO₃ Additive on the Crystallization of Potassium Chloride. *J. Cryst. Growth* **2011**, *327*, 110–116, doi:10.1016/j.jcrysgro.2011.04.046.
149. Ceyhan, A.A.; Bulutcu, A.N. The Crystallization Kinetics of Potassium Chloride in the Presence of Additives with Common Ions. *J. Cryst. Growth* **2013**, *383*, 112–118, doi:10.1016/j.jcrysgro.2013.08.025.
150. Knapp, L.F. The Solubility of Small Particles and the Stability of Colloids. *Trans. Faraday Soc.* **1922**, *17*, 457, doi:10.1039/tf9221700457.
151. Aulton, M.E.; Taylor, K.M.G. Dissolution and Solubility. In *Aulton's Pharmaceutics The Design and Manufacture of Medicines*; Elsevier: Edinburgh London New York Oxford Philadelphia St Louis Sydney Toronto, 2018; Vol. V, pp. 18–37 ISBN 978-0-7020-7003-7.
152. Swainson, I.P.; Brown, R.J.C. Refinement of Ammonium Perrhenate Structure Using a Pseudo-Spin Model for the Ammonium Ion Orientation. *Acta Crystallogr. B* **1997**, *53*, 76–81, doi:10.1107/S0108768196011160.
153. Powell, B.M.; Brown, R.J.C.; Harnden, A.M.C.; Reid, J.K. Thermal Effects in the Structure of Ammonium Perrhenate. *Acta Crystallogr. B* **1993**, *49*, 463–468, doi:10.1107/S0108768192012680.
154. Nowak, A.; Surowiak, A. Ocena dokładności rozdziału drobnych (< 2 mm) ziaren miałów węglowych w procesie odsiarczania w separatorach zwojowych. *Górnictwo i Geoinżynieria* **2009**, *4*, 245–257.
155. Materiały Szkoleniowe Mastersizer 3000 Customer Training Course Part 1: Basic Principles and Data Quality. Gliwice.
156. Strona Internetowa <https://Czystawoda.Slask.Pl/Cennik-Wody-Demineralizowanej/>, Dostęp 24.04.2025.
157. Strona Internetowa https://Phlnet.Pl/1291,Amonu-Azotan-Saletra-Amonowa-1kg.Html?srsId=AfmBOoqiPAAtA1UhKkDZeEQ1LTgpU3cCJdWy-NBPE_E-AosjAMD7APpkE#, Dostęp 25.04.2025.
158. Strona Internetowa <https://Www.Hurtowniaprzemyslowa.Pl/Alkohol-Izopropylowy-Izopropanol-Ipa-i-Max-99-9-5l-p-867.Html>, Dostęp 25.04.2025.
159. Strona Internetowa <https://Www.Huber-Online.Com/En/Products/Baths-and-Circulators/Cooling-Heating-Circulators/Cc-Modelle-Bis-90c/Cc-K6#wco-Productdata-Techicaldata>, Dostęp 25.04.2025.
160. Strona Internetowa <https://Www.Katalogalchem.Pl/Mieszadlo-Mechaniczne-r-18-Id-390.Html>, Dostęp 25.04.2025.
161. Strona Internetowa <https://Wamed.Pl/Produkty/Suszarki-Laboratoryjne/Suszarki-Laboratoryjne-z-Wymuszonym-Obiegiem-Powietrza-Typ-Sup/>, Dostęp 25.04.2025.
162. Strona Internetowa https://Cloudserver015871.Home.Pl/Readarticle.Php?Article_id=78, Dostęp 25.04.2025.
163. Strona Internetowa <https://Enerad.Pl/Ceny-Pradu/>, Dostęp 25.04.2025.
164. Leszczyńska-Sejda, K.; Benke, G.; Anyszkiewicz, K.; Chmielarz, A.; Machelska, G.; Witman, K. Patent Pat.218677; Sposób odzysku renu z amoniakalnych roztworów w postaci renianu (VII) amonu wysokiej czystości 2012.
165. Anyszkiewicz, K.; Benke, G.; Byszyński, L.; Chmielarz, A.; Dobrzański, J.; Hac, D.;

- Kaczmarek, J.; Kalinowski, R.; Kubacki, G.; Kuleba, B.; Kurek, Z.; Leszczyńska-Sejda, K.; Litwinionek, K.; Pakulski, S.; Serafin, M.; Śmieszek, J.; Staszak, J.; Szolomicki, Z.; Szwancyber, G. Patent P208719; Sposób wydzielenia nadrenianu amonu z kwaśnych roztworów zawierających ren 2007.
166. Leszczyńska-Sejda, K.; Benke, G.; Malarz, J.; Ciszewski, M.; Kopyto, D.; Piątek, J.; Drzazga, M.; Kowalik, P.; Zemlak, K.; Kula, B. Rhenium(VII) Compounds as Inorganic Precursors for the Synthesis of Organic Reaction Catalysts. *Molecules* **2019**, *24*, 1451, doi:10.3390/molecules24081451.
167. Xiong, C.; Yao, C.; Wu, X. Adsorption of Rhenium(VII) on 4-Amino-1,2,4-Triazole Resin. *Hydrometallurgy* **2008**, *90*, 221–226, doi:10.1016/j.hydromet.2007.10.011.

12. SPIS RYSUNKÓW I TABEL

| | |
|--|----|
| Rysunek 1. Produkcja i zapotrzebowanie na ren metaliczny w latach 2000-2024 [27]. | 12 |
| Rysunek 2. Ceny renianu(VII) amonu oraz renu metalicznego w latach 2000-2024 [27]. | 12 |
| Rysunek 3. Metody odzysku renu. | 14 |
| Rysunek 4. Schemat wymiany jonowej stosowanej do odzysku renu z roztworów [6]. | 16 |
| Rysunek 5. Schemat produkcji wysokiej czystości renianu(VII) amonu z szlamów ołowiowych [52]. | 22 |
| Rysunek 6. Schemat ekstrakcji renu z kwaśnego ścieku przemysłowego [4]. | 23 |
| Rysunek 7. Schemat ekstrakcyjnej metody odzysku renu w formie renianu(VII) amonu [59]. | 24 |
| Rysunek 8. Schemat dwustopniowej ekstrakcji Re i Mo z kwaśnego ścieku [62]. | 25 |
| Rysunek 9. Strąceniowa metoda odzysku renu [68]. | 28 |
| Rysunek 10. Odzysk renu ze złomów superstopów PWA 1484 [71]. | 30 |
| Rysunek 11. Technologia recyklingu superstopów w firmie H. C. Starck Tungstem Powders [70]. | 31 |
| Rysunek 12. Odzysk renu ze stopów wolframowo-renowych [22]. | 32 |
| Rysunek 13. Technologia elektrochemicznego roztwarzania superstopów [72,73]. | 33 |
| Rysunek 14. Recykling złomów superstopów CMSX-4 [74]. | 34 |
| Rysunek 15. Schemat procesu odzysku renu z superstopów CSMX-4 [75]. | 35 |
| Rysunek 16. Proces odzyskiwania renu ze zużytych katalizatorów reformingu [78]. | 36 |
| Rysunek 17. Schemat technologii odzysku i recyklingu renu [4]. | 37 |
| Rysunek 18. Schemat elektrodializy do oczyszczania renianu(VII) amonu [92]. | 45 |
| Rysunek 19. Schemat kilkustopniowej krystalizacji renianu(VII) amonu [116]. | 51 |
| Rysunek 20. Dyfraktogram wytrąconego renianu(VII) potasu. | 59 |
| Rysunek 21. Stanowisko pomiarowe do badań. | 64 |
| Rysunek 22. Zaprogramowany profil temperaturowy. | 64 |
| Rysunek 23. Metodologia prowadzenia prób rekrytalizacji. | 65 |
| Rysunek 24. Gęstościomierz Anton Paar 4500M. | 66 |
| Rysunek 25. Metoda izotermicznego nasycania roztworu. | 67 |
| Rysunek 26. Wykres fazowy dla układu trójskładnikowego. | 68 |
| Rysunek 27. Wykres Gantta dotyczący ramowego planu badań. | 70 |
| Rysunek 28. Rozpuszczalność renianu(VII) amonu i renianu(VII) potasu w funkcji temperatury. | 75 |
| Rysunek 29. Zmiana gęstości nasyconych roztworów renianu(VII) amonu w funkcji temperatury. | 77 |
| Rysunek 30. Zmiana gęstości nasyconych roztworów renianu(VII) potasu w funkcji | |

| | |
|---|-----|
| temperatury..... | 77 |
| Rysunek 31. Porównanie dodatkowych pomiarów gęstości nasyconych roztworów renianu(VII) amonu w temperaturze 50°C i 60°C..... | 78 |
| Rysunek 32. Efektywność oczyszczania renianu(VII) amonu w funkcji masy wprowadzonej soli amonowej. | 85 |
| Rysunek 33. Całkowita efektywność usuwania potasu w funkcji masy dodanej soli amonowej. | 85 |
| Rysunek 34. Wygląd wykrystalizowanego osadu w próbie z dodatkiem octanu amonu odpowiednio w ilościach: A) 25 g i B) 30 g..... | 86 |
| Rysunek 35. Wydajność procesu rekrytalizacji renianu(VII) amonu w zależności od wprowadzonej masy soli amonowej. | 87 |
| Rysunek 36. Dyfraktogram wykrystalizowanej fazy stałej dla izotermi rozpuszczalności w układzie $\text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{NH}_4\text{ReO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ w punkcie P2 | 93 |
| Rysunek 37. Dyfraktogram wykrystalizowanego osadu przy wyznaczaniu krzywej nasycenia renianu(VII) amonu w układzie $\text{NH}_4\text{ReO}_4 - \text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ | 94 |
| Rysunek 38. Dyfraktogram wykrystalizowanego osadu przy wyznaczaniu krzywej nasycenia renianu(VII) amonu w układzie $\text{NH}_4\text{ReO}_4 - \text{NH}_4\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$ | 94 |
| Rysunek 39. Dyfraktogram wykrystalizowanego osadu przy wyznaczaniu krzywej nasycenia renianu(VII) amonu w układzie $\text{NH}_4\text{ReO}_4 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ | 94 |
| Rysunek 40. Dyfraktogram osadu w punkcie eutonicznym dla układu $\text{NH}_4\text{ReO}_4 - \text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ | 95 |
| Rysunek 41. Dyfraktogram osadu w punkcie eutonicznym dla układu $\text{NH}_4\text{ReO}_4 - \text{NH}_4\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$ | 95 |
| Rysunek 42. Dyfraktogram osadu w punkcie eutonicznym dla układu $\text{NH}_4\text{ReO}_4 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ | 96 |
| Rysunek 43. Wykres równowagowy dla układu $\text{NH}_4\text{ReO}_4 - \text{NH}_4\text{NO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ w temperaturze 20°C..... | 97 |
| Rysunek 44. Wykres równowagowy dla układu $\text{NH}_4\text{ReO}_4 - \text{NH}_4\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$ w temperaturze 20°C..... | 98 |
| Rysunek 45. Wykres równowagowy dla układu $\text{NH}_4\text{ReO}_4 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ w temperaturze 20°C..... | 98 |
| Rysunek 46. Efektywność oczyszczania renianu(VII) amonu (temperatura nasycenia czystego roztworu APR 25,5°C, początkowa ilość potasu w APR 96 ppm)..... | 102 |
| Rysunek 47. Całkowita efektywność usuwania potasu z renianu(VII) amonu (temperatura nasycenia czystego roztworu APR 25,5°C, początkowa ilość potasu w APR 96 ppm). | 103 |
| Rysunek 48. Wydajność procesu rekrytalizacji renianu(VII) amonu (temperatura nasycenia | |

| | |
|---|-----|
| czystego roztworu APR 25,5°C, początkowa ilość potasu w APR 96 ppm)..... | 105 |
| Rysunek 49. Efektywność oczyszczania renianu(VII) amonu (temperatura nasycenia roztworu APR 25,5°C, początkowa ilość potasu w APR 54 ppm). | 108 |
| Rysunek 50. Całkowita efektywność usuwania potasu z renianu(VII) amonu (temperatura nasycenia czystego roztworu APR 25,5°C, początkowa ilość potasu w APR 54 ppm). | 109 |
| Rysunek 51. Wydajność procesu rekrytalizacji renianu(VII) amonu (temperatura nasycenia czystego roztworu APR 25,5°C, początkowa ilość potasu w APR 54 ppm)..... | 110 |
| Rysunek 52. Krystalizacja przez chłodzenie w układzie $\text{NH}_4\text{ReO}_4 - \text{NH}_4\text{NO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ | 112 |
| Rysunek 53. Krystalizacja przez chłodzenie w układzie $\text{NH}_4\text{ReO}_4 - \text{NH}_4\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$ | 113 |
| Rysunek 54. Krystalizacja przez chłodzenie w układzie $\text{NH}_4\text{ReO}_4 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ | 113 |
| Rysunek 55. Efektywność oczyszczania renianu(VII) amonu (temperatura nasycenia czystego roztworu APR 15°C, początkowa ilość potasu w APR 54 ppm)..... | 115 |
| Rysunek 56. Całkowita efektywność usuwania potasu z renianu(VII) amonu (temperatura nasycenia czystego roztworu APR 15,0°C, początkowa ilość potasu w APR 54 ppm). | 115 |
| Rysunek 57. Wydajność procesu rekrytalizacji renianu(VII) amonu (temperatura nasycenia roztworu APR 15°C, początkowa ilość potasu w APR 54 ppm)..... | 116 |
| Rysunek 58. Wykres Sankeya rekrytalizacji renianu(VII) amonu z dodatkiem azotanu(V) amonu. | 127 |
| | |
| Tabela 1. Właściwości fizyczne renu [2,3,6,9,12,13]..... | 9 |
| Tabela 2. Czołowi producenci renu na świecie ze źródeł pierwotnych w latach 2019 – 2024 [27]. | 13 |
| Tabela 3. Minerale zawierające ren [5,13]. | 14 |
| Tabela 4. Promień atomowy i energia hydratacji anionów [43–45]..... | 16 |
| Tabela 5. Skład kwaśnego ścieku kierowanego do odzysku renu [32]. | 18 |
| Tabela 6. Skład kwaśnego ścieku przemysłowego kierowanego do badań sorpcji renu [51]. | 19 |
| Tabela 7. Skład ścieku przemysłowego do badań [40]..... | 20 |
| Tabela 8. Skład zasadowych eluatów po sorpcji renu [40]. | 20 |
| Tabela 9. Skład amoniakalnego eluatu renowego po sorpcji na złożu żywicy kationowymiennej MTS9500 [52]. | 21 |
| Tabela 10. Zawartość zanieczyszczeń w zanieczyszczonym APR po krystalizacji [52]..... | 21 |
| Tabela 11. Skład kwaśnego ścieku kierowanego do ekstrakcji renu [62]. | 25 |
| Tabela 12. Skład superstopów CSMX-4 [74]..... | 33 |
| Tabela 13. Normalizowana zawartość zanieczyszczeń w renianie(VII) amonu według normy GOST [83,85]..... | 38 |

| | |
|---|-----|
| Tabela 14. Normowana zawartość zanieczyszczeń w renianie(VII) amonu produkowanym w KGHM Metraco [28]. | 39 |
| Tabela 15. Klasy czystości renianu(VII) amonu według MMTA [87]. | 40 |
| Tabela 16. Zawartość potasu w roztworze po sorpcji oraz wydajność sorpcji potasu [104]. | 43 |
| Tabela 17. Skład przemysłowego zanieczyszczonego renianu(VII) amonu [105]. | 43 |
| Tabela 18. Skład renianu(VII) amonu otrzymanego po roztwarzaniu superstopów [33]. | 46 |
| Tabela 19. Skład renianu(VII) amonu po procesie elektrodialitycznego oczyszczania [33]. | 47 |
| Tabela 20. Zawartość potasu i sodu po rekrytalizacji w APR [100]. | 48 |
| Tabela 21. Skład zanieczyszczonego renianu(VII) amonu otrzymanego w procesie przeróbki rud miedziowych [97]. | 52 |
| Tabela 22. Ocena parametrów technik oczyszczania renianu(VII) amonu. | 55 |
| Tabela 23. Wady i zalety technik stosowanych w oczyszczaniu renianu(VI) amonu. | 55 |
| Tabela 24. Sole amonowe stosowane w próbach rekrytalizacji. | 58 |
| Tabela 25. Syntetycznie zanieczyszczony potasem renian(VII) amonu wykorzystany w badaniach. | 60 |
| Tabela 26. Wyznaczone niepewności dla stężeń potasu w próbkach renianu(VII) amonu oraz solach amonowych. | 61 |
| Tabela 27. Wyznaczone niepewności dla stężeń renu w próbkach roztworów poprocesowych. | 62 |
| Tabela 28. Rozpuszczalność renianu(VII) amonu oraz gęstość nasyconego roztworu w funkcji temperatury. | 73 |
| Tabela 29. Rozpuszczalność renianu(VII) potasu oraz gęstość nasyconego roztworu w funkcji temperatury. | 73 |
| Tabela 30. Współczynniki regresji i korelacji danych w równaniu 12. | 74 |
| Tabela 31. Wyznaczone współczynniki w równaniu 13 w temperaturze nasycenia dla badanych soli renowych. | 76 |
| Tabela 32. Rozpuszczalność użytych w badaniach soli amonowych w temperaturze 20°C [140]. | 79 |
| Tabela 33. Skład roztworów podczas wstępnych prób rekrytalizacji. | 81 |
| Tabela 34. Wyniki uzyskane podczas wstępnych prób rekrytalizacji. | 83 |
| Tabela 35. Skład roztworów eutonicznych w temperaturze 20°C. | 89 |
| Tabela 36. Składy równowagowe roztworów w punktach nasycenia dla trzech badanych układów w temperaturze 20°C. | 91 |
| Tabela 37. Skład roztworów w temperaturze 60°C podczas prób rekrytalizacji (temperatura nasycenia czystego roztworu APR 25,5°C, początkowa ilość potasu w APR 96 ppm). | 100 |

| | |
|---|-----|
| Tabela 38. Wyniki prób rekrytalizacji (temperatura nasycenia czystego roztworu APR 25,5°C, początkowa ilość potasu w APR 96 ppm)..... | 101 |
| Tabela 39. Skład roztworów w temperaturze 60°C podczas prób rekrytalizacji (temperatura nasycenia czystego roztworu APR 25,5°C, początkowa ilość potasu w APR 54 ppm). | 106 |
| Tabela 40. Wyniki prób rekrytalizacji (temperatura nasycenia czystego roztworu APR 25,5°C, początkowa ilość potasu w APR 54 ppm)..... | 106 |
| Tabela 41. Skład roztworów w temperaturze 60°C podczas prób rekrytalizacji (temperatura nasycenia czystego roztworu APR 15,0°C, początkowa ilość potasu w APR 54 ppm). | 111 |
| Tabela 42. Skład procentowy roztworów w temperaturze 60°C podczas prób rekrytalizacji (temperatura nasycenia czystego roztworu APR 15,0°C, początkowa ilość potasu w APR 54 ppm). | 111 |
| Tabela 43. Wyniki prób rekrytalizacji (temperatura nasycenia czystego roztworu APR 15,0°C, początkowa ilość potasu w APR 54 ppm)..... | 115 |
| Tabela 44. Wpływ wybranych parametrów na morfologie kryształów renianu(VII) amonu.117 | |
| Tabela 45. Obrazy SEM kryształów APR (stałe obroty mieszadła 400 obr./min). | 118 |
| Tabela 46. Średnia wielkość cząstek w wykrystalizowanym osadzie APR w punktach kumulacyjnych przy różnej prędkości chłodzenia i stałej prędkości mieszania 400 obr./min. | 120 |
| Tabela 47. Obrazy SEM kryształów APR (stała szybkość chłodzenia 0,5°C/min)..... | 122 |
| Tabela 48. Średnia wielkość cząstek w wykrystalizowanym osadzie APR w punktach kumulacyjnych przy różnej prędkości mieszania i stałej szybkości chłodzenia 0,5°C/min. . | 124 |
| Tabela 49. Końcowa zawartość potasu w renianie(VII) amonu w funkcji zmiany warunków hydrodynamicznych procesu (temperatura nasycenia roztworu APR 15°C, początkowa ilość potasu w APR 54 ppm)..... | 124 |
| Tabela 50. Kalkulacja kosztów jednostopniowej rekrytalizacji renianu(VII) amonu z dodatkiem azotanu(V) amonu dla próby laboratoryjnej, w której uzyskano 3,69 g oczyszczonego APR. | 128 |

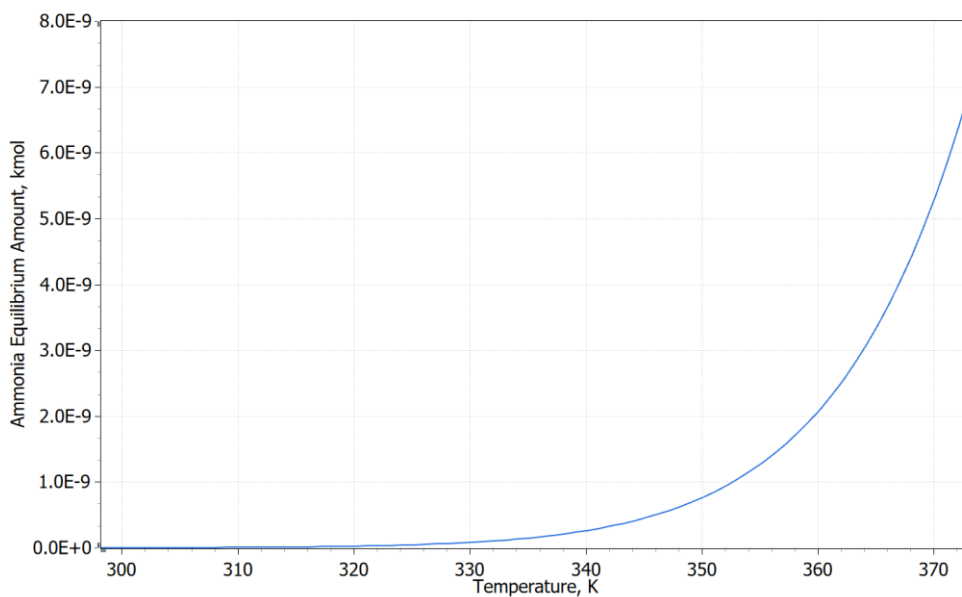


**Politechnika
Śląska**

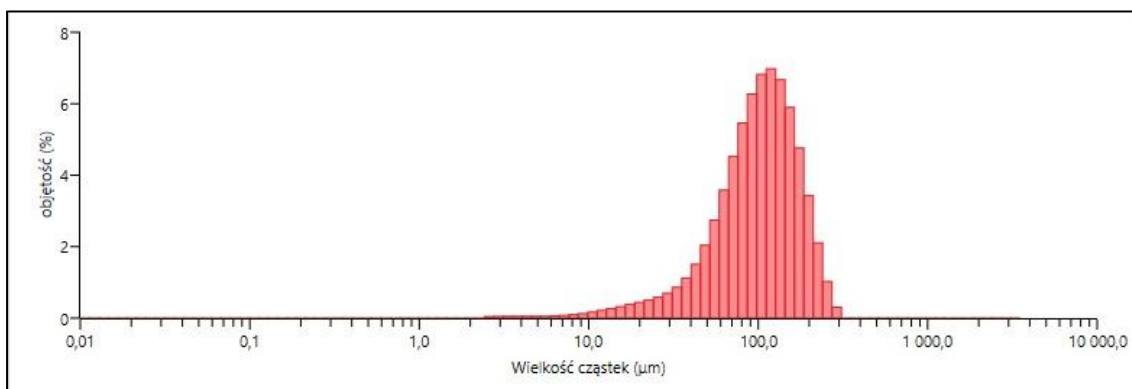
ROZPRAWA DOKTORSKA

Badania krystalizacji renianu(VII) amonu w celu poprawy wydajności procesu
oraz właściwości końcowych produktu

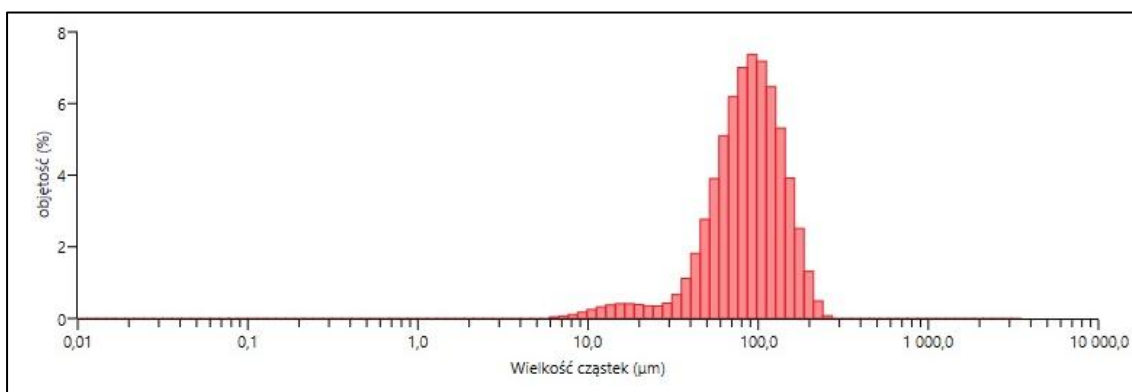
ZAŁĄCZNIK 1



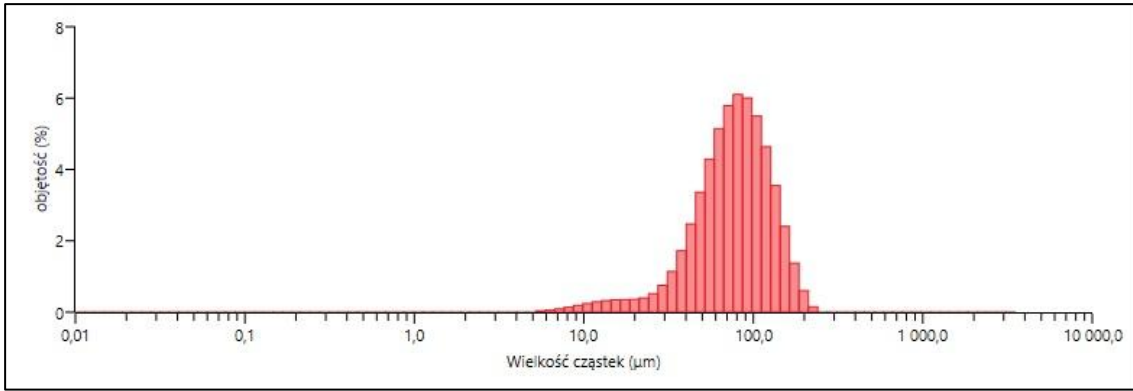
Rysunek Z1. 1. Równowagowa ilość amoniaku wydzielającego się z nasyconego wodnego roztworu NH_4ReO_4 w funkcji temperatury (HSC Chemistry 9.6.1, moduł Gem).



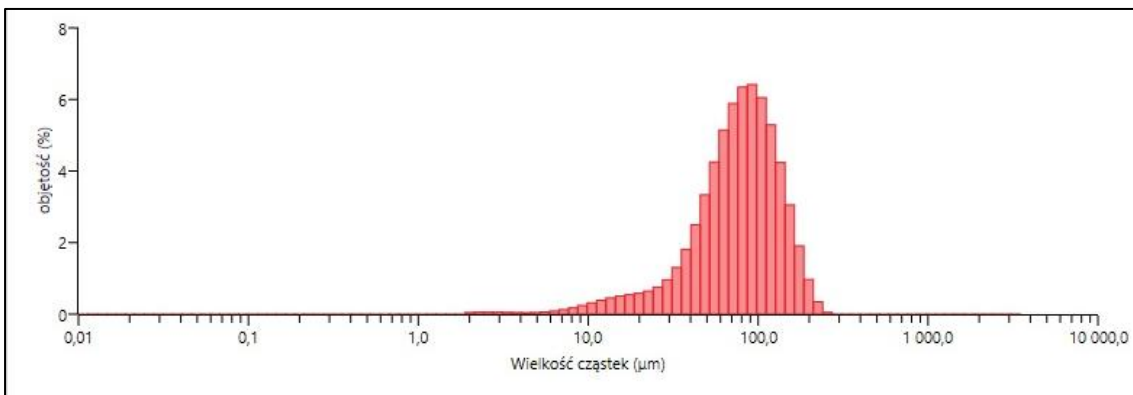
Rysunek Z1. 2. Rozkład ziarnowy kryształów APR przy prędkości chłodzenia $0,25^\circ\text{C}/\text{min}$ i stałej prędkości mieszania 400 obr./min.



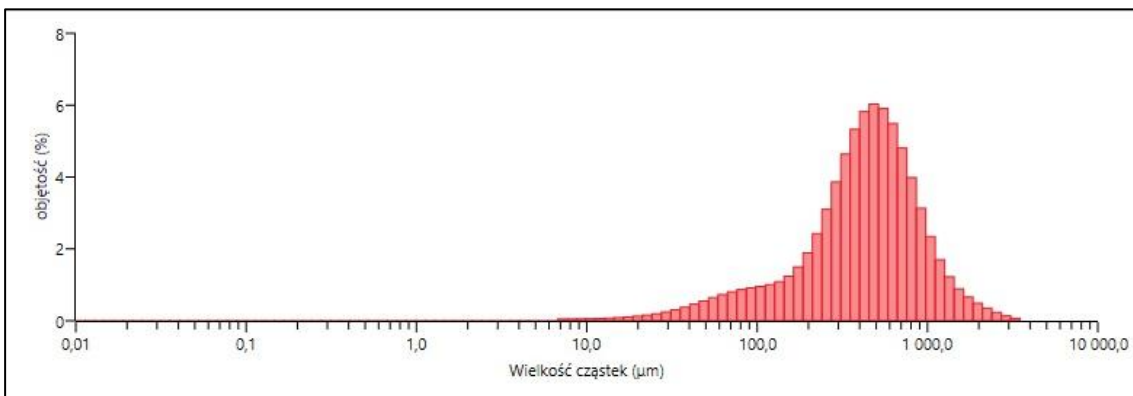
Rysunek Z1. 3. Rozkład ziarnowy kryształów APR przy prędkości chłodzenia $0,50^\circ\text{C}/\text{min}$ i stałej prędkości mieszania 400 obr./min.



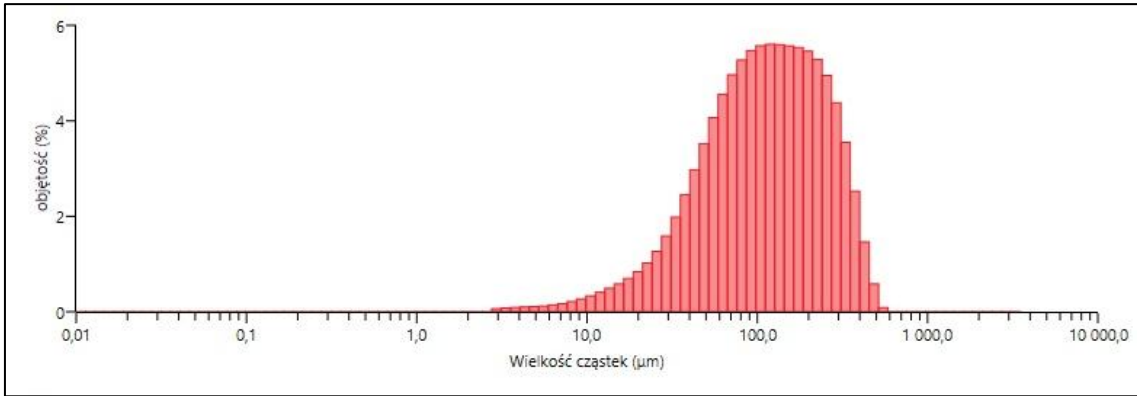
Rysunek Z1. 4. Rozkład ziarnowy kryształów APR przy prędkości chłodzenia $0,75^{\circ}\text{C}/\text{min}$ i stałej prędkości mieszania 400 obr./min.



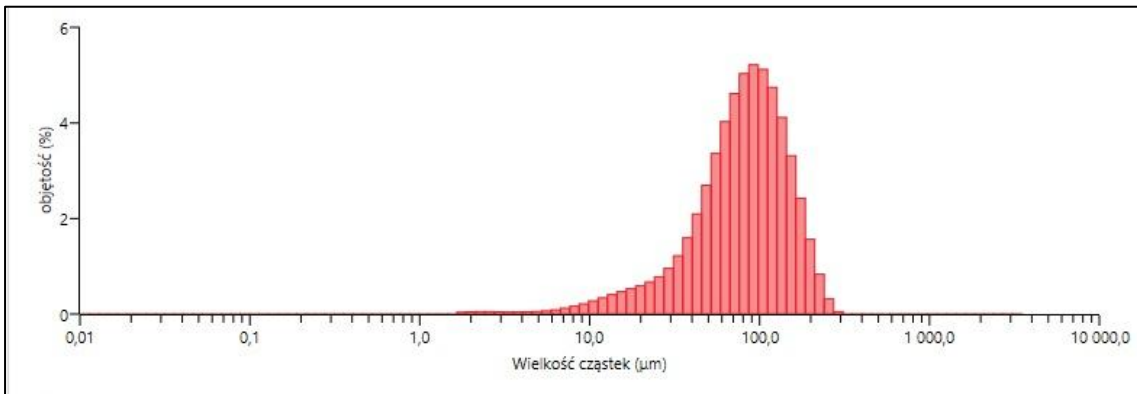
Rysunek Z1. 5. Rozkład ziarnowy kryształów APR przy prędkości chłodzenia $1,00^{\circ}\text{C}/\text{min}$ i stałej prędkości mieszania 400 obr./min.



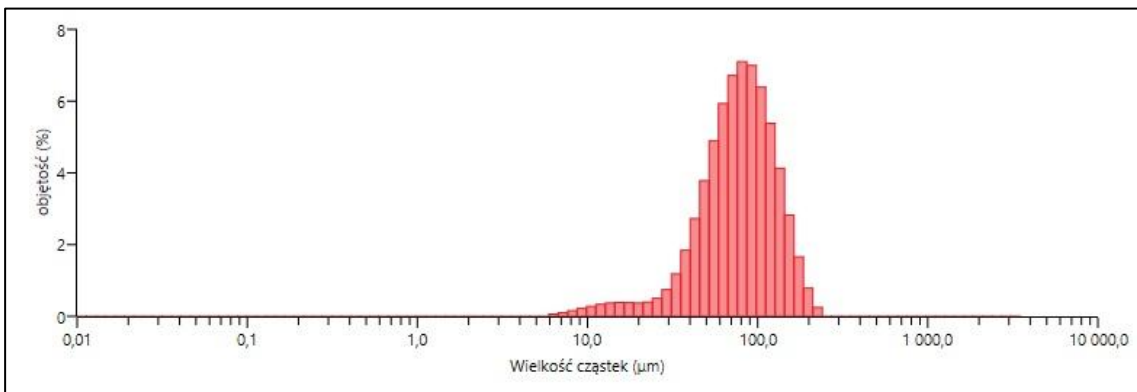
Rysunek Z1. 6. Rozkład ziarnowy kryształów APR przy prędkości mieszania 100 obr./min i stałej szybkości chłodzenia $0,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$.



Rysunek Z1. 7. Rozkład ziarnowy kryształów APR przy prędkości mieszania 200 obr./min i stałej szybkości chłodzenia 0,5°C/min.



Rysunek Z1. 8. Rozkład ziarnowy kryształów APR przy prędkości mieszania 300 obr./min i stałej szybkości chłodzenia 0,5°C/min.



Rysunek Z1. 9. Rozkład ziarnowy kryształów APR przy prędkości mieszania 400 obr./min i stałej szybkości chłodzenia 0,5°C/min.