

***А.М. Петрова,**

***А.Г. Касиков**

****Институт химии и технологии
редких элементов и
минерального сырья
им. И.В.Тананаева КНЦ РАН***

ЭКСТРАКЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ РЕНИЯ ИЗ МОДЕЛЬНЫХ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ ТРЕТИЧНЫМИ АМИНАМИ И СПИРТАМИ РАЗЛИЧНОГО СТРОЕНИЯ

УДК 546.719:542.61:547.268.11:547.415.5

Изучена экстракция рения(VII) третичными аминами и алифатическими спиртами различного строения из кислых растворов. Предложена схема комплексной экстракционной переработки промывной кислоты медно-никелевого производства, обеспечивающая извлечение рения.

Рений является одним из наиболее дефицитных редких элементов, спрос на который в последнее время постоянно растет, что связано с увеличением его потребления в производстве жаропрочных сплавов [1, 2]. Данный металл не образует собственных месторождений и в промышленном масштабе добывается попутно при переработке сульфидных медных и медно-молибденовых руд. При пирометаллургической переработке такого сырья рений преимущественно переходит в газовую фазу в виде Re_2O_7 и улавливается промывной серной кислотой (ПК), циркулирующей в системе мокрой очистки обжиговых газов, откуда металл извлекают в основном экстракционными способами [2, 3].

В условиях ограниченности сырьевой базы растущее потребление рения может быть обеспечено за счет использования более эффективных технологий в переработке традиционного сырья, а также вовлечения в производство вторичного сырья и альтернативных сырьевых источников рения.

В России одним из возможных источников рения являются промывные сернокислые растворы системы мокрой газоочистки медно-никелевого производства. Так, ПК комбината «Североникель» ОАО Кольская ГМК, содержит до 8 мг/л рения [4]. Несмотря на низкое содержание металла, объемы производства промывной

кислоты велики ($\sim 10000 \text{ м}^3$ в год), что делает ее значимым источником этого элемента.

Подобное сырье в мировой практике перерабатывают экстракционным способом с применением экстрагента на основе третичных аминов – 10%-го раствора технического триалкиламина ТАА в керосине с добавлением высших спиртов в качестве модификатора [3]. Растворы ПК медно-никелевого производства отличаются по составу от ПК медно-молибденового производства меньшим содержанием рения, большим – серной кислоты и примесей цветных металлов и осмия, поэтому для их переработки необходима разработка специальной технологической схемы и подбор экстрагента.

Настоящая работа посвящена изучению экстракционных свойств ряда реагентов, которые могут быть использованы для эффективного извлечения рения из кислых растворов, с целью последующей разработки схемы выделения данного элемента из промывных сернокислых растворов медно-никелевого производства и растворов от выщелачивания вторичного сырья.

В кислых растворах рений находится в форме аниона ReO_4^- , поэтому для его извлечения широкое распространение получили ионообменные экстрагенты на основе третичных аминов. Однако перренат-ион достаточно хорошо экстрагируется из кислых растворов и нейтральными экстрагентами, например, высшими алифатическими спиртами [5-7], входящими в состав аминосодержащей экстракционной смеси в качестве модификатора. Экстракция рения спиртами изучена недостаточно, а данные по экстракции аминами, несмотря на то, что процесс применяется на практике,

противоречивы [2, 6, 8-11]. В связи с этим, были проведены дополнительные исследования по извлечению рения реагентами, входящими в состав экстракционной смеси.

Для приготовления экстракционных смесей в работе использовали следующие реагенты: технический ТАА производства ЛПО «Алмаз» по ТУ9586-81, содержащий не менее 87% третичных аминов; реактивный ТОА квалификации «Ч» с содержанием основного вещества 98.1%, ТиОА марки «Хостарекс А-324», содержащий не менее 95% третичного амина; высшие алифатические спирты

отечественного производства 1-октанол (ОС1), 2-DL-октанол (ОС2) и 2-этил-1-гексанол (ИОС) квалификации «Ч», а также 3-октанол (ОС3) импортного производства квалификации «for synthesis». Для приготовления растворов аминов использовали инертный разбавитель Escaid-100. Состав всех экстракционных смесей приведен в объемных процентах. Модельные растворы рения содержали расчетные количества перрената аммония (~200 мг/л) и серной или соляной кислот марки «ХЧ».

Состав технологических растворов представлен в табл. 1 и 2.

Таблица 1. Химический состав раствора от гидрохлоридного выщелачивания платино-рениевых катализаторов на алюминиевой подложке.

H ₂ SO ₄ , моль/л	NaCl, г/л	Re, г/л	Pt, г/л	Al, г/л
4.7	41.2	0.67	0.74	20.5

Таблица 2. Химический состав растворов промывной серной кислоты комбината «Североникель» ОАО Кольская ГМК.

H ₂ SO ₄ , моль/л	Ni, г/л	Cu, г/л	Fe, г/л	As, г/л	Zn, г/л	Os, мг/л	Re, мг/л
1.2-6.9	0.8-4.5	1.1-10.3	0.3-1.3	0.5-2.0	0.01-0.15	1.2-10.0	2.0-8.0

Экстракцию проводили в делительных воронках при соотношении О:В=1:25 – при использовании экстрагентов на основе третичных аминов, и О:В=1:1 – в случае использования спиртов; процесс вели при комнатной температуре (T=20±1°C) в течение 5 минут, что обеспечивало достижение равновесия в системе.

Содержание рения в водной фазе определяли спектрофотометрически по интенсивности окраски тиомочевинного комплекса рения(IV), образующегося в присутствии восстановителя Sn(II), измеряя светопоглощение на КФК-3 при λ=390 нм, или атомно-эмиссионным способом на спектрометре «Плазма 400». Концентрацию рения в органической фазе рассчитывали по разности между его содержанием в водной фазе до и после экстракции.

Сопоставление экстракционной способности используемых в работе реагентов по отношению к рению(VII), представлено в табл. 3. Как видно из таблицы, наиболее эффективна экстракция рения третичными аминами (96.5-99.0% при О:В=1:25), сравнимая степень извлечения рения (96.7%) может быть получена при

экстракции 2-DL-октанолом только при О:В=1:1. Однако, нейтральные экстрагенты обладают рядом преимуществ перед третичными аминами, например, возможностью проведения реэкстракции рения водой, что невозможно в случае аминов, более низкой стоимостью и лучшими технологическими характеристиками, что делает их перспективными экстрагентами для извлечения рения.

Экстрагенты на основе третичных аминов имеют сложный состав, от которого напрямую зависят их экстракционные свойства. Влияние состава экстракционной смеси на ее экстракционную способность по отношению к рению(VII) нами было изучено на примере смесей с три-изо-октиламином (ТиОА), подобные сведения в литературе отсутствуют.

Очевидно, что наибольшее влияние на экстракционную способность смеси оказывает концентрация активного вещества. Так как применение 100%-го амина невозможно из-за высокой вязкости солей третичных аминов, обычно используют экстракционные смеси, содержащие не более 30-40% амина. В

случае рения на практике ограничиваются содержанием ТАА в смеси 10%, что, вероятно, связано с данными [8], где увеличение концентрации амина выше 10% не приводит к дальнейшему росту экстракционной способности смеси. Нами установлено, что при экстракции ReO_4^- из 4 моль/л раствора H_2SO_4 три-изо-октиламиноом с ростом концентрации амина с 5 до 30% коэффициент распределения ReO_4^- повышается в 10-12 раз в зависимости от состава экстракционной смеси. Аналогичные зависимости наблюдались

для ТАА и ТОА [12, 13].

Необходимым компонентом экстракционных смесей на основе третичных аминов является модифицирующая добавка, предотвращающая образование третьей фазы. Использование в качестве модификатора алифатических спиртов несколько подавляет экстракционные свойства ТиОА за счет сольватации части амина молекулами спирта [14, 15], однако именно этот процесс снижает ассоциацию соли амина, повышая ее растворимость в разбавителе.

Таблица 3. Извлечение рения (VII) различными реагентами. $C_{\text{Re, исх.}}=200$ мг/л, $C_{\text{H}_2\text{SO}_4, \text{исх.}}=4$ моль/л, О:В=1:25* - опыты 1-3, О:В=1:1 – опыты 4-8.

№	Экстрагент	Степень извлечения рения (VII), %
1	30%ТАА+20%ИОС в разбавителе	96.5
2	30%ТОА+20%ИОС в разбавителе	99.0
3	30%ТиОА+20%ИОС в разбавителе	98.6
4	ОС1	93.4
5	ОС2	96.7
6	ОС3	93.9
7	ИОС	87.2
8	разбавитель Escaid-100	3.6

*Соотношение фаз при экстракции аминами выбрано из-за очень высокого коэффициента распределения для рения (VII).

Таблица 4. Влияние концентрации модификатора на экстракционную способность 30%-ных растворов ТиОА. $C_{\text{Re, исх.}}=200$ мг/л, $C_{\text{H}_2\text{SO}_4, \text{исх.}}=4$ моль/л.

$C_{\text{спирта}}, \%$	D_{Re} при использовании в качестве модификатора		
	ИОС	ОС1	ОС2
20	1276	928	1177
40	1131	-	-
60	955	-	-
70	841	322	694

Установлено, что минимальное объемное соотношение амин : спирт в экстракционной смеси на основе ТиОА, достаточное для предотвращения образования третьей фазы, – не более 2:1 [13]. С увеличением доли спирта в экстракционной смеси с 20 до 70% коэффициент распределения рения снижается в 1.5-3 раза в зависимости от строения спирта (табл. 4). Спирты нормального строения сильнее подавляют экстракцию за счет сольватации молекул ТиОА, что, вероятно, обусловлено их большей электрофильностью [13, 15]. Следует заметить, что даже при замене всего разбавителя в смеси на спирт

коэффициенты распределения рения остаются достаточно высокими (табл. 4), при этом экстрагент становится более простой двухкомпонентной системой.

Экстракционная способность смесей на основе третичных аминов во многом зависит от состава водной фазы, и одно из наиболее заметных воздействий на нее оказывает концентрация кислоты в исходном водном ренийсодержащем растворе. Это связано с тем, что подобные экстрагенты способны извлекать минеральные кислоты из растворов, и этот процесс является конкурирующим при экстракции ReO_4^- . Учитывая противоречивые литературные данные, из которых следует, что при низкой

концентрации серной кислоты наблюдали как максимальное, так и невысокое извлечение рения (VII) третичными аминами [2, 6, 8-11], нами была изучена его экстракция смесями на основе ТАА, ТОА и ТиОА в широком диапазоне концентраций H_2SO_4 .

Установлено, что при экстракции 30%-ми растворами перечисленных аминов с ростом концентрации H_2SO_4 в исходном растворе от 0.1 до 9 моль/л D_{Re} только

снижается (рис. 1), а отмеченных в некоторых работах [2, 6, 8] максимумов на зависимости $D_{Re}-C_{H_2SO_4}$ не обнаружено. Причем, подобная зависимость воспроизводится и при проведении процесса с экстрагентом с меньшим содержанием амина (5%), а также при повышенной температуре (рис. 1), что свидетельствует об общей закономерности влияния концентрации H_2SO_4 , независимо от состава экстрагента и условий экстракции.

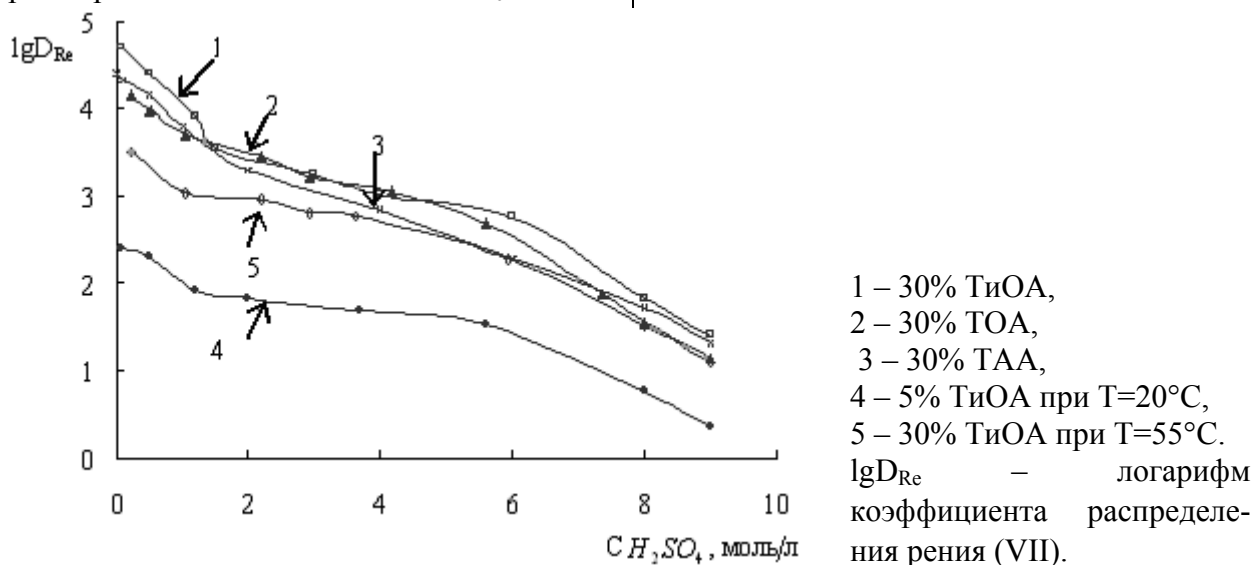
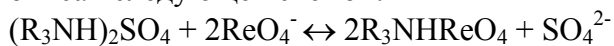


Рис. 1. Влияние концентрации H_2SO_4 в водной фазе на lgD_{Re} при экстракции рения (VII) растворами третичных аминов с добавлением 20% ИОС в качестве модификатора.

Наблюдаемую зависимость можно объяснить с учетом анионообменного механизма экстракции ReO_4^- аминами, а также изменением состава сульфатных комплексов амина в органической фазе и $Re(VII)$ в растворе в зависимости от концентрации серной кислоты. Исходя из механизма экстракции, процесс может быть описан следующей схемой:

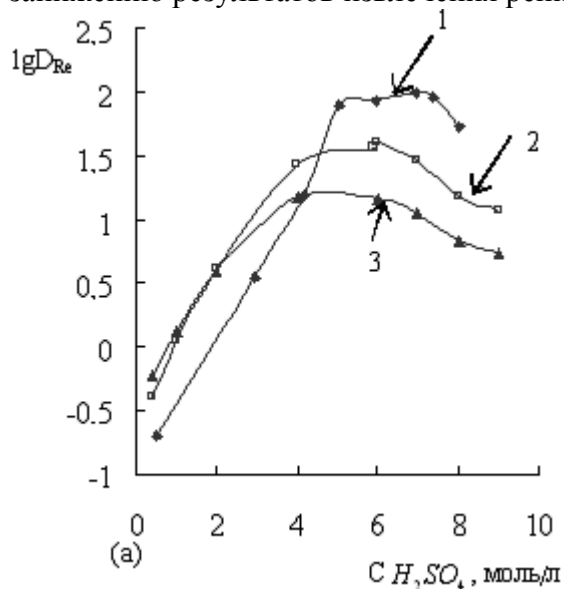


Очевидно, что любое повышение концентрации серной кислоты будет способствовать снижению экстракции рения. Наиболее резкое падение коэффициента распределения рения (VII) в области $C_{H_2SO_4}$ 0.1-3 моль/л связано, вероятно, с переходом $(R_3NH)_2SO_4$ в форму бисульфата $[(R_3NH)HSO_4]_2$ [16]. Дальнейшее более плавное снижение D_{Re} с ростом концентрации H_2SO_4 с 3 до 6 моль/л связано с усилением конкурирующего процесса экстракции H_2SO_4 [6]. Подавление

экстракции рения в области $C_{H_2SO_4}$ 8-9 моль·л⁻¹ идет более интенсивно, при увеличении $C_{H_2SO_4}$ на 3 моля (с 6 до 9) коэффициенты распределения $Re(VII)$ снижаются более чем в 10 раз. Последний факт хорошо согласуется с тем, что при концентрации H_2SO_4 50% (~7.2 моль/л) в растворе происходит интенсивное взаимодействие в системе $HReO_4-H_2O-H_2SO_4$ с образованием комплекса $H[ReO_2(SO_4)_2]$ [17].

Из полученных результатов видно, что повышение концентрации серной кислоты в исходном растворе всегда приводит только к снижению коэффициентов распределения рения (VII). На наш взгляд, более низкая степень экстракции рения третичными аминами в слабокислой области, приведенная в ряде работ, связана с ошибкой в определении концентрации рения в слабокислых растворах спектрофотометрическим методом. В частности, при определении Re в

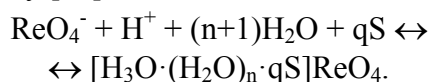
растворах с концентрацией $H_2SO_4 < 1$ моль/л, когда аликвота слабокислого раствора была велика, мы столкнулись с получением невоспроизводимых результатов. Это было связано с тем, что в пробах наблюдалась едва заметная коллоидная взвесь (вероятно, SnO_2), которая приводила к увеличению оптической плотности и, следовательно, к занижению результатов извлечения рения.



1 – OC3, 2 – OC2, 3 – OC1, lgD_{Re} – логарифм коэффициента распределения рения(VII)

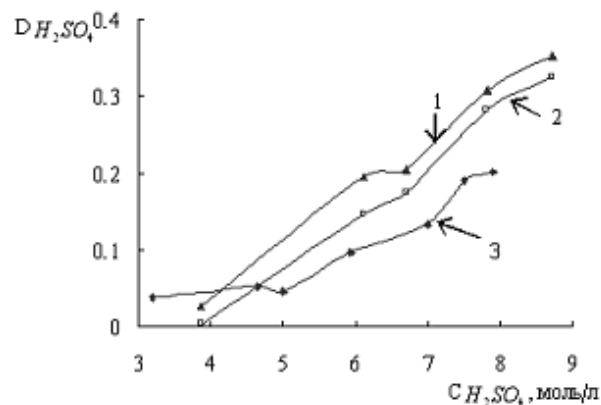
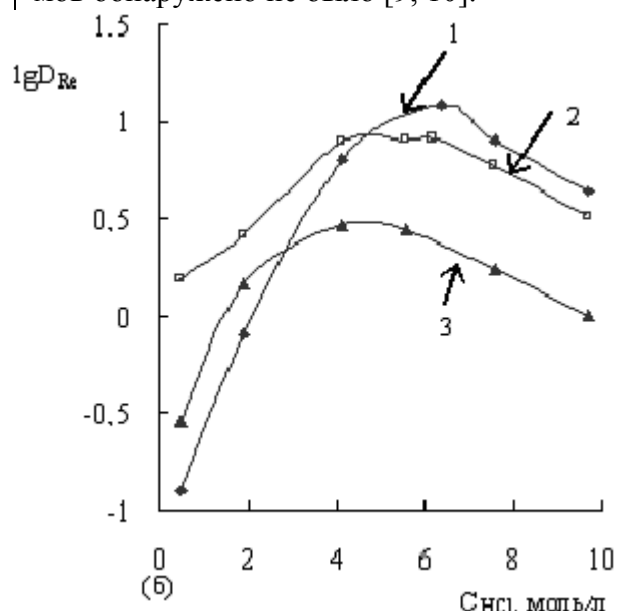
Рис. 2. Влияние концентрации H_2SO_4 (а) и HCl (б) в водной фазе на lgD_{Re} при экстракции рения(VII) изомерами октилового спирта.

При экстракции нейтральными экстрагентами – в данном случае октиловыми спиртами, концентрация H_2SO_4 в водной фазе также оказывает значительное влияние на коэффициент распределения рения(VII), однако характер зависимости $D_{Re}-C_{H_2SO_4}$ отличается от анионообменных экстрагентов, так как процесс извлечения ReO_4^- проходит по гидратно-сольватному механизму [18]. Коэффициенты распределения рения(VII) при экстракции изомерами октилового спирта – OC1, OC2 и OC3, – с ростом концентрации серной кислоты до 5-6 моль/л возрастают, а затем снижаются, проходя через максимум при 5-6 моль/л H_2SO_4 (рис. 2 а). Возрастание экстракционной способности спиртов с увеличением $C_{H_2SO_4}$ связано с участием ионов водорода в реакции экстракции, протекающей по гидратно-сольватному механизму [19]:



Анализ этих проб атомно-эмиссионным способом позволил устранить невоспроизводимость результатов и получить более высокие значения D_{Re} .

Действительно, в работах, где Re определяли спектрофотометрически, наблюдали максимумы [6, 8], тогда как при радиометрическом определении максимумов обнаружено не было [9, 10].



1 – OC1, 2 – OC2, 3 – OC3

Рис. 3. Влияние концентрации H_2SO_4 в водной фазе на коэффициент распределения $D_{H_2SO_4}$ при экстракции серной кислоты изомерами октилового спирта.

Последующее снижение коэффициентов распределения связано с усилением конкурирующего процесса экстракции H_2SO_4 (рис. 3). При высоких концентрациях кислоты в водной фазе, снижение экстракции ReO_4^- возможно за счет протекания в экстрагенте реакции образования

эфиров, слабо экстрагирующих рений(VII) [20], а также за счет изменения формы нахождения рения(VII) в водной фазе при концентрациях кислоты выше 7 моль/л [17].

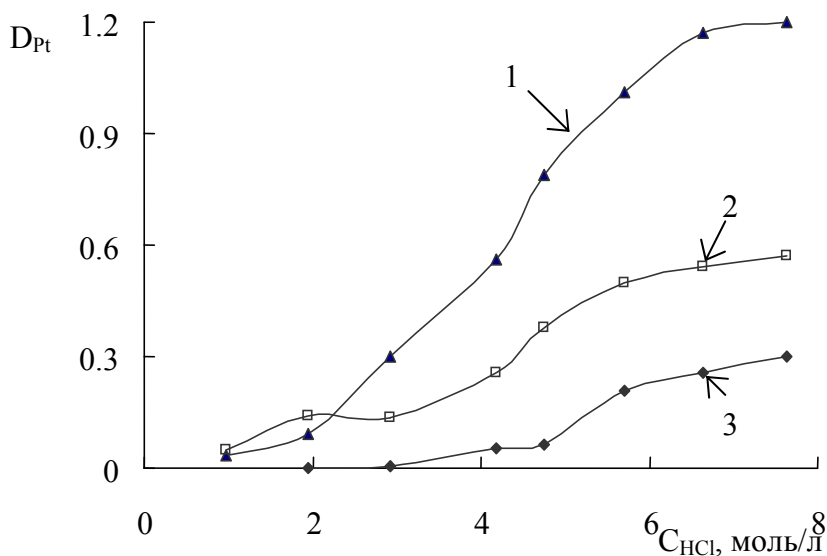
Рассмотренные спирты лучше всего экстрагируют ReO_4^- из сернокислых растворов в области концентраций кислоты 5-7 моль/л, где по экстракционной силе их можно расположить в ряд: $\text{OC3} > \text{OC2} > \text{OC1}$. При экстракции H_2SO_4 октанолами в этой области концентраций кислоты наблюдается обратная зависимость: $\text{OC1} > \text{OC2} > \text{OC3}$ (рис. 3), что свидетельствует о сильном взаимном влиянии процессов экстракции серной кислоты и рения друг на друга.

При экстракции рения(VII) из солянокислых растворов получена аналогичная зависимость: при концентрации кислоты 4-7 моль/л спирты можно расположить в ряд: $\text{OC3} > \text{OC2} > \text{OC1}$ (рис. 2 б), однако, коэффициенты распределения рения(VII) примерно на порядок ниже, чем при извлечении из сернокислых растворов.

Высокая экстракционная способность октиловых спиртов по отношению к рению(VII) может быть использована для выделения его из сульфатно-хлоридных растворов от выщелачивания прокаленных Pt-Re катализаторов [21], так как спирты слабо экстрагируют платину(IV) [22].

Нами установлено, что коэффициент распределения PtCl_6^{2-} при экстракции октиловыми спиртами из солянокислых растворов существенно ниже, чем у ReO_4^- (табл. 5), причем в случае платины (IV) имеет место обратная зависимость влияния строения октанола на экстракционную способность по отношению к PtCl_6^{2-} : $\text{OC1} > \text{OC2} > \text{OC3}$ (рис. 4).

Полученную зависимость можно объяснить тем, что ион PtCl_6^{2-} имеет несколько больший радиус, чем ReO_4^- [23, 24], и поэтому при его экстракция спиртами создаются большие пространственные затруднения, чем при экстракции ReO_4^- . Данную особенность, вероятно, можно использовать при разделении Re и Pt.



1 – OC1, 2 – OC2, 3 – OC3

Рис. 4. Влияние концентрации H_2SO_4 в водной фазе на коэффициент распределения D_{Pt} при экстракции платины (IV) изомерами октилового спирта.

Таблица 5. Коэффициенты распределения рения(VII) и платины(IV) при экстракции из солянокислых растворов. $C_{\text{Re, исх.}} = 200$ мг/л, $C_{\text{Pt, исх.}} = 200$ мг/л.

экстрагент	$C_{\text{HCl}} = 4$ моль/л			$C_{\text{HCl}} = 6$ моль/л		
	D_{Re}	D_{Pt}	$K_{\text{Re/Pt}}$	D_{Re}	D_{Pt}	$K_{\text{Re/Pt}}$
OC1	2.82	0.52	5.5	2.61	1.06	2.5
OC2	7.61	0.24	31.7	8.23	0.51	16.1
OC3	6.01	0.04	150.3	11.60	0.23	50.4

На основе полученных данных изучена возможность экстракционного извлечения рения вторичным октиловым спиртом и смесью на основе ТиОА из промывных сернокислых растворов медно-никелевого производства. Подобные экстрагенты помимо рения способны извлекать содержащийся в промывной кислоте ценный элемент – осмий. Результаты экстракции рения и осмия из ПК комбината «Североникель» ОАО Кольской ГМК представлены в табл. 6. Раствор

амин в октанол является более эффективным экстрагентом рения(VII) из ПК, чем ОС2, причем при использовании экстракционной смеси на основе ТиОА изменение соотношения фаз меньше сказывается на степени извлечения элементов. Таким образом, становится возможным эффективное извлечение рения и осмия малым объемом экстрагента, что позволяет получать более богатые экстракты.

Таблица 6. Влияние соотношения фаз на степень извлечения рения и осмия из ПК ОС2 и 20%-ным раствором ТиОА в ОС2.

Соотношение фаз О:В	Степень извлечения, %			
	ОС2		20% ТиОА+ОС2	
	Re	Os	Re	Os
4:1	98.3	81.2	>99.0	84.0
2:1	96.7	79.5	>99.0	80.0
1:1	95.8	75.0	>99.0	77.2
1:2	95.0	93.6	98.3	72.7
1:4	86.7	54.5	96.7	71.0
1:10	75.0	31.8	95.0	70.5
1:20	66.7	22.7	91.7	68.2

$C_{\text{Re, исх.}}=6.0$ мг/л, $C_{\text{Os, исх.}}=4.4$ мг/л, $C_{\text{H}_2\text{SO}_4, \text{ исх.}}=4.6$ моль/л.

С учетом полученных данных, предложено две схемы экстракционной переработки промывной серной кислоты медно-никелевого производства с извлечением рения(VII) [25]:

По первой схеме предусматривается совместная экстракция рения, осмия и H_2SO_4 10-40% раствором ТиОА в октиловом спирте при О:В=4-6:1, что обеспечивает извлечение до 70% кислоты. Далее проводится водная реэкстракция H_2SO_4 , после которой экстрагент возвращают на стадию экстракции. Обратный экстрагент периодически выводят на щелочную реэкстракцию с получением первичного Os-Re концентрата, из которого затем получают индивидуальные соединения осмия и рения.

Согласно второй схеме после предварительного окисления Os, содержащегося в ПК, гипохлоритом натрия или кальция до Os(VIII) проводят экстракцию его с помощью керосина или дизельного топлива при О:В=1:5-25. Рений(VII) при этом не извлекается и полностью остается в рафинате, который далее обрабатывают экстрагентом на

основе ТиОА при О:В=1:25-100, что обеспечивает извлечение рения. После щелочной реэкстракции получают индивидуальный концентрат рения. Для отделения Os осмийсодержащий экстракт подвергают термообработке, выдерживают и отфильтровывают твердофазный осмиевый концентрат [26].

Так как первая схема предусматривает комплексную переработку промывных сернокислых растворов медно-никелевого производства и обеспечивает полную утилизацию промывной кислоты с получением осмий-рениевого концентрата и очищенной серной кислоты, были проведены укрупненные лабораторные испытания этого способа переработки ПК в непрерывном противоточном режиме на каскаде лабораторных экстракторов.

Проведенные испытания показали, что применение для экстракционной переработки ПК смеси ТиОА+октанол позволяет извлечь и сконцентрировать в щелочном реэкстракте большую часть рения и осмия, а также получить очищенную серную кислоту, которая может быть использована при производстве технической серной кислоты.

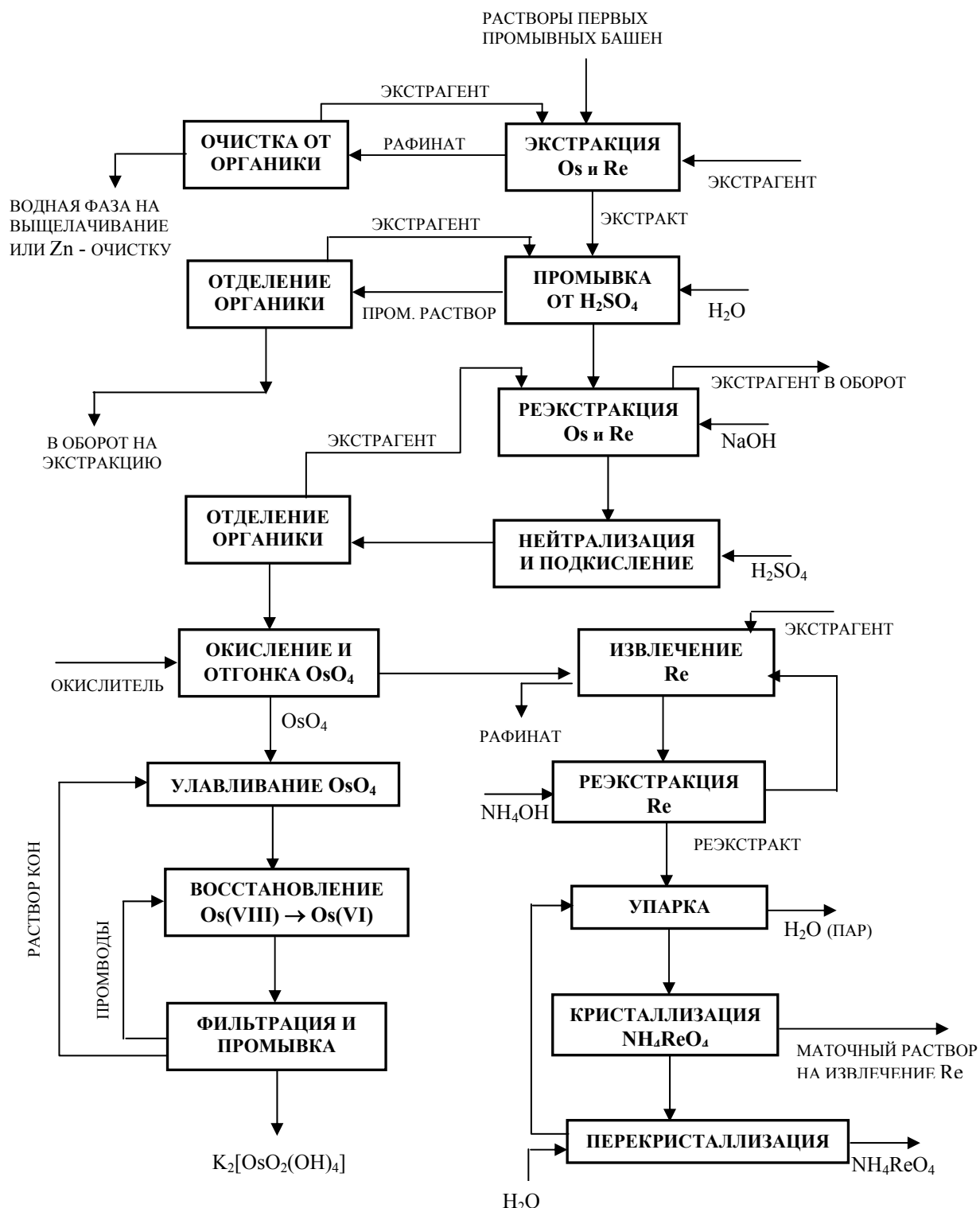


Рис. 5. Принципиальная технологическая схема переработки растворов промывного отделения СКЦ комбината «Североникель».

Разделение элементов первичного осмий-рениевого концентрата предложено проводить путем дистилляции OsO₄ в присутствии окислителей из реэкстракта после его нейтрализации и подкисления. Опыты показали, что из сульфатного раствора, образующегося после нейтрализации реэкстракта серной кислотой, в отличие от щелочного, дистилляция

происходит без особых затруднений и обеспечивает извлечение 99% осмия в течение 1 часа [27]. Рений при этом практически нацело остается в исходном растворе, что обеспечивает глубокое разделение этих элементов.

Результаты проведенных испытаний использованы при разработке «Технологического регламента для выполнения

ТЭР по экстракционной технологии переработки промывной серной кислоты комбината «Североникель» с получением солей Os и Re». Полная принципиальная технологическая схема переработки промывных сернокислых растворов согласно регламенту представлена на рис. 5.

По предварительной оценке, реализация предложенной схемы для переработки всего объема образующейся на комбинате «Североникель» промывной кислоты, позволит получать в год 30 кг рения, около 40 кг осмия и обеспечит регенерацию более 60% серной кислоты.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Каблов Е.Н. //Вестн. Московского ун-та. – 2005. – Т. 46. – №3. – С. 155-167.
2. Коровин С.С. Редкие и рассеянные элементы. – М.: МИСИС, 2003. – 440 с.
3. Abisheva Z.S. //Hydrometallurgy. – 2002. – V. 63. – P. 55-63.
4. Комплексная переработка отходов сернокислотного производства ОАО «Кольская ГМК»: тез. конф. «Обращение с отходами. Материалы природоохранного назначения», С-Пб, 28-31 окт. 2003 г. – С-Пб: С-ПбГУ, 2003 г. – С.13.
5. Борисова Л.В. Аналитическая химия рения.– М.: Наука, 1974. – 320 с.
6. Зеликман А.Н. //ЖНХ. – 1967. – Т. 12. – с. 261-268.
7. Травкин В.Ф. //Цв. металлургия. – 2005. – № 1. – с. 5-10.
8. Гладышев В.П. //ЖПХ. – 1985. – № 7. – С. 1462-1466.
9. Зайцев А.А. //ЖНХ. – 1963. – №9. – С. 2184-2186.
10. Бродская Г.А. //Радиохимия. – 1988. –№ 6. – С. 769-774.
11. Волк В.И. //Цв. металлургия. – 1988. –№11-12. – С.18-21.
12. Экстракция рения (VII) из растворов серной кислоты смесями на основе три-изо-октиламина.: тез.докл. XIII Российской конф. по экстракции, Москва, 19-24 сент. 2004 г. – М.: МГУ, 2004. – Т.1 – С. 161-162.
13. Касиков А.Г. //ЖПХ. – 2006. – Т. 79, вып. 6. – С. 925-929.
14. Медков М.А. Влияние модификаторов на экстракцию металлов. – Владивосток: Институт химии ДО РАН, 1995. – 40 с.
15. Шмидт В.С. Экстракция аминами. – М.: Атомиздат, 1970. – 312 с.
16. Шмидт В.С. //Радиохимия. - Т. 10. - № 3. – С. 314-319.
17. Бардин В.А. //ЖНХ. – 1966. – Т. 21. – № 9. – С. 2101-2107.
18. Экстракция рения (VII) из сернокислых растворов октанолами различного строения: тез.докл.Междунар. науч.-техн. конф. «Наука и образование – 2005», Мурманск: 6-14 апреля 2005 г. – Мурманск, 2005. – С. 166-168.
19. Зеликман А.Н. //Цв. металлы. – 1990. – № 1. – С. 77-79.
20. Николотова З.И. Справочник по экстракции: Экстракция нейтральными органическими соединениями. – М.: Атомиздат, 1976. – 600 с.
21. Кшуманева, Е.С. //Хим. технология. – 2001. - №1 2. – С. 12-17.
22. О разделении платины и рения при переработке дезактивированных катализаторов риформинга.: тез. докл. XVIII Междунар. Черняевская конф. по химии, аналитике и технологии платиновых металлов, Москва, 9-13 окт.2006 г., Москва: ИПЦ МИТХТ, 2006 – С.127.
23. Определение структуры перренат-иона: тез. докл. VII Всероссийской науч.-практич. конф. студентов и аспирантов «Химия и химическая технология в XXI веке», Томск, 11-12 мая 2006 г. – Томск, 2006 – С.136.
24. Хьюи, Дж. Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность. – М.: Химия, 1986. – 696 с.
25. Извлечение редких элементов из отходов ОАО «Кольская ГМК»: тез.докл. Междунар. конф. «Комплексная переработка нетрадиционного титано-редкометалльного и алюмосиликатного сырья: современное состояние и перспективы», Апатиты, 4-8 апр. 2006 г. – Апатиты, 2006– С. 10-14.
26. Положительное решение о выдаче патента на изобретение. Способ извлечения осмия и рения из промывной серной кислоты /Касиков А.Г., Арешина Н.С., Петрова А.М.; ИХТРЭМС КНЦ РАН; – №2005108797/15(010450); заявл. 28.03.05.
27. Разделение осмия и рения при экстракционной переработке промывной серной кислоты комбината «Североникель»: тез. докл. XIII Российской конф. по экстракции, Москва, 19-24 сент. 2004 г. – М., 2004. – Т.2 – С. 141.