

На правах рукописи

ПЕТРОВА Анна Михайловна

**ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА ЭКСТРАКЦИОННЫХ
ПРОЦЕССОВ ИЗВЛЕЧЕНИЯ РЕНИЯ ИЗ ОТХОДОВ
МЕДНО-НИКЕЛЕВОГО ПРОИЗВОДСТВА
И ВТОРИЧНОГО СЫРЬЯ**

Специальность

05.16.02 – металлургия черных, цветных и редких металлов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Апатиты-2012

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра Российской Академии наук

Научный руководитель:

кандидат химических наук, доцент
Касиков Александр Георгиевич

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, профессор
доктор технических наук

Трошкина Ирина Дмитриевна
Герасимова Лидия Георгиевна

Ведущая организация:

Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(Технический университет)

Защита состоится 18 мая 2012 г. в 15.45 часов на заседании диссертационного совета Д002.105.01 при Институте химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН по адресу: 184209, г. Апатиты, Академгородок, 26а.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН

Автореферат разослан « » _____ 2012 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета, к.т.н.

Громов П.Б.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы.

Рений – редкий рассеянный элемент, нашедший применение в производстве специальных жаропрочных сплавов для авиакосмической промышленности и катализаторов оргсинтеза, в том числе риформинга бензина и ожижения газа (GTL), что позволяет считать его стратегически важным металлом.

В России отсутствует производство первичного рения, и потребности промышленности удовлетворяются в основном за счет импортных поставок. Вторичное сырье – отработанные катализаторы оргсинтеза, перерабатывает несколько российских предприятий, однако объемы производства не превышают нескольких сотен килограмм металла в год. С учетом того, что за последние годы стоимость рения значительно возросла и остается на высоком уровне, несмотря на мировой экономический кризис (6.6 тыс. долл./кг по котировкам EIB), вовлечение в переработку новых видов ренийсодержащего сырья и разработка новых технологий извлечения рения из вторичного сырья является актуальной задачей, поскольку в перспективе внедрение подобных технологий поможет снизить зависимость России от импорта рения.

В технологии рения широко используются процессы жидкостной экстракции. Тем не менее, физико-химические основы процессов, даже используемых в промышленных масштабах, не всегда изучены в достаточной степени. Поэтому систематические исследования известных экстракционных систем, а также изучение их применимости в конкретных технологических условиях остаются весьма актуальными.

Цель и основные задачи работы

Целью настоящей работы является исследование и разработка экстракционных процессов извлечения рения из отходов медно-никелевого производства и вторичного ренийсодержащего сырья.

Для достижения этой цели были решены следующие задачи:

- Исследование основных закономерностей процесса межфазного распределения рения(VII) в сернокислых системах с экстрагентом на основе три-изо-октиламина.

- Исследование основных закономерностей процесса экстракции рения(VII) высокомолекулярными алифатическими спиртами из кислых растворов.

- Изучение влияния строения высокомолекулярных алифатических спиртов на их экстракционные свойства по отношению к рению(VII) и сопутствующим ему элементам;

•Разработка и усовершенствование экстракционных схем извлечения и концентрирования рения из отходов систем пылегазоулавливания медно-никелевого производства – промывных сернокислых растворов системы мокрого пылеулавливания (МПУ) комбината «Североникель» и конвертерной пыли сухих электрофильтров плавильного цеха (СЭФ ПЦ) комбината «Печенганикель» ОАО «Кольская ГМК»;

•Разработка и усовершенствование гидрометаллургических схем извлечения рения из вторичного ренийсодержащего сырья – отработанных платино-рениевых катализаторов и отходов рений и рений-рутений содержащих жаропрочных никелевых сплавов (ЖНС).

Научная новизна.

✓ Впервые получены данные по экстракции рения(VII) экстрагентом на основе третичного амина разветвленного строения – три-изо-октиламина (ТиОА) из сернокислых растворов. Установлен характер влияния кислотности водной фазы на экстракцию рения(VII) третичными аминами, установлен максимум экстракции рения(VII) экстрагентом на основе ТиОА при pH~2-3.

✓ Изучено влияние состава экстракционной смеси «третичный амин-модификатор-разбавитель» на экстракционные свойства по отношению к рению(VII). Установлено значительное увеличение экстракционной способности по отношению к рению(VII) экстрагента на основе ТиОА, содержащего в качестве модификатора 2-октанон.

✓ Получены данные по экстракции рения(VII) высокомолекулярными алифатическими спиртами C₇-C₉ различного строения. Впервые показано, что вторичные спирты лучше экстрагируют однозарядные анионные комплексы, включая ReO₄⁻, тогда как первичные спирты лучше извлекают двухзарядные комплексы, что позволяет проводить эффективное отделение рения от молибдена в сернокислых растворах и от платины в хлоридных и сульфатно-хлоридных растворах.

✓ Разработан экстракционный способ извлечения рения из кислых растворов вторичными алифатическими спиртами, а также 2 экстракционные схемы извлечения рения из техногенного сырья, новизна которых подтверждена 3 патентами РФ.

Практическая значимость работы.

✓ Получены данные по экстракции рения(VII) экстрагентом на основе ТиОА из сернокислых растворов, на основе которых может быть выбран состав экстрагента для различных технологических целей.

✓ Определен оптимальный состав экстракционных смесей на основе ТиОА для эффективного извлечения рения из промывных растворов системы МПУ

комбината «Североникель» ОАО Кольская ГМК; предложены 2 экстракционные схемы, обеспечивающие многократное концентрирование рения и отделение его от основного количества примесей.

✓ Разработана и испытана в укрупненном лабораторном масштабе гидрометаллургическая схема извлечения рения из пыли СЭФ ПЦ комбината «Печенганикель» ОАО Кольская ГМК, предусматривающая экстракционное выделение и концентрирование рения экстрагентом на основе ТиОА.

✓ Определены оптимальные условия и вид экстрагента класса высокомолекулярных алифатических спиртов для эффективной экстракции рения(VII) из кислых растворов.

✓ Разработан гидрометаллургический способ извлечения рения из отходов ЖНС различных типов, включающий их окислительное кислотное вскрытие с переводом в раствор основного количества рения и основы сплава с последующим экстракционным отделением рения из раствора вторичным октиловым спиртом.

Достоверность полученных результатов.

Достоверность полученных результатов подтверждается воспроизводимостью результатов анализа, совпадением данных, полученных независимыми методами исследования, положительными результатами укрупненных лабораторных испытаний.

На защиту выносятся:

✓ Результаты исследования экстракции рения(VII) смесями на основе ТиОА;

✓ Результаты исследования экстракции рения(VII) высокомолекулярными алифатическими спиртами C₇-C₉ различного строения;

✓ Гидрометаллургические схемы извлечения рения из отходов газоочистки ОАО Кольская ГМК;

✓ Гидрометаллургическая схема извлечения рения из отходов ЖНС.

Апробация работы.

Основные положения диссертационной работы доложены на XIII Российской конференции по экстракции (Москва, 2004), на XVIII и XIX международных Черняевских конференциях по химии, аналитике и технологии платиновых металлов (Москва, 2006 и Новосибирск, 2010), на XVIII и XIX Менделеевских съездах по общей и прикладной химии (Москва, 2007 и Волгоград, 2011), на II региональной конференции молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем (Крестовские чтения)» (Иваново, 2007), на I, II и III Международных симпозиумах по

сорбции и экстракции «ISSE-2008», «ISSE-2009» и «ISSE-2010» (Владивосток, 2008, 2009, 2010), на V международной научно-практической конференции «Єкологічна безпека: проблеми і шляхи вирішення» (Украина, г. Алушта, 2009), на Международном конгрессе «Цветные металлы – 2010» (г. Красноярск, 2010), на The 7th International Symposium on Technetium and Rhenium: Science and Utilization “ISTR-2011” (Moscow, 2011).

Часть материала диссертации была представлена на «Конкурс работ молодых исследователей в области химии и технологии редких элементов, посвященный 100-летию со дня рождения К.А. Большакова» и была отмечена дипломом победителя в номинации «Лучшая работа аспиранта» (МИТХТ им. М.В.Ломоносова, Москва, 2006).

Публикации.

По материалам диссертации опубликовано 46 научных работ: 14 статей в научных журналах, в том числе в рекомендованных ВАК – 9, получено 3 патента на изобретения.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 6 глав, выводов, списка цитируемой литературы, приложения. Работа изложена на 137 страницах, содержит 23 таблицы, 22 рисунка и список литературы, включающий 143 наименования, 1 приложение.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность выбранной темы, сформулированы цели и задачи исследований, показана научная новизна и практическая значимость работы.

Глава 1. Литературный обзор

В литературном обзоре рассмотрены традиционные и альтернативные сырьевые источники рения. Показано, что в условиях сырьевой базы России перспективным рениевым сырьем являются техногенные отходы медно-никелевого производства и ренийсодержащих жаропрочных сплавов. Анализ поведения рения при переработке медно-никелевого сырья на комбинатах ОАО «Кольская ГМК» показал, что данный металл преимущественно концентрируется в пылях конвертерного передела комбината «Печенганикель» и промывных растворах системы МПУ комбината «Североникель». Приведен обзор мирового опыта извлечения рения из отходов пылегазоочистки производств, перерабатывающих ренийсодержащее сырье (растворов систем МПУ и пылей медно-молибденового производства), а также обзор технологий

извлечения рения из отработанных платино-рениевых катализаторов и отходов ренийсодержащих сплавов. Подчеркнуто, что метод жидкостной экстракции является одним из наиболее широко применяемых для извлечения рения из растворов в технологии рения.

Аналитический обзор научной литературы, посвященной экстракции рения показал, что работы, касающиеся извлечения рения третичными аминами и высокомолекулярными алифатическими спиртами во многих случаях носят прикладной характер, экспериментальные данные противоречивы, сведения о характере влияния строения экстрагента на экстракционные свойства отсутствуют.

Глава 2. Объекты и методы исследований

В главе 2 описаны методики проведения и изучения экстракционных процессов, приведены характеристики использованных в работе экстрагентов и их компонентов. Приведен состав исходного сырья – ренийсодержащих отходов (Табл. 1), описаны методики получения и состав растворов гидрометаллургической переработки твердофазных продуктов (конвертерной пыли, отработанных платино-рениевых катализаторов и отходов ренийсодержащих ЖНС). Описаны схемы лабораторных установок, методики проведения экспериментов, методы исследования экстракционных равновесий, а также использованные в работе методы физико-химического анализа. Статистическую обработку результатов экспериментов проводили с использованием стандартного табличного редактора MS Excel 97.

Таблица 1 - Типичный состав ренийсодержащих отходов.

Отход	Тип	Содержание компонентов, мас.% *	
		Re	Прочее
Промывной раствор системы МПУ «Североникель»	Раствор	0.005	H ₂ SO ₄ 440, Cl ⁻ 4.8, Ni 9.0, Fe 0.6, Cu 0.54, Zn 0.05, Os 0.012
Конвертерные пыли СЭФ ПЦ «Печенганикель»	Дисперсный порошок	0.057	Fe 5.7, As 4.52, Ni 3.4, Pb 3.0, Cu 2.0, Zn 1.5, Ag 0.3, Te 0.29, Se 0.17, Ge 0.16, Cd 0.12, Mo 0.078
Отработанный катализатор КР-104	Гранулы	0.2	Al ₂ O ₃ –основа, Pt 0.3
Шлиф-отходы сплава ЖС-32	Дисперсный порошок	2.3	Ni 61.0, Al 18.2, Co 6.8, Cr 3.4, W 4.3, Ta 1.6, Mo 0.9
Сплав кусковых отходов ЖС-32 с Al	Дисперсный порошок	1.5	Ni 48.0, Al 32.0, Co 6.3, Cr 3.1, W 6.5, Ta 1.1, Mo 0.9
Отходы разлива сплава ВЖМ-4	Скрап	2.16	Ni 41.8, Al 3.1, Co 3.9, Cr 5.1, W 2.1, Ta 1.3, Mo 1.6, Ru 0.89

*- состав жидких продуктов указан в г/л.

Глава 3. Изучение закономерностей экстракции рения(VII) третичными аминами из сернокислых растворов

Представлены результаты исследования экстракции рения(VII) ТиОА из модельных сернокислых растворов. Изучено влияние состава водной и органической фаз на экстракционное равновесие.

Установлено, что процесс экстракции рения(VII) ТиОА характеризуется быстрой кинетикой, равновесие в системе устанавливается за 5 минут, поэтому эксперименты проводили в течение указанного времени. Гидродинамические характеристики ТиОА позволяют использовать растворы с концентрацией амина до 30-35 об.%. С увеличением концентрации ТиОА коэффициенты распределения рения(VII) значительно возрастают (Табл. 2).

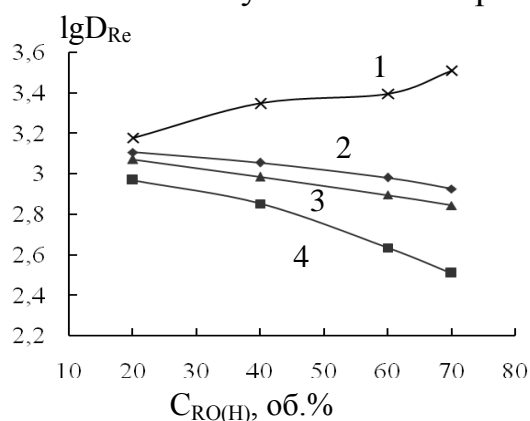
Таблица 2 – Влияние концентрации амина на экстракцию рения(VII) растворами ТиОА с добавлением 20% 2-октанола в инертном разбавителе (и.р.) $C(\text{Re})_{\text{исх.}}=0.2$ г/л, $C(\text{H}_2\text{SO}_4)=4$ моль/л, О:В=1:25, $\tau=5$ мин., и.р.-Escaid 100

$C(\text{ТиОА}), \text{ об.}\%$	$C(\text{Re})_{\text{орг.}}, \text{ г/л}$	D_{Re}	$E_{\text{Re}}, \%$
5	3.92	84.5	77.2
10	4.68	298.7	92.3
20	4.90	696.4	96.5
30	4.97	1177.4	97.9

Использование концентрированных растворов ТиОА дает возможность проводить экстракцию в условиях значительного избытка водной фазы. В частности, при экстракции из раствора, содержащего 1.3 г/л рения(VII) и 4 моль/л H_2SO_4 , 30 об.%-ным ТиОА в октиловом спирте, изменение соотношения объемов фаз от О:В=1:1 до О:В=1:100 приводит к снижению степени извлечения менее, чем в 2 раза. При этом концентрация металла в экстракте возрастает более чем в 50 раз (с ~1.3 до 67.5 г/л). Полученные данные подтверждают возможность многократного концентрирования рения(VII) в органической фазе.

Заметное влияние на свойства экстрагента на основе ТиОА по отношению к рению(VII) оказывает вид и концентрация модификатора. Как видно из Рис. 1, при использовании традиционного модификатора – изомеров октилового спирта, увеличение его концентрации в экстрагенте с 20 до 70 об.% приводит к некоторому снижению D_{Re} (в 1.5-3 раза) за счет образования сольватов типа $(\text{R}_3\text{NH})_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{ROH}$. При этом имеет определенное значение строение изомера спирта, и экстракционная способность растворов ТиОА в зависимости от вида спирта снижается в ряду: 2-этилгексанол-1 > 2-октанол > 1-октанол. Такой порядок, вероятно, обусловлен стерическими затруднениями при сольватации ТиОА молекулами спиртов разветвленного строения. При использовании кетона в качестве модификатора наблюдается обратная зависимость (Рис. 1). Различное влияние добавок спирта и кетона на

экстракционные свойства ТиОА, по-видимому, связано с различным характером при их сольватационном взаимодействии с ТиОА. Спирт, являясь электрофильным реагентом, сольватирует анионную часть соли амина с образованием относительно устойчивых сольватов, что приводит к снижению экстракционной способности соли амина. В отличие от спирта кетон является нуклеофильным разбавителем, и в этом случае, по-видимому, происходит сольватация электроноакцепторного центра экстрагента – катиона соли амина. При этом электронная плотность на функциональной группе амина увеличивается, что приводит к возрастанию основности соли ТиОА и возрастанию экстракционных свойств по отношению к рению(VII). Кроме того, известно, что сольватация электроноакцепторной части молекулы соли третичного амина снижает самоассоциацию экстрагента, что также может способствовать усилению экстракционных свойств смеси.



Состав экстракционных смесей, об.%

1, x – 30 ТиОА+2-октанон в и.р.;

2, ♦ – 30 ТиОА+2-этилгексанол-1 в и.р.;

3, ▲ – 30 ТиОА+2-октанол в и.р.;

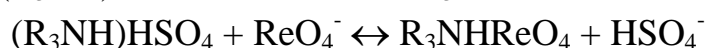
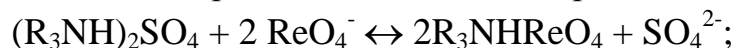
4, ■ – 30 ТиОА+1-октанол в и.р.

$C(Re)_{исх.} \sim 0.2$ г/л, $C(H_2SO_4) = 4$ моль/л, O:B=1:25,

$\tau = 5$ мин., и.р. – Escaid 100.

Рисунок 1 – Влияние вида и концентрации модификатора в смеси на извлечение рения(VII) экстракционными смесями на основе ТиОА

Помимо состава экстрагента, значительное влияние на D_{Re} при экстракции смесями на основе третичных аминов оказывает кислотность водной фазы. В отличие от данных некоторых авторов, установлено, что увеличение кислотности водной фазы в области 0.1-8 моль/л H_2SO_4 приводит только к снижению коэффициентов распределения рения(VII) вне зависимости от состава экстрагента (Рис. 2), что согласуется с представлениями об анионообменном механизме экстракции ReO_4^- солями третичных аминов:



Очевидно, что любое повышение концентрации H_2SO_4 способствует снижению экстракции рения(VII).

Максимум на кривой зависимости $D_{Re}-C(H_2SO_4)$ установлен в слабокислой области при pH 1-3 (Рис. 2, б). Снижение экстракционной способности ТиОА с pH связано с ограниченной областью существования амина, как относительно слабого основания ($pK_a \sim 6$), в протонированной форме, необходимой для экстракции по анионообменному механизму. Возможность экстракции рения(VII) смесью ТиОА с кетоном в слабощелочной области

(pH~5-7) косвенно подтверждает предположение о более высокой основности амина в такой системе.

Увеличение концентрации рения(VII) в водной фазе несколько снижает коэффициенты распределения, и наиболее эффективно экстракция протекает из бедных по рению растворов. Тем не менее, даже при исходной $C(\text{Re}) \sim 8.7$ г/л за 1 ступень при O:B=1:25 из 4 моль/л H_2SO_4 раствора извлечение 20 об.% ТиОА в 2-октаноле достигает 51.8%, что свидетельствует о высокой емкости экстрагента по рению(VII).

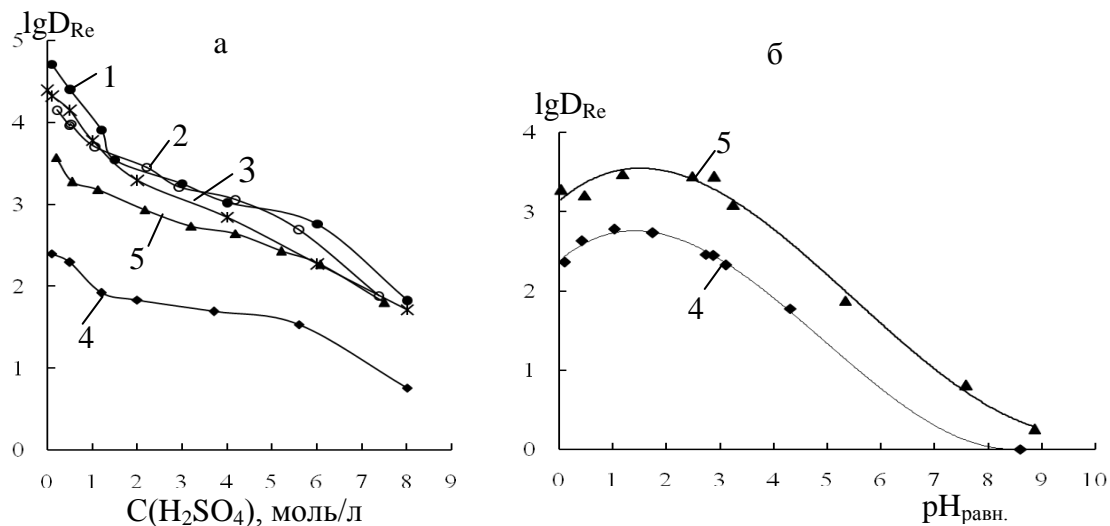


Рисунок 2 – Влияние концентрации H_2SO_4 и pH водной фазы на экстракцию рения(VII) экстракционными смесями различного состава на основе третичных аминов

Состав экстракционных смесей, об. %:

1, ● – 30 ТиОА 20 РОН в и.р.; 2, ○ – 30 ТОА 20 РОН в и.р.; 3, ж – 30 ТАА 20 РОН в и.р.; 4, ◆ – 5 ТиОА 20 РОН в и.р., где РОН – октиловый спирт; 5, ▲ – 5 ТиОА 95 РО, где РО – октиловый кетон, и.р. – Escaid 100.

$C(\text{Re})_{\text{исх.}} \sim 0.2$ г/л, O:B=1:25, $\tau=5$ мин.

При определении полной емкости по рению(VII) двухкомпонентной экстракционной смеси, содержащей 20 об.% ТиОА в 2-октаноле, была установлена сверхстехиометрическая экстракция ReO_4^- . По результатам анализа полная емкость по рению(VII) данного экстрагента составила 116.4 г/л, что соответствует 0.63 моль/л ReO_4^- . При этом молярная концентрация ТиОА в экстрагенте составляет лишь 0.45 моль/л. Методом сдвига равновесия было установлено, что рений(VII) в органическую фазу извлекается в виде R_3NHReO_4 . Поскольку анион ReO_4^- не склонен к полимеризации, дополнительная экстракция рения(VII), по-видимому, осуществляется входящим в состав экстрагента алифатическим спиртом.

Для уточнения механизма экстракции рения(VII) изучены ИК-спектры исходных и насыщенных рением(VII) экстракционных смесей на основе ТиОА (Рис. 3) состава, об. %: 20 ТиОА+20 2-октанол в и.р. (а) и 20 ТиОА в 2-октаноле (б). В ИК-спектрах экстрагента в сульфатной форме (2) по сравнению с исходным (1) появляются интенсивные полосы в области 1190-1220 (ν_3) и 580

(ν_4) cm^{-1} , относящиеся к сульфат-иону. В насыщенных ренийем(VII) экстрактах (3) данные полосы практически исчезают, с одновременным появлением интенсивной полосы перренат-иона в области $905\text{-}910\text{ cm}^{-1}$. Отсутствие расщепления полосы указывает на то, что катионная и анионная части экстрагируемого комплекса связаны преимущественно ионной связью. Таким образом, совокупность данных ИК-спектров свидетельствует об анионообменном механизме экстракции рения(VII) ТиОА. Следует отметить, что в спектре насыщенного рениевого экстракта (3) на основе 20 об.% ТиОА в 2-октаноле (б) имеется также менее интенсивная полоса сульфат-иона и широкая полоса в области 1700 cm^{-1} , характерная для иона гидроксония H_3O^+ , что согласуется с предположением о дополнительной экстракции рения(VII) (а также H_2SO_4) спиртом по гидратно-сольватному механизму из кислых растворов.

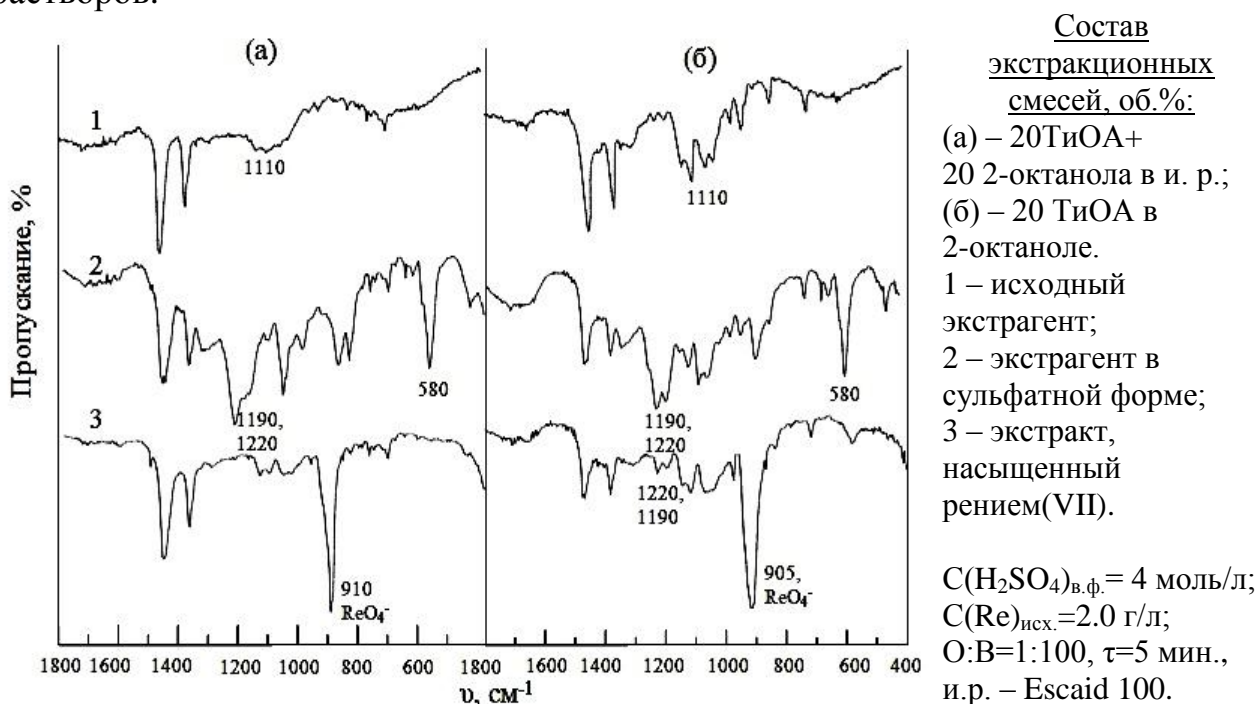


Рисунок 3 – ИК-спектры экстракционных смесей на основе ТиОА

При изучении реэкстракции рения(VII) из смесей на основе ТиОА было установлено, что для извлечения металла из экстрактов, содержащих кетон, необходимы более жесткие условия, чем из содержащих спирт. В частности, если при использовании 3-6 моль/л NH_4OH эффективная реэкстракция рения(VII) из смеси ТиОА с октиловым спиртом возможна при $\text{O}:\text{B} = (1\text{-}5):1$, то для извлечения $\sim 90\%$ металла из смеси ТиОА с 2-октанолом необходимо $\text{O}:\text{B} = 1:10$ и/или применение более активного щелочного реагента NaOH .

Таким образом, для эффективного концентрирования рения(VII) в реэкстракте целесообразно использовать экстрагент на основе ТиОА с октиловым спиртом в качестве модификатора.

Глава 4. Изучение закономерностей экстракции рения(VII) алифатическими спиртами из кислых растворов

В главе 4 представлены результаты исследования экстракции рения(VII) высокомолекулярными алифатическими спиртами различного строения из растворов H_2SO_4 и HCl . Обладая удовлетворительными физико-химическими свойствами и гидродинамическими характеристиками, алифатические спирты, содержащие 7-9 атомов углерода, могут быть использованы в экстракционной технологии без дополнительного разбавления и модифицирования. Поэтому основным фактором, влияющим на параметры межфазного распределения рения(VII) является состав водной фазы. Равновесие в системе устанавливается быстро, эксперименты проводили при времени контакта фаз 5 минут.

Получены данные по влиянию концентраций серной и соляной кислот на D_{Re} при экстракции изомерами алифатических спиртов C_7-C_9 . (Рис. 4).

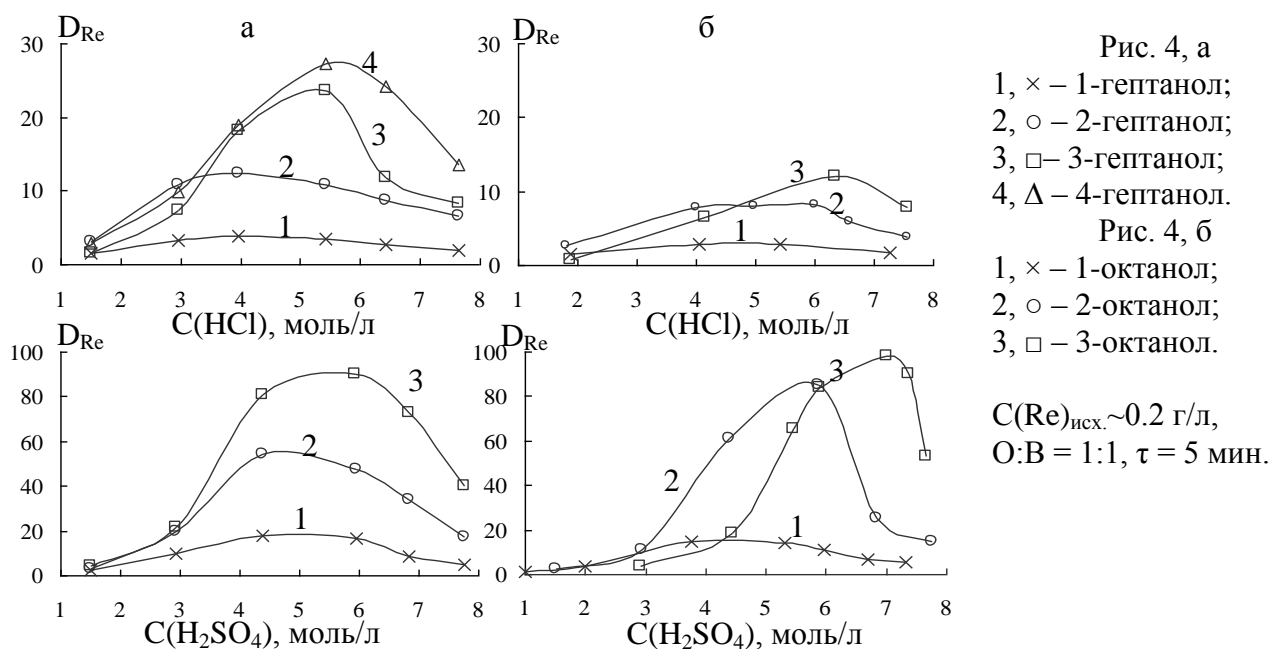
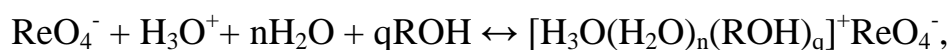


Рисунок 4 – Влияние концентрации HCl и H_2SO_4 в водной фазе на экстракцию рения(VII) алифатическими спиртами C_7-C_8 различного строения

Для всех рассмотренных экстракционных систем характерна зависимость $D_{Re}-C_{HX}$, проходящая через максимум при концентрации минеральной кислоты $\sim 4-7$ моль/л в зависимости от строения спирта и природы кислоты. Наличие максимума связано с разнонаправленным действием увеличения кислотности водной фазы на экстракционное равновесие: с одной стороны, присутствие кислоты в системе необходимо для образования катионного комплекса с нейтральным экстрагентом в соответствии с представлениями о гидратно-сольватном механизме экстракции рения(VII) алифатическими спиртами:



что приводит к первоначальному возрастанию D_{Re} в слабо- и умереннокислых областях. В то же время алифатические спирты достаточно хорошо экстрагируют минеральные кислоты по тому же механизму, коэффициенты распределения кислот D_{HX} с увеличением их концентрации также возрастают. Поэтому при определенном уровне C_{HX} в системе начинается подавление экстракции рения(VII) за счет усиления конкурирующего процесса экстракции минеральной кислоты.

Как видно из Рис. 4, наибольшее влияние на экстракцию рения(VII) помимо кислотности оказывает положение гидроксильной группы спирта. Коэффициенты распределения D_{Re} при переходе от первичных к вторичным спиртам возрастают в несколько раз, что связано, по-видимому, с большей основностью последних. Изменение длины углеводородного радикала спиртов C_7 - C_9 и увеличение концентрации металла в водной фазе в меньшей степени сказывается на экстракции рения(VII).

Поскольку в литературе сведения о влиянии строения спиртов на их экстракционные свойства весьма ограничены, получены дополнительные данные по экстракции некоторых сопутствующих рению в технологических растворах элементов. Как видно из Табл. 3, вторичные алифатические спирты лучше экстрагируют однозарядные анионы (ReO_4^- , FeCl_4^- , AuCl_4^-), а первичные – двухзарядные ($\text{MoO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$, PtCl_6^{2-}). Данный факт, по-видимому, связан со стерическими затруднениями при взаимодействии крупных двухзарядных анионов со вторичной OH-группой. Эффект более высокой основности функциональной группы вторичных спиртов проявляется только при экстракции однозарядных анионов, что обеспечивает высокую селективность экстракции ReO_4^- вторичными спиртами в присутствии двухзарядных анионов.

Таблица 3 – Влияние строения октиловых спиртов на экстракцию некоторых элементов из кислых растворов.

O:B=1:1, $\tau=5$ мин., $C(\text{Me})_{\text{исх.}} \sim 10^{-3}$ моль/л.

Экстрагент	D_{Me} при концентрации минеральной кислоты в в.ф.					
	6 моль/л H_2SO_4		6 моль/л HCl			
	ReO_4^-	$\text{MoO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$	ReO_4^-	FeCl_4^-	AuCl_4^-	PtCl_6^{2-}
1-октанол	10	0.4	2.6	17	280	1.1
2-октанол	82	0.2	8.2	50	570	0.4
3-октанол	90	0.1	11.6	-	-	0.2

Установление состава экстрагируемых комплексов в случае экстракции алифатическими спиртами осложняется соэкстракцией минеральной кислоты и воды. Анализ данных, полученных методом сдвига равновесия, показал, что

положение гидроксильной группы спирта влияет на состав экстрагируемых комплексов. В частности, установлено, что при экстракции из кислых растворов HCl и H₂SO₄ рений(VII) переходит в фазу 2-октанола в виде дисольвата, а в фазу 1-октанола – в виде смеси моно- и дисольватов. При определении полной емкости 2-октанола по рению(VII), которая составила 102.8 г/л или 0.55 моль/л при экстракции из 4 моль/л H₂SO₄, достигается мольное соотношение $\nu(\text{ROH}):\nu(\text{Re}) \sim 11.5$, которое даже с учетом соэкстракции ~ 0.2 моль/л H₂SO₄ не дает представлений о стехиометрическом составе экстрагируемого комплекса.

Изучение ИК-спектров 2-октанола и экстрактов на его основе подтвердило предположение о гидратно-сольватном механизме экстракции рения(VII). В ИК-спектрах экстрактов, насыщенных H₂SO₄ и ReO₄⁻, наблюдается смещение полос валентных колебаний $\nu(\text{C}-\text{O})$ вторичного спирта в более длинноволновую область (с 1100 и 1140 см⁻¹ до 1060 и 1000 см⁻¹ соответственно) вследствие вхождения молекул спирта в состав экстрагируемого соединения. В экстрактах также проявляются полосы при 1160 (ν_3), 600 и 560 (ν_4) см⁻¹, которые могут быть отнесены к сульфат-иону, и трижды вырожденные колебания перренат-иона ReO₄⁻ при 900 см⁻¹. Кроме того, появляется широкая полоса в области 1700 см⁻¹, характерная для иона H₃O⁺, а также значительное увеличивается поглощение в области 3200-3400 см⁻¹, что свидетельствует о появлении в экстрактах сильно связанной воды.

По температурной зависимости в координатах $\lg D_{\text{Re}}-1/T$ оценены термодинамические параметры процесса экстракции рения(VII) 2-октанолом из кислых растворов. Обработка результатов проводилась при использовании уравнений:

$$\lg D_{\text{Me}} = - \frac{\Delta H}{2,3026RT} + \frac{\Delta S}{2,3026R} \quad (1),$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (2).$$

Рассчитанные из полученных данных значения для серно- и солянокислых растворов составили соответственно: $\Delta H^\circ = -15.45$ и -10.77 кДж·моль⁻¹, $\Delta S^\circ = -19.8$ и -17.4 Дж·(моль·К)⁻¹, $\Delta G^\circ = -9.56$ и -5.59 кДж·моль⁻¹. Таким образом, экстракция рения(VII) вторичным октиловым спиртом является экзотермическим процессом, который сопровождается уменьшением энтропии ($\Delta S^\circ < 0$), что, по-видимому, связано с упорядочением ориентации молекул экстрагента при образовании гидратно-сольватных комплексов рения(VII) в органической фазе.

При изучении процесса реэкстракции рения(VII) из экстрактов на основе 2-октанола установлено, что количественное извлечение рения из органической фазы возможно лишь при использовании щелочных растворов. Водная реэкстракция рения(VII) не превышает 30% за одну ступень при O:B=1:1, при практически полной реэкстракции минеральной кислоты. Возможность водной

промывки без значительных потерь рения(VII) позволяет снизить степень извлечения сульфат-ионов в щелочной реэкстракт.

Укрупненные лабораторные испытания, проведенные на каскаде экстракторов смесительно-отстойного типа, показали возможность экстракционного концентрирования рения(VII) при использовании в качестве экстрагента вторичного октилового спирта. При проведении экстракции на 4 ступенях при О:В=1:5 и водной промывки (1 ступень) и реэкстракции 3 моль/л NH_4OH (1 ступень) при О:В=5:1 в противоточном режиме из модельного раствора, содержащего 0.23 г/л рения(VII) и 6.5 моль/л H_2SO_4 удалось извлечь более 99% металла и сконцентрировать его в аммиачном реэкстракте в 18.5 раз.

Таким образом показано, что вторичные алифатические спирты $\text{C}_7\text{-C}_9$ являются перспективными экстрагентами рения(VII) из кислых растворов.

Глава 5. Разработка экстракционных схем извлечения рения из отходов системы пылегазоочистки медно-никелевого производства.

В главе 5 представлены результаты лабораторных и укрупненных лабораторных испытаний экстракционных схем извлечения и концентрирования рения из промывных растворов системы МПУ комбината «Североникель» и растворов выщелачивания конвертерных пылей комбината «Печенганикель» ОАО Кольская ГМК.

Оборотные промывные растворы системы МПУ комбината «Североникель» содержат 300-700 г/л H_2SO_4 и только 0.003-0.006 г/л Re. Растворы выщелачивания пыли СЭФ ПЦ комбината «Печенганикель», также отличаются незначительным содержанием рения (~0.004-0.006 г/л), но имеют невысокую кислотность (рН~0.8). Очевидно, что для эффективного извлечения и концентрирования рения из таких растворов целесообразно применять экстрагенты на основе третичных аминов, имеющих высокие коэффициенты распределения рения в широкой области концентраций H_2SO_4 .

Для извлечения рения из промывных растворов МПУ комбината «Североникель» были разработаны 2 экстракционных схемы, предусматривающие извлечение рения. На основе полученных данных для комплексной технологии промывных растворов предложен и опробован экстрагент, содержащий 30 об.% ТиОА в 2-октаноле. Указанная схема предусматривает извлечение из растворов МПУ H_2SO_4 , Re и Os на стадии экстракции с последующей водной реэкстракцией H_2SO_4 . При этом рений и осмий в цикле экстракции-реэкстракции кислоты накапливаются в экстрагенте, который периодически выводят на щелочную реэкстракцию для получения рений-осмиевого концентрата. Установлено, что использование экстрагента предложенного состава позволяет извлечь из растворов МПУ около 70% H_2SO_4 , порядка 90% рения и 70% Os.

По другому варианту предусматривается селективное извлечение рения из растворов МПУ после предварительного экстракционного отделения осмия. Поскольку осмий в промывной кислоте может находиться в восстановленной форме, раствор обрабатывают гипохлоритом натрия при контроле ОВП до 800-1000 мВ для перевода его в форму Os(VIII). После чего Os(VIII) экстрагируют керосином. В результате степень извлечения осмия достигает 95%, а рений полностью остается в растворе. Состав раствора после отделения осмия представлен в Табл. 4.

Таблица 4 – Состав растворов переработки отходов ОАО Кольская ГМК.

Тип раствора	Содержание, г/л					
	H ₂ SO ₄	As	Zn	Fe	Mo	Re
Промывной раствор системы МПУ «Североникель»	440	1.2	0.05	0.6	0.002	0.0050
Раствор выщелачивания пыли СЭФ ПЦ «Печенганикель»	pH=0.8	10.4	1.71	11.7	0.012	0.0066

Для концентрирования рения из промывного раствора опробованы 2 экстракционные смеси на основе ТиОА следующего состава, об. %: 20 ТиОА и 20 2-октанола в и.р. Escaid 100 (1) и 20 ТиОА в 2-октаноле (2) в сульфатной форме. Экстракцию в обоих случаях проводили из 1 л раствора при соотношении О:В=1:25, затем экстракт промывали водой при О:В=1:2 и реэкстрагировали рений 3 моль/л NH₄OH при О:В=1:1.

В результате были получены аммиачные растворы, содержащие 0.11 и 0.088 г/л Re для смесей (1) и (2) соответственно, что отвечает извлечению рения на 89.8 и 71.8% за одну ступень экстракции. По результатам анализа в реэкстрактах в заметных количествах обнаружен только мышьяк (0.016 и 0.029 г/л для реэкстрактов из (1) и (2) смесей). Коэффициенты разделения элементов $K_{Re/As}$ при этом составили 1370 и 244 соответственно. Таким образом, для селективного извлечения и концентрирования рения из растворов МПУ рекомендован экстрагент на основе ТиОА, содержащий минимальное количество спирта в качестве модификатора. При организации процесса в противоточном режиме на каскаде экстракторов достигнута более высокая степень извлечения и концентрирования рения.

Установлено, что для перевода основной части рения (~90%) из пыли СЭФ ПЦ комбината «Печенганикель» в раствор достаточно водного выщелачивания при 80°C в течение 1 часа. Для выделения и концентрирования рения из растворов выщелачивания пыли (см. Табл. 4) была выбрана экстракционная смесь состава, об. %: 15 ТиОА, 10 2-октанола в и.р. в сульфатной форме, имеющая высокую экстракционную способность по отношению к рению при незначительной соэкстракции примесей мышьяка и молибдена. Экстракцию вели при О:В=1:20, водную промывку при О:В=1:2,

реэкстракцию проводили 3 моль/л NH_4OH при $\text{O}:\text{B}=1:1$. Анализ реэкстракта на примеси показал наличие в нем 0.028 г/л As и 0.026 г/л Mo при содержании рения 0.084 г/л, что соответствует извлечению только 4.3% Mo и 0.01% As при практически полном выделении рения и концентрировании его в 20 раз.

Работоспособность экстракционной технологии концентрирования рения из раствора выщелачивания пыли СЭФ была проверена в укрупненном масштабе, для чего были проведены испытания на лабораторном каскаде экстракторов смесительно-отстойного типа. В качестве экстрагента использовали экстракционную смесь, содержащую, в об. %: 15 ТиОА, 10 2-октанола в и.р. в сульфатной форме. Процесс вели в противоточном режиме, используя для экстракции 2 ступени при соотношении фаз $\text{O}:\text{B}=1:10$, для водной промывки – 1 ступень при $\text{O}:\text{B}=1:1$, для реэкстракции 2 моль/л NaOH – 2 ступени при $\text{O}:\text{B}=5:1$. Было переработано ~20 л раствора выщелачивания пыли СЭФ и получен реэкстракт, содержащий, г/л: 0.181 Re, 0.040 Mo и 0.17 As. Таким образом, в результате укрупненного эксперимента установлена возможность эффективного извлечения (более 98%) и концентрирования (в ~30 раз) рения при отделении его от основной части макро- и микропримесей.

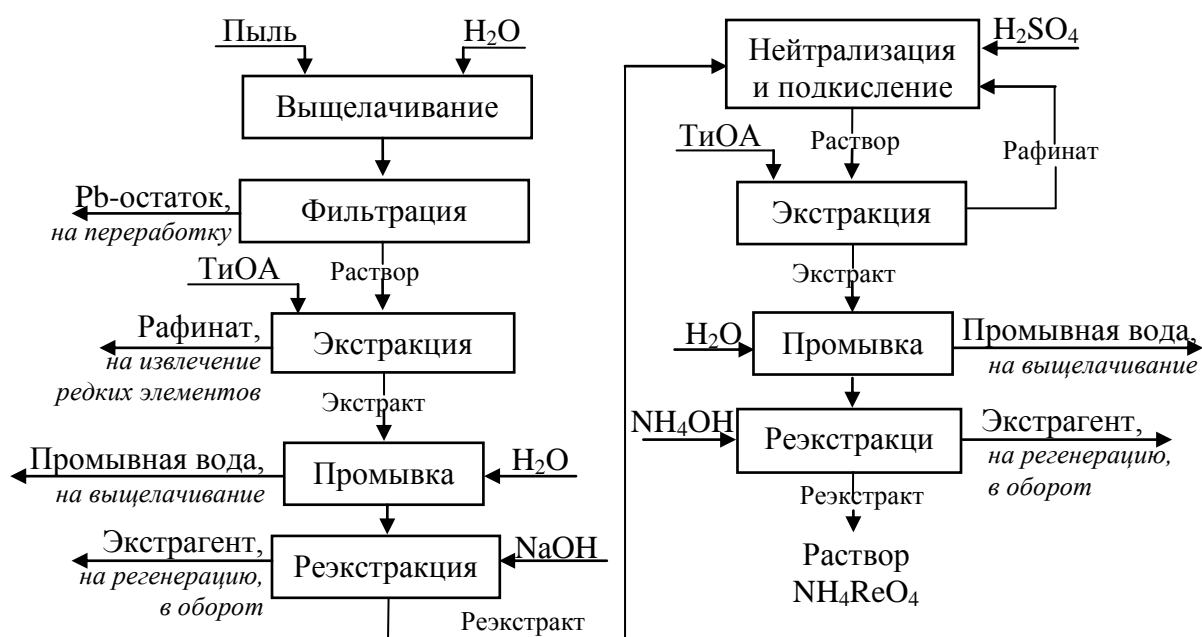


Рисунок 5 – Принципиальная схема гидрометаллургической технологии конвертерных пылей медно-никелевого производства с извлечением рения

Для получения более концентрированных и чистых рениевых растворов предложено проводить повторное экстракционное концентрирование рения после нейтрализации и подкисления реэкстракта до 2 моль/л H_2SO_4 экстрагентом того же состава. В результате лабораторных испытаний процесса,

включающего экстракцию при O:B=1:20, промывку при O:B=1:1, реэкстракцию 3 моль/л NH₄OH при O:B=3:1. Из подкисленного реэкстракта за 1 ступень удалось извлечь 94.1% рения при соэкстракции ~1.0% As и <0.5% Mo, что соответствует коэффициентам разделения элементов $K_{Re/As} \sim 1570$, $K_{Re/Mo} \sim 3130$. Полученный реэкстракт содержал, г/л: 8.63 Re, <0.0005 Mo, <0.001 As.

На основе полученных данных предложена гидрометаллургическая схема извлечения рения из пыли СЭФ ПЦ комбината «Печенганикель» ОАО Кольская ГМК (Рис. 5). Сквозное извлечение рения из пыли по предлагаемой схеме достигает ~87%.

Глава 6. Извлечение рения из вторичного ренийсодержащего сырья

В главе 6 представлены результаты лабораторных и укрупненных лабораторных испытаний экстракционных схем извлечения рения из растворов гидрометаллургической переработки отработанных платино-рениевых катализаторов и отходов рений и рений-рутений содержащих ЖНС.

Растворы выщелачивания отработанных платинорениевых катализаторов КР-104, полученные по способу, включающему селективное окислительное выщелачивание платины и рения из прокаленного катализатора 6 моль/л H₂SO₄ в присутствии 50 г/л NaCl, содержали 4.7 моль/л H₂SO₄, 0.67 г/л Re и 0.74 г/л Pt, а также 6.0 г/л Al. Данные о селективности вторичных спиртов позволили предположить их эффективность для отделения рения из раствора выщелачивания. Однако, в результате испытаний процесса на каскаде экстракторов в противоточном режиме (5 ступеней экстракции, по 2 ступени на водную промывку и реэкстракцию при варьировании соотношений O:B) глубокого разделения этих элементов не было достигнуто, содержание элементов в реэкстракте составило, г/л: 2.63 Re и 0.08 Pt. Для получения более чистого ренийсодержащего раствора предложено проводить повторное экстракционное концентрирование 2-октанолом после подкисления реэкстракта H₂SO₄ до 5 моль/л. При этом был достигнут более высокий коэффициент разделения элементов ($K_{Re/Pt}=500$), содержание Pt в реэкстракте удалось снизить до 0.0005 г/л. Таким образом, показана возможность глубокого разделения Pt и Re экстракцией вторичными спиртами, что может быть использовано в технологии рециклинга отработанных платинорениевых катализаторов.

Экстракционный способ селективного извлечения рения 2-октанолом был опробован для переработки сернокислых растворов выщелачивания отходов ЖНС 2х типов: рений и рений-рутений содержащих (см. Таблицу 1).

Разработанная технология отходов ЖНС предусматривает возможность переработки как мелкодисперсных отходов (шлиф-отходов), так и кусковых отходов (скрапа, лома). Для облегчения диспергирования кусковые отходы сплавляли с 20-30 мас.% гранулированного металлического алюминия в восстановительных условиях (в углеродном тигле под слоем угля) при температуре 1500-1700°C для перевода никелевой основы сплава в Ni₃Al,

отличающийся низкотемпературной хрупкостью. Полученный плав измельчали на стандартном оборудовании.

Таблица 5 – Состав растворов выщелачивания отходов ЖНС типа ЖС-32 и ВЖМ-4.

Тип раствора	Выщелачиваемый продукт	Содержание, г/л							
		H ₂ SO ₄	Ni	Co	Cr	Al	Mo	W	Re
1	Шлиф-отходы ЖС-32	420	36.0	5.7	3.6	0.5	0.7	0.01	2.4
2	Диспергированный сплав ЖС-32+Al	370	21.8	3.0	1.4	15.0	0.36	0.25	0.75
3	Диспергированный сплав ВЖМ-4+Al*	600	17.3	1.4	21.0	7.0	0.8	-	1.1
4	Шлиф-отходы ЖС-32	450	30.2	4.2	3.1	0.4	0.6	0.01	2.0

* - указан состав раствора после отгонки рутения и восстановления избытка K₂Cr₂O₇.

Для выщелачивания диспергированных отходов ренийсодержащих ЖНС типа ЖС-32 применяли 5-6 моль/л H₂SO₄ в присутствии окислителя H₂O₂ при поддержании ОВП на уровне 0.55-0.75 В, что обеспечивает извлечение в раствор до 99.2% рения.

Для эффективного перевода в раствор рения (99.9%) и рутения (99.9%) из диспергированных отходов ЖНС ВЖМ-4 необходимы более жесткие условия, поэтому применяли метод гидрохлоридного выщелачивания в присутствии газообразного Cl₂ (ОВП ~ 0.75 В). Для отделения рутения хлоридный раствор выщелачивания подкисляли H₂SO₄ до содержания кислоты 5-6 моль/л и отгоняли RuO₄ в присутствии сильного окислителя (K₂Cr₂O₇) методом гидротермальной отгонки. Поскольку маточный ренийсодержащий раствор отгонки рутения содержал окислитель, способный окислять вторичные спирты до кетонов, избыток Cr(VI) восстанавливали путем нагревания раствора с исходным диспергированным сплавом до восстановления Cr(VI) до Cr(III). Состав растворов, использованных в лабораторных (1-3) и укрупненных лабораторных (4) испытаниях, представлен в Табл. 5.

Лабораторные испытания, проведенные с растворами различных типов, показали возможность селективного выделения рения из растворов переработки ЖНС. В Табл. 6 представлены результаты экспериментов, включающих 1 ступень экстракции 2-октанолом, насыщенным H₂SO₄, из растворов выщелачивания ЖНС при отношении органической и водной фаз на стадии экстракции и реэкстракции О:В=1:1 и варьировании О:В на стадии промывки.

Как видно из Табл. 6, во всех случаях достигается достаточно высокое извлечение рения в экстракт за 1 ступень – на 93.0-97.9% при соэкстракции не более 23% молибдена. Причем, в последнем случае соэкстракция молибдена

значительно ниже, что, по-видимому, связано с изменением формы нахождения данного элемента в растворе в процессе его окислительно-восстановительной обработки для отделения рутения. Селективность экстракции заметно повышается путем водной промывки экстракта при O:B=(2-5):1. Поскольку при этом наблюдается заметное извлечение рения в промывные воды (~ 20%), их необходимо возвращать на стадию экстракции.

Таблица 6 – Результаты лабораторных экспериментов по экстракции рения 2-октанолом из растворов выщелачивания отходов ЖНС.

Операция Тип раствора	Извлечение в экстракт, % O:B=1		Извлечение в промывной раствор, %			Извлечение в реэкстракт, % O:B=1		Содержание в реэкстракте, г/л	
	Re	Mo	O:B	Re	Mo	Re	Mo	Re	Mo
1	97.9	22.8	2:1	23.0	75.0	79.1	5.7	1.9	0.04
2	97.3	19.4	5:1	20.5	61.9	77.3	7.5	0.58	0.027
3	93.0	3.0	1:1	38.1	98.0	37.3	<0.25	0.41	<0.002

Для повышения степени извлечения рения и его отделения от примесей были проведены укрупненные испытания на лабораторном каскаде экстракторов смесительно-отстойного типа с использованием 3 ступеней для экстракции при O:B=1:2, 2 ступеней для промывки экстракта при O:B=5:1, и 2 ступеней для реэкстракции 3 моль/л раствором NH₄OH при O:B=3:1. При переработке порядка 10 л объединенного раствора выщелачивания шлиф-отходов (4, Табл. 5), содержащего 2.0 г/л Re, 0.6 г/л Mo и 4.5 моль/л H₂SO₄, был получен аммиачный реэкстракт, содержащий 12 г/л рения и <0.001 г/л Mo. После упаривания последнего был выделен очищенный от основных примесей NH₄ReO₄. Результаты спектрального анализа полученной соли представлены в Табл. 7, которая может быть использована при получении лигатур для жаропрочных сплавов.

Таблица 7 – Результаты спектрального анализа перрената аммония, полученного из отходов ренийсодержащего ЖНС.

Примесь	Ni	Co	Al	Cr	Fe	Mo	W	Ta
Содержание, мас. %	0.001	<0.003	≥ 0.01	<0.003	≥ 0.01	<0.003	<0.01	<0.03

Таким образом, в результате проведенных испытаний установлена возможность селективного экстракционного извлечения рения из растворов сложного солевого состава с получением чистого перрената аммония. На Рис. 6 представлена принципиальная схема гидрометаллургической технологии переработки отходов ренийсодержащих ЖНС с извлечением рения и регенерацией H₂SO₄. Сквозное извлечение рения при переработке отходов ЖНС по предложенной схеме достигает ~98.0%.

Расчеты показали, что при переработке 1 тонны отходов ЖНС, например шлиф-отходов сплава ЖС-32, по предлагаемой гидрометаллургической схеме может быть получено порядка 23 кг рения в виде перрената аммония, стоимость которого на сегодняшний день оценивается в 4 млн. 657 тыс. руб. (155.2 тыс. долл.). При этом затраты на реагенты для переработки 1 тонны отходов по данной схеме составляют не более 0.5% от стоимости товарной соли.

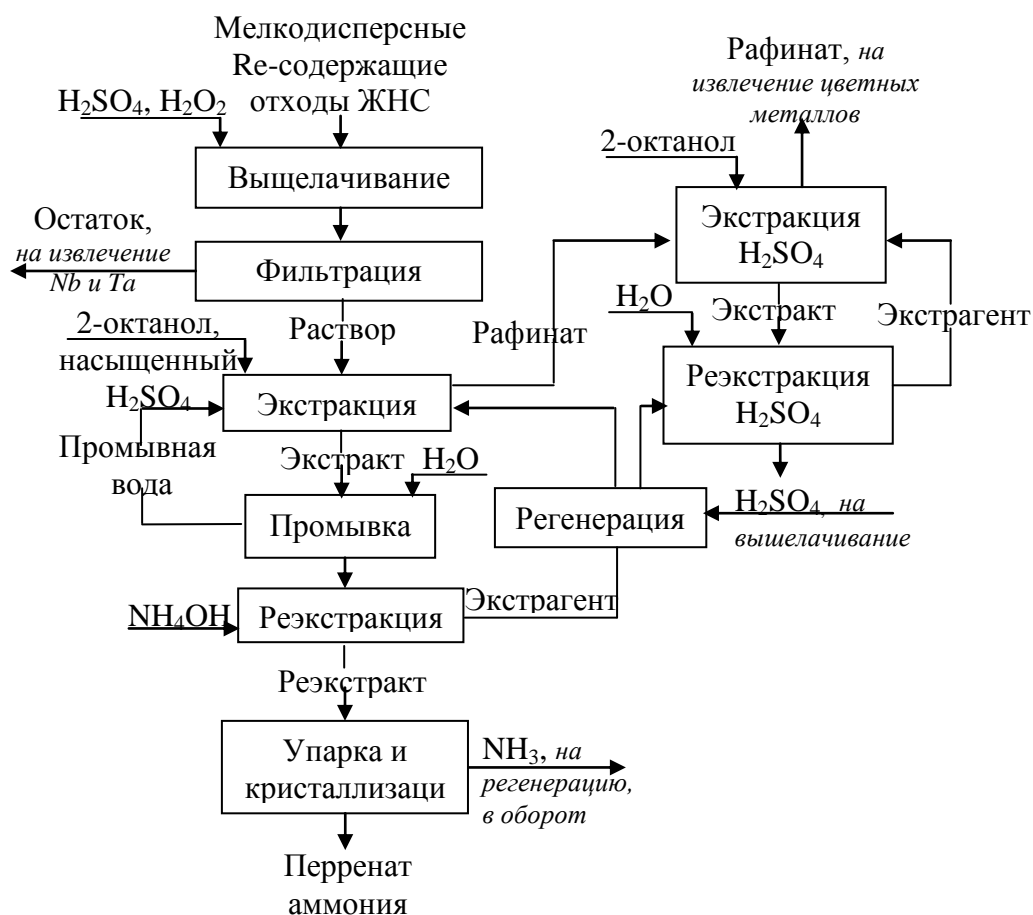


Рисунок 6 – Принципиальная технологическая схема гидрометаллургической переработки отходов ренийсодержащих ЖНС с извлечением рения.

Выводы:

1. Получены данные по экстракции рения(VII) TiO_2 из сернокислых растворов, на основе которых может быть выбран состав экстрагента для различных технологических целей. Установлен характер влияния кислотности водной фазы на экстракцию рения(VII) третичными аминами, установлена возможность извлечения данного элемента как из слабокислых растворов (с максимальными коэффициентами распределения при pH 2-3), так и из более концентрированных растворов H_2SO_4 с высокими коэффициентами

распределения. Высокая эффективность экстракции рения(VII) растворами ТиОА позволяет проводить процесс в условиях многократного избытка водной фазы, что дает возможность концентрирования данного элемента из растворов с низким его содержанием в широком диапазоне концентраций H_2SO_4 .

2. Изучена экстракция рения(VII) высокомолекулярными алифатическими спиртами C_7-C_9 различного строения из соляно- и сернокислых растворов. Впервые установлена определяющая роль влияния положения гидроксильной группы спирта на его экстракционные свойства по отношению к рению(VII) и на селективность процесса.

3. Показано, что вторичные спирты лучше экстрагируют однозарядные анионные комплексы, включая ReO_4^- , тогда как первичные спирты лучше извлекают двухзарядные комплексы, что позволяет проводить эффективное разделение однозарядных и многозарядных комплексов при совместном присутствии.

4. Определен оптимальный состав экстракционных смесей на основе ТиОА для эффективного извлечения рения из промывных растворов системы МПУ комбината «Североникель» ОАО Кольская ГМК. Предложены 2 экстракционные схемы, обеспечивающие многократное концентрирование рения и отделение его от основного количества примесей.

5. Разработана и опробована в укрупненном лабораторном масштабе гидрометаллургическая схема переработки пылей сухой газоочистки плавильного цеха комбината «Печенганикель» ОАО Кольская ГМК, включающая 2х-стадийное экстракционное концентрирование рения экстрагентом на основе ТиОА.

6. Разработана и опробована в лабораторном масштабе гидрометаллургическая технология отходов ренийсодержащих ЖНС, включающая селективное экстракционное выделение рения из растворов окислительного выщелачивания отходов вторичным октиловым спиртом с получением перрената аммония и регенерацией части серной кислоты. Показано, что затраты на реагенты по предложенному способу переработки шлиф-отходов могут составить не более 0.5% от стоимости полученного рения.

**Основные положения диссертации опубликованы
в следующих работах:**

1. Касиков А.Г., Петрова А.М. Экстракция рения(VII) три-изо-октиламином из сернокислых растворов // ЖПХ. 2006. Т. 79. № 6. С. 925-929.
2. Петрова А.М., Касиков А.Г. Экстракционное извлечение рения из модельных и технологических растворов третичными аминами и

- спиртами различного строения // Вестник МИТХТ. 2006. Т. 1. № 6. С. 60-68.
3. Касиков А.Г., Петрова А.М. Влияние строения октанолов на их экстракционную способность в сернокислых растворах по отношению к рению(VII) // ЖПХ. 2007. Т. 80. № 4. С. 689-690.
 4. Касиков А.Г., Петрова А.М. Влияние концентрации серной кислоты на экстракцию рения(VII) третичными аминами // Цв. Металлы. 2008. № 1. С. 69-71.
 5. Касиков А.Г., Петрова А.М. Экстракция серной и соляной кислот высокомолекулярными алифатическими спиртами различного строения // ЖПХ. 2008. Т. 81. № 12. С. 1966-1970.
 6. Касиков А.Г., Петрова А.М. Переработка дезактивированных платино-рениевых катализаторов // Хим. технология. 2008. Т. 9. № 8. С. 376-385.
 7. Касиков А.Г., Петрова А.М. Экстракция рения(VII) алифатическими спиртами из кислых растворов // ЖПХ. 2009. Т. 82. № 2. С. 203-209.
 8. Касиков А.Г., Петрова А.М., Багрова Е.Г. Извлечение рения из шлиф-отходов жаропрочных сплавов с применением жидкостной экстракции // Цв. металлургия. 2009. № 1. С. 15-19.
 9. Касиков А.Г., Петрова А.М. Рециклинг рения из отходов жаропрочных и специальных сплавов // Технология металлов. 2010. № 2. С. 2 - 12.
 10. Kasikov A., Petrova A. The effect of Sulphuric acid concentration on solvent extraction of ReO_4^- by the long-chain aliphatic tertiary amines and alcohols // Chem. J. Mold. 2010. № 5(1). P. 95-97.
 11. Петрова А.М., Касиков А.Г. Извлечение рения из сплавов и отходов их обработки // Энциклопедия инженера-химика. 2010. № 4. С. 39-43.
 12. Петрова А.М., Касиков А.Г., Громов П.Б., Калинин В.Т. Извлечение рения из отходов сложнолегированных жаропрочных сплавов на основе никеля // Цв. Металлы. 2011. № 11. С. 39-43.
 13. Kasikov A.G., Petrova A.M. Rhenium(VII) solvent extraction by mixtures of tertiary amine and oxygen-containing extragents from sulphate media // The 7th International Symposium on Technetium and Rhenium: Science and Utilization "ISTR-2011": Proceedings, 4-8 July, 2011, Moscow. Moscow: Granitza, 2011. С. 232-234.
 14. Kasikov A.G., Petrova A.M. Solvent extraction of rhenium(VII) from acid solutions with high-molecular aliphatic alcohols // The 7th International Symposium on Technetium and Rhenium: Science and Utilization "ISTR-2011": Proceedings, 4-8 July, 2011, Moscow. Moscow: Granitza, 2011. С. 268-270.
 15. Kasikov A.G. и др. Rhenium recovery from gas-purification wastes of the Kola mining Company // The 7th International Symposium on Technetium and Rhenium: Science and Utilization "ISTR-2011": Proceedings, 4-8 July, 2011, Moscow. Moscow: Granitza, 2011. С. 265-267.
 16. Kasikov A.G. и др. Rhenium recycling from heat-resistant rhenium-containing nickel-based superalloys // The 7th International Symposium on

- Technetium and Rhenium: Science and Utilization "ISTR-2011": Proceedings, 4-8 July, 2011, Moscow. Moscow: Granitza, 2011. С. 293-296.
17. Пат. № 2291840 Рос. Фед. Способ извлечения осмия и рения из промывной серной кислоты / А.Г. Касиков, Н.С. Арешина, А.М. Петрова: №2005108797/15; заявл. 28.03.2005; опубл. 20.01.2007. Бюл. № 2.
18. Пат. № 2330900 Рос. Фед. Способ извлечения рения (VII) из кислого раствора / А.Г. Касиков, А.М. Петрова: № 2006142845/02; заявл. 04.12.2006; опубл. 10.08.2008. Бюл. № 22.
19. Пат. № 2412267 Рос. Фед. Способ извлечения рения из металлических отходов никельсодержащих жаропрочных сплавов / А.Г. Касиков, А.М. Петрова, Е.Г. Багрова и др.: №2009145364/02: заявл. 07.12.2009; опубл. 20.02.2011. Бюл. № 5.