

Г.А. Колобов ⁽¹⁾, профессор, к.т.н.

В.С. Панов ⁽²⁾, профессор, д.т.н.

НОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ОТХОДОВ ВОЛЬФРАМА И ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ

⁽¹⁾ Запорожская государственная инженерная академия,

⁽²⁾ Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва, Россия

Розглянуто нові технології витягування вольфраму з брухту вольфрамових сплавів, відходів торійованого вольфраму та твердих сплавів методами хлорування та фторування, електронно-променевого плавлення, гідрометалургії, електро-хімічного розчинення, окислювального випалювання, цинковим способом та іншими.

Рассмотрены новые технологии извлечения вольфрама из лома вольфрамовых сплавов, отходов торированного вольфрама и твердых сплавов методами хлорирования и фторирования, электронно-лучевой плавки, гидromеталлургии, электрохимического растворения, окислительного обжига, цинковым способом и другими.

There are considered new technologies of tungsten extraction from the crow-bar of tungsten alloys, wastes of the thoriated tungsten and hard metals by the methods of chlorinating and fluoridation, cathode-ray melting, hydrometallurgy, electrochemical dissolution, oxidizing burning, by a zinc method et al.

Вторинное сырье вольфрама представлено, в основном, отходами металлического вольфрама и его сплавов, а также отходами вольфрамсодержащих твердых сплавов [1]. Технологии переработки отходов вольфрама различных видов рассмотрены также в работе [2], где, в частности, указывается, что из некондиционных порошков, пылевидных и мелких кусковых отходов вольфрама можно изготавливать компактные брикеты, которые успешно заменяют ферровольфрам в сталеплавильном производстве.

Известными являются технологии фторирования [3] и хлорирования [4] вторичного сырья вольфрама и молибдена. В патенте Российской Федерации [5] переработку материалов с низким содержанием вольфрама и молибдена предлагается вести путем хлорирования газообразным хлором при комнатной температуре в присутствии диметилформамида при массовом соотношении перерабатываемого материала, диметилформамида и хлора, равном 1 : (20...25) : (25...30). Основой метода является исключительно высокая растворимость хлора в диметилформамиде, позволяющая создать насыщенную им жидкую среду, обеспечивающую протекание процесса гидрохлорирования [6]. Предлагаемая технология позволяет достичь степени извлечения вольфрама до 70 % (молибдена – до 97 %), при этом процесс проходит в одну стадию и не требует подвода теплоты извне.

Для переработки отходов вольфрама и молибдена в слитки высокой чистоты в патенте Японии [7] предлагается способ вакуумной электронно-лучевой плавки. Установка для этой цели включает две камеры для ввода сырья в зону плавки, вакуумную часть с двумя пушками и кокиль для непрерывного литья слитка. Мощность печи составляет 1200 кВт, производительность – 50 кг/ч, вакуум – $1,33 \dots 13,33 \cdot 10^{-2}$ Па.

В патенте Российской Федерации [8] предложен способ извлечения тугоплавких металлов, в том числе вольфрама, из лома суперсплавов разложением лома в расплаве солевой смеси, содержащей 60...95 мас. % NaOH и 5...40 мас. % Na₂SO₄. При

охлаждении расплава до комнатной температуры продукт разложения лома переходит в твердую фазу. Солевой плав измельчают и после обработки водой при температуре ~ 80 °С получают водную суспензию, которую подвергают фильтрованию. Из водной фазы извлекают вольфрам, тантал и рений известными методами.

Для получения «умеренноплотных» материалов измельченные отходы вольфрамовых сплавов обрабатывают при нагреве матричными компонентами, обладающими плотностью менее 15 г/см^3 (*Zn, Sn, Cu, Bi, Al, Fe* и т.п. или их сплавы). Расход матричных компонентов составляет 20...70 % от массы исходных отходов. Дальнейшая переработка полученного «умеренноплотного» продукта основана на известных операциях доизмельчения, отгонки, рафинирования и других. Такая технология использована при утилизации вольфрамовых сплавов типа ВНЖ, содержащих, %: 50...90 *W*, 7...35 *Ni* и 3...15 *Fe* [9].

Трехстадийный процесс извлечения вольфрама и ванадия из отходов вольфрамовых сплавов применительно к ванадию описан в работе [10]. Вольфрам из таких сплавов извлекают на заключительном этапе технологической схемы [11]. Вначале осуществляют конверсию ранее осажденного и выщелоченного от ванадия CaWO_4 в H_2WO_4 разложением соляной кислотой при температуре 80 °С. Затем полученную вольфрамовую кислоту растворяют в избытке NH_4OH и осаждают качественный паравольфрамат аммония упаркой раствора по стандартной технологии.

Порошковый сплав «вольфрам-серебро» широко применяют при производстве электрических контактов. По одной технологии [12] скрап вольфрам-серебряного сплава перерабатывали электролизом в хлоридных расплавах, что позволяет за одну стадию получить составляющие сплава в виде порошков, по составу соответствующих используемым при изготовлении сплава. По другой технологии [13] для рециклирования компонентов сплава использовали четырехстадийный процесс: выщелачивание серебра, обжиг, второе выщелачивание серебра и аммонийное выщелачивание вольфрама. Извлечение серебра и вольфрама составило более 99 %, при этом серебро извлекают в виде мелкого металлического порошка крупностью $+0,3 -0,6 \text{ мкм}$, а вольфрам – в виде чистого WO_3 .

Отходы вольфрам-медного композиционного материала, также используемого для электрических контактов, можно перерабатывать различными методами. В патентах Японии [14,15] предлагается использовать метод хлорирования с двумя разновидностями. По патенту [14] лом вольфрам-медного сплава обрабатывают соляной кислотой и через раствор пропускают газ, содержащий хлор. При этом медь полностью переходит в раствор, а вольфрам остается в осадке в виде порошка. В патенте [15] для обработки лома используют 3...12 н соляную кислоту, содержащую NaCl , при температуре 40...100 °С. Образующаяся при растворении в соляной кислоте CuCl_2 взаимодействует с медью с образованием малорастворимой CuCl , что тормозит растворение меди. Однако в присутствии NaCl при одновременном осаждении порошкового вольфрама однохлористая медь полностью переходит в раствор.

В работе [16] для переработки отходов вольфрам-медного сплава предлагается использовать т.н. цинковый метод. В процессе взаимодействия сплава W-Cu с расплавленным цинком происходит взаимная диффузия меди и цинка: медь переходит в расплав цинка, образуя с ним сплав, а цинк проникает в вольфрамовый каркас и диффундирует в находящуюся в каркасе медь, также образуя с ней сплав.

Лом вольфрамсодержащих металлокерамических композиций на связке из железа или сплавов на его основе в патенте России [17] предлагается перерабатывать анодным растворением, которое проводится в растворах H_2SO_4 концентрации 2,0...2,2 моль/л при комнатной температуре и анодной плотности тока 2,5...3,5 А/дм².

Схема переработки вольфрамсодержащих отходов приборостроительных предприятий (производство монокристаллов вольфрамата кадмия и изделий из них), предложенная в работе [18], позволяет извлекать из них 95,8 % вольфрама в виде WO_3 и 97 % кадмия. Полученные триоксид вольфрама и кадмий пригодны для возвращения в производство монокристаллов.

Для извлечения вольфрама, молибдена и рения из различных растворов гидрометаллургической переработки рудного и вторичного сырья используют сорбцию на ионообменных смолах. При правильном выборе сорбента и десорбирующего раствора изотермы сорбции металлов удовлетворительно описываются уравнением Лэнгмюра, а в области низких концентраций уравнение Лэнгмюра переходит в уравнение Генри. Показано, что уравнение Лэнгмюра позволяет проводить сравнительную оценку селективности ионитов по отношению к извлекаемому иону, основываясь на формах изотермических зависимостей. Для разработки скоростных методов аммиачной десорбции исследованных тугоплавких металлов в работе [19] выведено обобщенное уравнение, позволяющее определить время полного снятия металлов с ионита и перевода их в десорбат.

Эффективный способ селективного извлечения вольфрама из промышленных стоков, содержащих ионы тяжелых металлов, предложен в патенте Российской Федерации [20]. Способ включает сорбцию катионов вольфрама (VI) на макропористом анионите марки АМ-26 при коррекции заданного значения $pH \leq 5$, при этом перед сорбцией анионит обрабатывают водой, раствором кислоты или щелочи.

Несколько технологий может быть применено для переработки отходов торированного вольфрама. Одна из них – анодное окисление отходов в аммонийных растворах [21]. В электролит вводят угольную кислоту или ее соединения в расчете на концентрацию 0,2 мМ/л. Анодное растворение вольфрама осуществляют в присутствии кислорода, поддерживая его парциальное давление в герметичном электролизере ~ 0,03 МПа. В раствор вводят добавочно окислитель в форме H_2O_2 или его соединения с мочевиной. Раствор покрывают сверху органической жидкостью, нерастворимой в воде и устойчивой в кислороде и аммиаке, для исключения захвата CO_2 из воздуха. Для этого рекомендуют перфлюоритные соединения с 13...17 атомами углерода. Полученный в процессе анодного растворения кристаллический вольфрамат аммония термически разлагается и аммиак возвращается в электролизер. Другая технология была опробована при переработке образующихся в производстве сварочных электродов отходов вольфрама и молибдена, которые загрязнены радиоактивным ^{232}Th [22]. В результате переплавки скрапа совместно с железом был получен сплав *Fe-W-Mo* (25 %), а оксид тория перешел в шлак.

Известная технология переработки отходов металлического вольфрама (а также молибдена и рения) электрохимическим растворением в аммиачных электролитах может быть оптимизирована за счет использования переменного тока вместо проведения процесса в режиме постоянного тока [23]. Предлагаемый вариант позволяет осуществлять процесс при высоких плотностях тока без значительной пассивации электродов и отказаться от использования выпрямляющих устройств. Физико-хи-

мическая сущность действия переменного тока заключается в снижении энергии активации электродных реакций за счет изменения механизма самого электродного акта.

Методом математического планирования эксперимента в работе [24] определен следующий оптимальный режим электрохимического растворения отходов металлического вольфрама под действием переменного тока в аммиачных электролитах: температура – ~ 30 °С, частота тока – 50 Гц, плотность тока – $3,5$ кА/м² и выше. Выход по току в данных условиях составляет ~ 100 %, а скорость растворения вольфрама достигает $1,5$ кг/(м²·ч). По сравнению с анодным растворением металлического молибдена электрохимическое выщелачивание вольфрама в аммиачных электролитах протекает более активно с минимальными потерями электроэнергии (электрохимические эквиваленты вольфрама и молибдена составляют $1,145$ и $0,594$ г/(А·ч) соответственно). Было также установлено, что в сопоставимых условиях эффективность электрохимического окисления уменьшается в ряду $W > Mo > Re$, что в первом приближении коррелирует со значениями стандартных электродных потенциалов этих металлов в водных растворах ($+0,049$, $+0,154$ и $+0,30$ В соответственно).

Технологическая схема переработки сложнолегированных сплавов на никелевой основе, содержащих вольфрам, ниобий и молибден, с использованием электрохимического растворения под воздействием переменного тока предложена в работе [25]. В оптимальных условиях обеспечивается степень извлечения никеля, кобальта, хрома в раствор $90\dots99$ %; вольфрама, титана, ниобия, алюминия в твердую фазу $95\dots99$ %; молибден распределяется между раствором и твердой фазой.

В работе [26] показана возможность биовыщелачивания различных металлов, в том числе вольфрама, из отработанных катализаторов крекинга нефти. В качестве микроорганизмов использовали адаптированные бактерии *Aspergillus niger*. Извлечение вольфрама из пульпы выщелачивания плотностью $1\dots3$ % составило ~ 100 %.

Твердые сплавы. Основные технологии переработки отходов вольфрам-кобальтовых твердых сплавов (как кусковых, так и пылевидных) рассмотрены в обзоре 2005 г. [1]. К ним следует добавить разработанную сравнительно давно простую и эффективную технологию утилизации вольфрама из отходов буровых долот, включающую окислительную плавку в дуговой печи и использование полученного вольфрамсодержащего шлака при выплавке быстрорежущей стали [27]. Извлечение вольфрама в шлак составило ~ 90 %, а расход ферровольфрама на легирование стали был снижен на $5,8\dots6,4$ кг/т. Представленные ниже работы являются, как правило, развитием технологий, описанных в работе [1].

Цинковый способ основан на растворении кобальтовой составляющей твердых сплавов в расплавленном цинке и дистилляции последнего [28]. Первую стадию комплексного процесса проводят при температуре $750\dots850$ °С в инертной (аргон, азот) атмосфере. При этом кобальтовая связка выщелачивается цинком за $2\dots3$ ч, а скрап твердых сплавов превращается в хрупкую губку, которую измельчают в порошок крупностью $0,5\dots1,0$ мкм. Содержание в нем примесей составляет, %: *Zn* 0,005; *Ni* 0,21; *Fe* 0,049; *Cu* 0,009; *Mg* 0,035; *Na* 0,045; *O*₂ 1,0; *C* 6,23. Такой порошок может быть использован для производства твердых сплавов. Сплав цинк-кобальт подвергают дистилляции при температуре $600\dots850$ °С в вакууме $4\dots6$ Па в течение $6\dots8$ ч, получая цинк и кобальт, которые могут использоваться повторно.

Если регенерируемый твердый сплав содержит заметное количество цинка, может быть применена следующая технология [29]. На первом этапе отходы подвергают вакуумной обработке при температуре 850 °С в течение 2...3 ч при давлении менее 1,33 кПа, при этом содержание цинка снижается до менее 1 %. После этого при рН 0,7 выщелачивают кобальт и осаждают его в форме оксихлорида с извлечением 97 %. Таким образом получают материал, пригодный для повторного использования, следующего состава, %: *W* 84,5; *C* 6,8; *Zn* 0,03; *Co* 0,2.

В работе [30] жидкостная экстракция кобальта цинком заменена диффузионным внедрением газообразного цинка в твердые сплавы типа ВК. Новый метод позволяет увеличить скорость процесса в 4,5 раза, а удельный расход электроэнергии снизить в два раза. Кроме того, технология не предусматривает использование нейтральных газов.

В электрохимическом способе переработки отходов твердых сплавов использовали различные электролиты на основе соляной, серной и азотной кислот. Для разделения карбида вольфрама и кобальта при электрохимической переработке отходов твердых сплавов марки ВК-6 в качестве электролита в работе [31] применяли 1,25 М раствор H_3PO_4 . Технология характеризуется минимальными энергозатратами. Отмечено, что при потенциале более 0,7 В начинается разложение *WC* с выделением CO_2 .

Результаты экспериментов по электрохимическому окислению карбидных отходов твердых сплавов в режиме однополупериодного синусоидального переменного тока приведены в работе [32]. Установлено, что в данных условиях в газовой фазе образуется смесь CO_2 - CO в объемном соотношении 2:1, а в анодном шламе концентрируется осадок вольфрама преимущественно в виде гидратированного оксида вольфрама состава $WO_2(OH)_2$. Получена товарная продукция в виде чистых Co_3O_4 и WO_3 .

По-прежнему рассматривается возможным использование в качестве первой операции переработки окислительного обжига, который впервые был предложен в патенте Российской Федерации [33]. В нем для эффективной переработки отходов карбидсодержащих твердых сплавов было рекомендовано осуществлять окисление кислородсодержащим газом при температуре 800...900 °С с последующим хлорированием хлористым водородом при температуре 600...700 °С.

Для переработки лома твердосплавных шарошечных долот в работе [34] предлагается проводить окислительный обжиг сырья при температуре 950...1050 °С и последующую обработку в расплаве $NaOH-NaNO_3-NaCl$ при 450...550 °С. Экспериментально установлено, что интенсивность процесса окисления существенно снижается при температурах выше 1000 °С, что обусловлено образованием на поверхности лома плотного слоя, состоящего из вольфрамата кобальта, тормозящего проникновение кислорода в зону реакции.

Другая технология [35] после проведения окислительного обжига предусматривает выщелачивание кобальта 30...40 %-ным раствором H_2SO_4 , отделение вольфрамового кека и упаривание раствора с осаждением сульфата кобальта. Качество получаемых $CoSO_4 \cdot 7 H_2O$ и $WO_3 \cdot x H_2O$ (или, после перечистки последнего, H_2WO_4) отвечает техническим требованиям на соответствующую продукцию. Извлечение вольфрама и кобальта в товарные продукты составляет ~ 90 %. Технология не требует применения дефицитных и дорогостоящих реагентов и оборудования.

Способ, заявленный в патенте Российской Федерации [36], может быть использован для переработки как лома, так и порошкообразных и пылевидных отходов

вольфрам-кобальтовых твердых сплавов. Способ заключается в обработке исходного сырья раствором окислителя (гипохлорита натрия) в щелочной среде и разделении вольфрама (в виде твердого осадка вольфрамовой кислоты) и кобальта (в виде солевого раствора) введением смеси, полученной после окисления, в раствор нагретой соляной кислоты с последующей фильтрацией. При этом обработку окислителем ведут при температуре 20...50 °С, а разделение вольфрама и кобальта при температуре соляной кислоты 50...100 °С.

Отходы твердых сплавов на основе карбида вольфрама с кобальтовой связкой, как и отходы металлического вольфрама [3], можно перерабатывать методом фторирования элементарным фтором. В работе [37] установлено, что в диапазоне температур 298...1400 К, кроме образования WF_6 , велика термодинамическая вероятность образования CF_4 , C_2F_6 , CoF_3 и атомарного фтора. Рассчитаны равновесные концентрации продуктов фторирования вольфрам-кобальтовых твердых сплавов элементарным фтором в интервале температур 298...4000 К.

Две новые технологии переработки отходов твердых сплавов предложены в работах австрийских ученых. В работе [38] описана экологически чистая технология регенерации отходов твердых сплавов, содержащих WC , TiC , TaC , NbC , хром, ванадий и кобальтовую связку (8...15 % Co). Процесс основан на селективном выщелачивании измельченных до крупности ~ 10 мм отходов растворами CH_3COOH концентрации 3,6...8,7 М в следующем режиме: температура – 40...80 °С, расход кислорода – 25...80 г/ч, продолжительность – до 12 суток. В данных условиях кобальт практически полностью переходит в раствор CH_3COOH и его содержание в скрапе снижается до 0,063 %. Карбидные составляющие твердого сплава (WC , TaC и др.) остаются в кекке выщелачивания, а ванадий, хром и железо также переходят в раствор CH_3COOH . Из полученного раствора кобальт (до 90 г/л) может быть количественно выделен, например, оксалатным осаждением в виде CoC_2O_4 .

В работе [39] предложена многостадийная технология, предназначенная для переработки шлифовального шлама состава, %: WC 78,67; Co 10,13; SiC 1,68; прочие карбиды 6,8. Технологическая схема процесса включает следующие стадии:

– пиролиз при температуре 400 °С в течение 3 ч в атмосфере азота для удаления из шлама органики, масла и влаги;

– азотнокислотное выщелачивание связки (Co , Fe , Ni) при температуре 50 °С с 20 %-ным избытком HNO_3 , Т:Ж = 1:5 (кг/л) в течение 5 ч при перемешивании; остаток содержит, %: $W(WC)$ 86,35; Co 2,95; карбиды – на прежнем уровне;

– окислительный обжиг для перевода карбидов в оксиды при температуре 500 °С при подаче воздуха 60 л/ч в течение 3 ч;

– аммиачное выщелачивание WO_3 при температуре 70 °С, концентрации NH_4OH 6 %, Т:Ж = 1:5 (г/л) в течение 90 мин; полученный раствор паравольфрамата аммония упаривали, получая кристаллы $(NH_4)_{10} \cdot (H_2W_{12}O_{42}) \cdot 4H_2O$, которые при прокаливании при температуре 450 °С разлагаются, образуя WO_3 с содержанием примесей, млн⁻¹: Co 235, Cr 32, Nb 18, Ta 5. Выход триоксида вольфрама – 88 %, кобальта – 71 %.

Результаты исследований способа регенерации вольфрам-кобальтового твердого сплава на никелевой связке марки ВН8 ($WC + 8 \% Ni$) представлены в работе [40]. Основой способа является высокоэнергетическая обработка амортизационного лома изделий из сплава ВН8 в диэлектрической среде трех видов с целью получения про-

дуктов диспергирования. Кроме карбида вольфрама и никеля, в продуктах диспергирования присутствовали чистый вольфрам, полумкарбид вольфрама W_2C , а также оксиды никеля и вольфрама, содержание которых было значительно меньше (~ в два раза), чем при обычном окислении сплава ВН8. Для определения физико-механических свойств регенерированного сплава были изготовлены образцы по режиму: гомогенизирующий размол продукта диспергирования – карбидизация в метановодородной смеси – прессование «сырых» образцов – двухстадийное спекание. Предел прочности при изгибе и твердость регенерированного сплава превысили значения этих показателей для промышленно выпускаемого сплава ВН8 и оказались на уровне показателей твердого сплава марки ВК8.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Колобов, Г. А. *Металлургия редких металлов. Часть 1. Вторичный вольфрам (конспект лекций)* [Текст] / Г. А. Колобов. – Запорожье : ЗГИА, 2005. – 44 с. – Библиогр. : с. 42.
2. Клячко, Л. И. Лом вольфрама: технология вторичной переработки и российский рынок [Текст] / Л. И. Клячко, М. С. Лейтман // *Цветные металлы*. – 2005. – № 3. – С. 101-104.
3. Фторидная схема переработки металлических отходов вольфрама и молибдена [Текст] / Ю. М. Королев, Т. Ш. Агноков, М. Ф. Свицерский и др. // *Химия и технология молибдена и вольфрама*. – Нальчик, 1983. – С. 26-34.
4. Дейнека, С. С. Хлоридная переработка вторичного сырья вольфрама [Текст] / С. С. Дейнека, Г. Н. Звиададзе // *Цветные металлы*. – 1984. – № 9. – С. 65-68.
5. Способ переработки материалов с низким содержанием молибдена и вольфрама [Текст]: пат. 2002839 Рос. Федерация: МКИ5 С 22 В 34/34 / *Тараканов Б. М., Кренев В. А., Сергеев А. В. и др.*; заявитель и патентообладатель Ин-т общей и неорганической химии им. С. Н. Курнакова РАН. – № 5054006/02; заявл. 13.07.92; опубл. 15.11.93. Бюл. № 41-42.
6. Носкова, О. А. Научные основы метода переработки вторичного сырья тугоплавких металлов путем хлорирования в среде диметилформамида [Текст] / О. А. Носкова, Н. Ф. Дробот, В. А. Кренев // *Металлургия цветных и редких металлов: российско-индийский симп., Москва, 2002: сб. статей*. – М., 2002. – С. 282-289.
7. Способ производства металлических слитков высокой чистоты [Текст]: пат. 480332 Япония: МКИ5 С 22 В 9/22, С 22 С 1/02 / *Киёмидзу Сиюки, Кавада Тосиаки, Акасаки Такэси*; заявитель и патентообладатель Ниппон кочё к.к. – 194172; заявл. 23.07.90; опубл. 13.03.92 // *Кокай токкё кохо. Сер. 3 (4)*. – 1992. – 22. – С. 175-179.
8. Способ рекуперации ценных металлов из суперсплавов (варианты) [Текст]: пат. 2447165 Рос. Федерация: МПК С 22 В 7/00 (2006.01), С 22 В 61/00 (2006.01) / *Ольбрих А., Меезе-Марктшеффель Ю., Ян М. и др.*; заявитель и патентообладатель Х.К. ШТАРК ГМБХ. – № 2009102948/02; заявл. 29.06.2007; опубл. 10.04.2012.
9. Methods for producing medium-density articles from high-density tungsten alloys [Text]: пат. 6884276 США: МПК7 С 22 С 1/04, С 22 С 27/04 / *Amick D. D.* – № 10/238770; заявл. 09.09.02; опубл. 26.04.05; НПК 75/248.
10. Вторичные тугоплавкие редкие металлы (цирконий, гафний, ванадий, ниобий, тантал) [Текст] / А. В. Елютин, Г. А. Колобов, С. И. Давыдов, К. А. Печерица. – Запорожье : Прогресс, 2012. – 120 с. – Библиогр. : с. 103-119. – ISBN 978-966-653-318-3.
11. Recovery of tungsten and vanadium from tungsten alloy scrap [Текст] / *L. Luo, L. Kejun, A. Shibayama etc.* // *Hydrometallurgy*. – 2004. – 72, № 1-2. – P. 1-8.
12. Розанов, И. Г. Переработка вольфрам-серебряных композиционных материалов электролизом в хлоридных расплавах [Текст] / И. Г. Розанов, Л. Е. Ивановский // *Расплавы*. – 1996. – № 4. – С. 55-57.

13. Процесс рециклирования серебра и вольфрама из скрапа контактных сплавов Ag-W [Текст] / *Wang Qi, Lon Deda, Xu Yuanping, Zhou Quanfa* // *Rare Metals Mater. and Eng.* – 2011. – 40, № 10. – P. 1817-1821.
14. Извлечение меди и вольфрама из лома электрических контактов [Текст]: заявка 57-110629 Япония: МКИ С 22 В 7/00, С 22 В 15/08 / *Кобаяси Синъитиро*, Араи Хидэо, Мицубиси Киндзоку. – заявл. 27.12.80 ; опублик. 09.07.82.
15. Извлечение металлов из лома сплавов медь-вольфрам [Текст]: заявка 57-114627 Япония: МКИ С 22 В 34/36, С 22 В 15/08 / *Кобаяси Синъитиро*, Араи Хидэо, Мицубиси Киндзоку. – заявл. 29.12.80 ; опублик. 16.07.82.
16. Диффузионные процессы, протекающие при переработке вольфрам-медного композиционного материала цинковым методом [Текст] / *Г. М. Вольдман, С. Л. Бульба, С. П. Науменков, А. В. Тарасов* // *Известия вузов. Цветная металлургия.* – 1991. – № 5. – С. 24-28.
17. Способ переработки лома вольфрамсодержащих металлокерамических композиций [Текст]: пат. 2048561 Рос. Федерация: МКИ⁶ С 22 В 34/36 / *Красиков Б. С., Николаева Л. А., Яковлева С. В.*; заявитель и патентообладатель СПГТУ – № 5037180/02 ; заявл. 14.04.92 ; опублик. 20.11.96. Бюл. № 32.
18. *Кулифеев, В. К.* Технология извлечения металлов из отходов приборостроительных предприятий [Текст] / *В. К. Кулифеев, Л. В. Мякишева, С. В. Спасенников* // *Экол. и бизнес: трансфер технол. : материалы междунар. семинара, Москва, 4-6 декабря 1995.* – М., 1996. – С. 55-59.
19. Развитие сорбционных методов для разработки чистых технологий получения соединений некоторых тугоплавких металлов при переработке отходов [Текст] / *Н. А. Оспанов, Э. И. Гедгагов, Е. А. Оспанов и др.* // *Рециклинг, переработка отходов и чистые технологии : сб. материалов междунар. науч.-практ. конф., 18 октября 2011 г. Москва.* – М., 2011. – С. 127-131.
20. Селективное извлечение вольфрама (VI) [Текст]: пат. 2253687 Рос. Федерация: МПК7 С 22 В 34/36, 3/24 / *Л. А. Воропанова, Е. А. Павлютина, Е. Е. Тимакова и др.* – № 2003126718/02 ; заявл. 02.09.03 ; опублик. 10.06.05.
21. Способ и устройство для анодного растворения вольфрамового скрапа [Текст]: пат. 403060 Австрия: МКИ6 С 25 В 1/00. / *P. Leichter, A. Vesely, G. Kohl, H. Trombitas* – № 383/95 ; заявл. 03.03.95 ; опублик. 25.11.97.
22. *Quade, U.* Recycling of ²³²Th contaminated tungsten scrap [Текст] / *U. Quade, W. Müller* // 4th NORM Conf., Szczyrk, mai, 2004. – Pr. nauk. GIG. – 2004. – № 1. – P. 41-42.
23. *Палант, А. А.* Электрохимическая переработка металлических отходов вольфрама и молибдена в аммиачных электролитах под действием переменного тока [Текст] / *А. А. Палант, В. А. Брюквин* // *Металлы.* – 2004. – № 2. – С. 79-82.
24. *Палант, А. А.* Оптимизация электрохимической переработки металлических отходов вольфрама при наложении переменного тока [Текст] / *А. А. Палант, В. А. Брюквин, О. М. Грачева* // *Цветные металлы.* – 2006. – № 11. – С. 50-52.
25. Применение переменного тока в технологии переработки кобальтсодержащих сплавов на никелевой основе [Текст] / *О. Г. Кузнецова, В. А. Брюквин, П. В. Ермуратский, В. М. Парещкий* // *Электрометаллургия.* – 2009. – № 9. – С. 9-14.
26. Recovery of metals from spent refinery hydrocracking catalyst using adapted *Aspergillus niger*. [Text] / *F. Amiri, S. Yaghmaei, S.M. Mousavi, S. Sheibani* // *Hydrometallurgy.* – 2011. – 109, № 1-2. – Pp. 65-71.
27. Технология утилизации вольфрама из отходов буровых долот. [Текст] / *В. Ф. Меркулов, Ю. Г. Адельшин, К. К. Жданович и др.* // *Сталь.* – 1984. – № 10. – С. 30-32.
28. *Gulisija, Z.* Investigation of a technical method for the reclamation of hard metal scrap [Текст] / *Z. Gulisija, Z. Odanovic, R. Gulisija* // *Sci. Sinter.* – 1995. – 27, № 3. – Pp. 211-217.
29. *Liu, X.* Переработка отходов WC-Co сплавов [Текст] / *X. Liu, S. Xu, K. Wang* // *Nonferrous Metals.* – 2003. – 55, № 3. – Pp. 59-61.

30. *Алкацев, М. И.* Регенерация твердого сплава WC-Co с использованием газообразного цинка [Текст] / М. И. Алкацев, Н. В. Свистунов, И. Г. Троценко // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2008. – № 3. – С. 17-21.
31. *Малишев, В. В.* Розділення кобальту та карбиду вольфраму анодним розчиненням твердих сплавів у фосфорної кислоті [Текст] / В. В. Малишев, А. І. Габ // Фіз.-хім. мех. матер. – 2004. – 40, №4. – С. 109-111.
32. Электрохимическое окисление карбидных отходов твердых сплавов под действием переменного тока [Текст] / В. А. Брюквин, А. А. Палант, О. М. Левчук, О. И. Цыбин // Металлы. – 2012. – № 2. – С. 7.
33. Способ переработки отходов редких тугоплавких металлов окислением [Текст]: А. с. 528341 СССР, МПК С 22 В 7/00 / Д. М. Чижиков, В. Г. Трусова, А. З. Хазан (СССР). – № 2079163; заявитель и патентообладатель ИМЕТ им. А.А.Байкова АН СССР. заявл. 27.11.74; опубл. 10.09.76.
34. *Зарубицкий, О. Г.* Пирохимическая технология переработки вольфрам- и кобальтсодержащего сырья [Текст] / О. Г. Зарубицкий, В. П. Орел, Б. Ф. Дмитрук // Журнал прикладной химии. – 2004. – 77, № 11. – С. 1761-1763.
35. *Николаев, А. И.* Малоотходная технология твердосплавного материала с получением соединений кобальта и вольфрама [Текст] / А. И. Николаев, В. Г. Майоров, В. К. Копков // Ресурсовоспроизводящие, малоотходные и природоохранные технологии освоения недр: материалы II междунар. конф., Москва, 15-18 сент. 2003 г. – М. : изд-во РУДН. – 2003. – С. 148-149.
36. Способ извлечения и разделения производных вольфрама и кобальта [Текст]: пат. 2190678 Рос. Федерация: МПК7 С 22 В 34/36,3/10 / А. Е. Белов. – № 2001126928/02; заявл. 05.10.01; опубл. 10.10.02.
37. Термодинамика фторирования твердых сплавов на основе карбида вольфрама фтором [Текст] / Т. И. Гузеева, А. С. Левшанов, Ф. В. Макаров и др. // Известия Томского политехн. ун-та. – 2005. – 308, № 5. – С. 90-92.
38. Selective removal of the cobalt binder in WC/Co based hardmetal scraps by acetic acid leaching [Текст] / С. Edtmaier, R. Schiesser, C. Meissl etc. // Hydrometallurgy. – 2005. – Vol. 76, № 1-2. – Pp. 63-71.
39. *Angerer, T.* Technologien zum Recycling von Hartmetallschrotten. Teil. 3 [Текст] / Т. Angerer, S. Luidold, Н. Antrekowitsch // Erzmetall. – 2011. – 64, № 6. – P. 328.
40. Вторичные карбид вольфрама и никель как сырье для производства твердых сплавов WC-Ni (ВН) [Текст] / В. П. Бондаренко, М. Г. Благадыр, Н. А. Ярчук и др. // Благородные и редкие металлы : труды IV-й междунар. конф. «БРМ-2003», г. Донецк, 22-26 сент. 2003 г. – Донецк : ДонГТУ, 2003. – С. 553-554.

Стаття надійшла до редакції 30.11.2012 р.

Рецензент, проф. В.С. Ігнат'єв