

УДК 669.054.8:669.27

DOI <https://doi.org/10.32838/2663-5941/2020.1-2/14>**Малышев В.В.**

Открытый международный университет развития человека «Украина»

Залюбовский М.Г.

Открытый международный университет развития человека «Украина»

Габ А.И.

Открытый международный университет развития человека «Украина»

Шахнин Д.Б.

Открытый международный университет развития человека «Украина»

Косенко В.А.

Открытый международный университет развития человека «Украина»

РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ОТХОДОВ ВОЛЬФРАМА И ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ НА ЕГО ОСНОВЕ (ЧАСТЬ II: ПЕРЕРАБОТКА В РАСПЛАВАХ И АНОДНОЕ РАСТВОРЕНИЕ В ИОННЫХ ЖИДКОСТЯХ)

Розглянуто способи та технології переробки відходів вольфраму і твердих сплавів на його основі шляхом переробки в розплавах та анодного розчинення у водних і розплавлених електролітах. Наведено дані щодо технологій електропроменевої плавки, обробки в галогенідних і галогенідно-оксидних розплавах, анодного розчинення стаціонарними та нестаціонарними методами, відпалювальної плавки, окиснювального відпалу. Отримання зливків високої чистоти можливе з використанням методу вакуумної електропроменевої плавки.

Розкладання брухту сплавів у розплавленій суміші $\text{NaOH-Na}_2\text{WO}_4$ дозволяє селективно розділити компоненти брухту. Електрохімічні технології переробки W-Ag сплавів дозволяють отримувати складники цих сплавів у вигляді порошків. Розроблено технології вилучення компонентів сплавів із вольфрамовмісних відходів приладобудівних підприємств, відходів зварювальних електродів і бурових долот. «Цинковий» спосіб дозволяє регенерувати компоненти для повторного виробництва твердих сплавів. Перспективною є технологія автоклавного вилуговування продуктів відпалу в лужному середовищі з одночасним розділенням і регенерацією вольфраму й кобальту. Анодне розчинення відходів застосовне для переробки брухту вольфрамовмісних металокерамічних композицій на зв'язці із заліза або сплавів на його основі та торованого вольфраму.

Розроблено методи математичного планування анодного розчинення. Застосування змінного струму в оптимальних умовах забезпечує 90–99% ступеня вилучення в розчин цінних компонентів. Залежно від складу твердих сплавів можливе застосування електролітів на основі соляної, сірчаної та азотної кислот. Комбінування електрохімічних і хімічних процесів з отриманням напівпродуктів вольфрамової кислоти і оксалату кобальту з їх подальшим термічним відновленням у середовищі водню дозволяє одержувати металеві порошки підвищеного ступеня чистоти.

Перспективним є застосування високоенергетичної обробки в діелектричних середовищах. Метод електролізу в розплавах також дозволяє роздільно осаджувати на катодах порошки кобальту і карбід вольфраму дисперсністю менше 100 нм і чистотою понад 90%. Визначено, що застосування певної технології обумовлено розчинністю вихідної сировини в певному розплавленому середовищі та можливістю використання відходів у якості анодного матеріалу.

Ключові слова: вольфрам, електроліз, розплав, покриття, корозія.

Постановка проблемы. В последнее время кроме методов физико-механической обработки газами и переработки в водных растворах перспективными становятся методы переработки отходов вольфрама и твердых сплавов в расплавах

и анодного растворения в ионных жидкостях. Применение ионных жидкостей вместо агрессивных газов позволяют существенно поддерживать экологическую технологичность процессов. Рассмотрены перспективы применения водных

растворов кислот и щелочей, галогенидных и галогенидно-оксидных расплавов в качестве ионных сред. Показана возможность использования постояннотокового и нестационарного анодного растворения и высокоэнергетической обработки отходов.

Цель работы – систематизация литературных данных по ресурсосберегающим технологиям переработки отходов вольфрама и твердых сплавов на его основе путем переработки в расплавах и анодного растворения в ионных жидкостях.

Изложение основного материала исследования
Переработка отходов вольфрама и его сплавов в расплавах. Для переработки отходов вольфрама и молибдена в слитки высокой чистоты в патенте [1, с. 175] предлагается способ вакуумной электроннолучевой плавки. Установка имеет 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 – $(1,33-13,33 \cdot 10^{-2})$ Па.

В патенте [2, с. 1] предложен способ извлечения тугоплавких металлов, в том числе вольфрама, из лома суперсплавов разложением лома в расплаве солевой смеси, содержащей 60–95 масс. % NaOH и 5–40 масс. % Na_2SO_4 . При охлаждении расплава до комнатной температуры продукт разложения лома переходит в твердую фазу. Солевой сплав измельчают и после обработки водой при температуре ~ 80°C получают водную суспензию, которую подвергают фильтрованию. Из водной фазы извлекают вольфрам, тантал и рений известными методами.

Для получения «умеренно-плотных» материалов измельченные отходы вольфрамовых сплавов обрабатывают при нагревании матричными компонентами, обладающими плотностью менее 15 г/см³ (Zn, Sn, Cu, Bi, Al, Fe или их сплавами). Расход матричных компонентов составляет 20–70% от массы исходных отходов. Дальнейшая переработка полученного «умеренно-плотного» 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 [3, с. 2].

По технологии [4, с. 56] скрап вольфрам-серебряного сплава, являющегося отходами электрических контактов «вольфрам-серебро», перерабатывали электролизом хлоридных расплавов, что позволяло за одну стадию получать составляющие сплава в виде порошков. По составу они

соответствовали сплавам, применяемым при изготовлении контактов «вольфрам-серебро».

В работе [5, с. 26] для переработки отходов вольфрам-медного сплава предлагается использовать «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.

В [6, с. 235] разработаны технологические параметры импульсного воздействия дробления твердосплавных материалов, позволяющие получить продукт с заданными свойствами с целью экономии кобальта и повышения физико-механических характеристик мелкодисперсных твердых сплавов. Разработана промышленная высокоэффективная технология производства режущего, разрушающего и формообразующего инструмента из вольфрамкобальтовых и вольфрамникелевых сплавов путем прямой регенерации вторичного сырья без использования термохимических и металлургических методов. Установлено, что наиболее оптимальной схемой разрушения твердых сплавов является устройство для синхронизации зарядов применительно к схеме двухстороннего заряда дробления твердых сплавов системы карбид вольфрама-никель-кобальт с различным содержанием компонентов. Из анализа полученных данных следует, что предпочтительно выбирать скорость детонации инициирующего заряда взрывчатого вещества выше скорости детонации основного заряда взрывчатого вещества, поскольку увеличивается угол инициирования внутреннего заряда и улучшается передача детонации.

Схема переработки вольфрамсодержащих отходов приборостроительных предприятий (производство монокристаллов вольфрамата кадмия и изделий из них), предложенная в работе [7, с. 57], позволяет извлекать из них 95,8% вольфрама в виде WO_3 и 97% кадмия. Полученные триоксид вольфрама и кадмий пригодны для возращения в производство монокристаллов.

Технология [8, с. 165] была опробована при переработке образующихся в производстве сварочных электродов отходов вольфрама и молибдена, которые загрязнены радиоактивным ^{232}Th . В результате переплавки скрапа совместно с железом был получен сплав Fe – W – Mo (25%), а оксид тория утилизировался в шлак. Следует отметить эффективную технологию утилизации

вольфрама из отходов буровых долот, включающую окислительную плавку в дуговой печи и использование полученного вольфрамсодержащего шлака при выплавке быстрорежущей стали [9, с. 30]. Извлечение вольфрама в шлак составляет ~ 90%, а расход ферровольфрама на легирование стали был снижен на 5,8–6,4 кг/т.

Процесс регенерации карбида вольфрама селективным электролизом растворов кислот HCl , H_3PO_4 , H_2SO_4 и HNO_3 предложен в [10, с. 4]. Ввод хелатных компонентов в электролит для комплексообразования с ионами вольфрама предотвращает пассивацию карбида вольфрама, увеличивая скорость растворения компонентов твердого сплава.

«Цинковый» способ основан на растворении кобальтовой составляющей твердых сплавов в расплавленном цинке и дистилляции последнего [11, с. 213]. Первую стадию комплексного процесса проводят при температуре 750–850°C в инертной (аргон, азот) атмосфере. При этом кобальтовая связка выщелачивается цинком за 2–3 часа, а скрап твердых сплавов превращается в хрупкую губку, которую измельчают в порошок с размером частиц 0,5–1,0 мкм. Содержание в нем примесей составляет Zn 0,005%; Ni – 0,21; Fe – 0,049; Cu – 0,009; Mg – 0,035; Na – 0,045; O₂ – 1,0; C – 6,23%. Такой порошок может быть использован для производства твердых сплавов. Сплав Zn-Co подвергают дистилляции при температуре 600–850°C в вакууме 4–6 Па в течение 6–8 ч, получая цинк и кобальт, которые могут использоваться повторно.

Для переработки лома твердосплавных шарошечных долот в работе [12, с. 1761] предлагается проводить окислительный обжиг сырья при температуре 950–1050°C и последующую обработку в расплаве $\text{NaOH-NaNO}_3\text{-NaCl}$ при 450–550°C. Экспериментально установлено, что интенсивность процесса окисления существенно снижается при температурах выше 1000°C, что обусловлено образованием на поверхности лома плотного слоя, состоящего из вольфрамата кобальта, тормозящего проникновение кислорода в зону реакции.

Усовершенствованию механохимической технологии с применением расплавов NaOH посвящена работа [13, с. 230]. Отходы сплавов WC-Co термически окисляют при температуре 600°C и растворяют в NaOH . В результате получают Na_2WO_4 , который является конечным продуктом и сырьем для дальнейшего получения WC или W.

Разновидность экологически чистого механохимического способа извлечения W и Co из

отходов инструмента на основе WC представлена в [14, с. 120]. После обжига на воздухе отходы выщелачивают автоклавно в щелочной среде, методами кристаллизации разделяют и регенерируют W и Co.

Анодное растворение отходов вольфрама и его сплавов в водных и расплавленных электролитах. Лом вольфрамсодержащих металлокерамических композиций на связке из железа или сплавов на его основе в патенте [15, с. 3] авторы предлагают 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.

Несколько технологий может быть применено для переработки отходов торированного вольфрама. Одна из них – анодное окисление отходов в аммонийных растворах [16, с. 10]. 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 добавочно вводят 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. Кристаллический вольфрамат аммония, полученный в процессе анодного растворения, термически разлагается, и аммиак возвращается в электролизер.

Известная технология переработки отходов металлического вольфрама, молибдена и рения электрохимическим растворением в аммиачных электролитах может быть оптимизирована за счет использования переменного тока вместо проведения процесса в режиме постоянного тока [17, с. 80]. Предлагаемый вариант позволяет осуществлять процесс при высокой плотности тока без значительной пассивации электродов и отказаться от использования выпрямляющих устройств. Физико-химическая сущность действия переменного тока заключается в снижении энергии активации электродных реакций за счет изменения механизма самого электродного акта.

Методом математического планирования эксперимента в работе [18, с. 50] был определен следующий оптимальный режим электрохимического растворения отходов металлического вольфрама под действием переменного

тока в аммиачных электролитах: температура – 30°C, частота тока – 50 Гц, плотность тока – 3,5 кА/м² и выше. Выход по току в таких условиях составляет ~ 100%, а скорость растворения вольфрама достигает 1,5 кг/(м²ч). 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 легированных сплавов на никелевой основе, содержащих вольфрам, ниобий и молибден, с использованием электрохимического растворения под воздействием переменного тока предложена в работе [19, с. 10]. В оптимальных условиях обеспечивается степень извлечения в раствор 90–99% никеля, кобальта, хрома; в твердую фазу – 95–99% вольфрама, титана, ниобия, алюминия; молибден распределяется между раствором и твердой фазой.

В электрохимическом способе переработки отходов твердых сплавов используют 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 [20, с. 110] применяли 1,25 М раствор H₃PO₄. Технология характеризуется минимальными энергозатратами. Отмечено, что при потенциале более 0,7 В начинается разложение WC с выделением CO₂.

Исследован комбинированный электрохимический и химический процесс извлечения вольфрама и кобальта из твердых сплавов марок ВК с получением в качестве полупродуктов вольфрамовой кислоты и оксалата кобальта с последующим их термическим восстановлением в среде водорода до металлических порошков повышенной степени чистоты [21, с. 53]. Электролитом служил 10–12%-й раствор азотной кислоты. Анодом являлся вторичный твердый сплав марок ВК. В качестве катодов изучали такие материалы, как титан, вольфрам и нержавеющей сталь марки 1X18N10T. Обнаружено, что на

катоде и аноде электродные процессы протекают с образованием пленок оксидов вольфрама WO_{3-x} нестехиометрического состава, обладающих электрохромными свойствами. Показано, что при наличии такой пленки уменьшается перенапряжение выделения водорода на катоде. По разработанной комплексной методике получены опытные партии порошков оксида вольфрама и кобальта высокой чистоты.

Результаты экспериментов по электрохимическому окислению карбидных отходов твердых сплавов в режиме однополупериодного синусоидального переменного тока приведены в работе [22, с. 7]. Установлено, что в таких условиях в газовой фазе образуется смесь CO₂-CO в объемном соотношении 2:1, а в анодном шламе концентрируется осадок вольфрама преимущественно в виде гидратированного оксида вольфрама состава WO₂(OH)₂. Получена товарная продукция в виде чистых Co₃O₄ и WO₃.

В [23, с. 2265] предложено электрохимическое растворение отходов твердых сплавов WC-Co в растворах кислот. Контролируя параметры электролиза, возможно получение как порошков W и Co, так и солей кобальта. При этом степень регенерации WC и Co составляет около 98 и 92–93% соответственно.

Перспективным является применение высокоэнергетической обработки в диэлектрических средах. Результаты исследований способа регенерации вольфрамокобальтового твердого сплава на никелевой связке марки ВН8 (WC + 8% Ni) представлены в работе [24, с. 553]. Основой способа является высокоэнергетическая обработка амортизационного лома изделий из сплава ВН8 в диэлектрической среде трех видов с целью получения продуктов диспергирования. Кроме карбида вольфрама и никеля, в продуктах диспергирования присутствовали чистый вольфрам, полукарбид вольфрама W₂C, 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.

В [25, с. 256] электролиз расплавленной смеси NaCl – KCl был применен для разделения и возвращения в технологический процесс WC-Co из твердых сплавов WC-Co. Отходы твердых сплавов служили растворимым анодом. Исследования электрохимического поведения W и Co методами циклической и квадратно-волновой вольтамперометрии показали, что как потенциалы растворения W и Co (0 и 0,6 В), так и потенциалы выделения (-0,2 и 0,2 В) существенно отличаются. Это позволило отдельно осажать на катодах порошки Co и WC дисперсностью менее 100 нм и чистотой более 90%.

В [26, с. 694] изучено влияние напряжения на ванне, плотности тока, продолжительность

электролиза на состав и дисперсность катодных продуктов.

В [27, с. 79] отходы твердых сплавов WC-10Co использовали в качестве анодного материала для получения кобальта и вольфрама электролизом расплава NaF-KF при температуре 750°C. Методом циклической и квадратно-волновой вольтамперометрии доказано возможность отдельного осаждения ультрадисперсных порошков металлов по причине различных потенциалов осаждения.

Выводы. Применение определенных технологий обработки в расплавах и анодного растворения в ионных средах характеризуется такими особенностями: возможностью растворения исходного сырья в расплавленном электролите и его применения в качестве анодного электропроводного материала.

Список литературы:

1. Способ производства металлических слитков высокой чистоты: пат. 480332, Япония: МКИ5 С 22 В 9/22, С 22 С 1/02. № 194172; заявл. 23.07.90; опубл. 13.03.92, Кокай токке кохо. Сер. 3(4). 1992. С. 175–179.
2. Способ рекуперации ценных металлов из суперсплавов (варианты): пат. 2447165, РФ: МПК С. 22 В 7/00 (2006.01). № 2009102948/02; заявл. 29.06.2007; опубл. 10.04.2012, 4 с.
3. Methods for producing medium-density articles from high-density tungsten alloys: пат. 6884276 США: МПК7 С 22 С 27/04. № 10/238770; заявл. 09.09.02; опубл. 26.04.05, 8 с.
4. Розанов И.Г., Ивановский Л.Е. Переработка вольфрам-серебряных композиционных материалов электролизом в хлоридных расплавах. *Расплавы*. 1996. № 4. С. 55–57.
5. Вольдман Г.М., Бульба С.Л., Науменков С.П., Тарасов А.В. Диффузионные процессы, протекающие при переработке вольфрам-медного композиционного материала цинковым методом. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 1991. № 5. С. 24–28.
6. Савченко Ю.В. Ударно-волновое разрушение твердого сплава. *Збірник наукових праць Національного гірничого університету*. 2018. № 54. С. 232–240.
7. Кулифеев В.К., Мякишева Л.В., Спасенников С.В. Технология извлечения металлов из отходов приборостроительных предприятий. *Экология и бизнес: трансфер технологий* : Материалы междунар. семинара (Москва, 4–6 декабря 1995 г.). Москва, 1996. С. 55–59.
8. Quade U., Muller W. Recycling of ²³²Th contaminated tungsten scrap. *International conference on naturally occurring radioactive materials (NORM IV): Proceedings* (Szczyrk, Poland, 17–21 May 2004). Vienna (Austria): IAEA, October 2005. С. 162–168.
9. Меркулов В.Ф., Адельшин Ю.Г., Жданович К.К. и др. Технология утилизации вольфрама из отходов буровых долот. *Сталь*. 1984. № 10. С. 30–32.
10. Process for recovering tungsten carbide from cemented tungsten carbide scraps by selective electrolysis: Patent of United States US5384016A. Classification C01B32/949. Appl. US08/150,376; filed 1993-11-10; publ. 1995-01-24, 6 p.
11. Gulisija Z., Odanovic R., Gulisija R. Investigation of a technical method for the reclamation of hard metal scrap. *Sci. Sinter*. 1995. Vol. 27. № 3. P. 211–217.
12. Зарубицкий О.Г., Орел В.П., Дмитрук Б.Ф. Пирохимическая технология переработки вольфрам- и кобальтсодержащего сырья. *Журнал прикладной химии*. 2004. Т. 77. № 11. С. 1761–1763.
13. Lee J., Kim S., Kim B. <https://orcid.org/0000-0001-9559-2763>. A New Recycling Process for Tungsten Carbide Soft Scrap That Employs a Mechanochemical Reaction with Sodium Hydroxide. *Metals*. 2017. Vol. 7. № 7. P. 230. 9 p. <https://doi.org/10.3390/met7070230>.
14. Shibata J., Murayama N., Niinae M. Recovery of tungsten and cobalt from tungsten carbide tool waste by hydrometallurgical method. *Geosystem Engineering*. 2014. Vol. 17. № 2. P. 120–124. <https://doi.org/10.1080/12269328.2014.929983>.
15. Способ переработки лома вольфрамсодержащих металллокерамических композиций: пат. 2048561 РФ: МКИ6 С 22 В 34/36. № 5037180/02; заявл. 14.04.92; опубл. 20.11.95, Бюл. № 32. 5 с.
16. Способ и устройство для анодного растворения вольфрамового скрапа: пат. 403060 Австрия: МКИ6 С 25 В 1/00. № 383/95; заявл. 03.03.95; опубл. 25.11.97. 11 с.
17. Палант А.А., Брюквин В.А. Электрохимическая переработка металлических отходов вольфрама и молибдена в аммиачных электролитах под действием переменного тока. *Металлы*. 2004. № 2. С. 79–82.

18. Палант А.А., Брюквин В.А., Грачева О.М. Оптимизация электрохимической переработки металлических отходов вольфрама при наложении переменного тока. *Цветные металлы*. 2006. № 11. С. 50–52.
19. Кузнецова О.Г., Брюквин В.А., Ермуратский П.В., Парецкий В.М. Применение переменного тока в технологии переработки кобальтсодержащих сплавов на никелевой основе. *Электрометаллургия*. 2009. № 9. С. 9–14.
20. В.В. Малышев, Габ А.И. Разделение кобальта и карбида вольфрама анодным растворением твердых сплавов в фосфорной кислоте. *Физ.-хим. мех. матер.* 2004. Т. 40. № 4. С. 109–111.
21. Зайченко В.Н., Фоманюк С.С., Краснов Ю.С., Колбасов Г.Я. Регенерация вольфрама и кобальта из вторичного сырья. *Энерготехнологии и ресурсосбережение*. 2011. № 2. С. 51–54.
22. Брюквин В.А., Палант А.А., Левчук О.М., Цыбин О.И. Электрохимическое окисление карбидных отходов твердых сплавов под действием переменного тока. *Металлы*. 2012. № 2. С. 7–9.
23. Zhou G.Z., Wang Z.F., Shao X.W., Li X. Recycling of Waste Hard Alloy via Electrochemical Dissolution Method. *Advanced Materials Research*. 2013. Vol. 610–613. P. 2263–2267.
24. Бондаренко В.П., Благадыр М.Г., Ярчук Н.А. Вторичные карбид вольфрама и никель как сырье для производства твердых сплавов WC-Ni (ВН). *Благородные и редкие металлы: Труды IV междунар. конф. «БРМ-2003»* (Донецк, 22-26 сент. 2003 г.). Донецк : ДонГТУ, 2003. С. 553–554.
25. Xi X., Xiao X., Nie Z., Zhang L., Ma L. Electrolytic separation of cobalt and tungsten from cemented carbide scrap and the electrochemical behavior of metal ions. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. Vol. 794. P. 254–263.
26. Xi X., Liu Q., Nie Z., Li M., Ma L. Direct electrochemical preparation of cobalt, tungsten, and tungsten carbide from cemented carbide scrap. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2017. Vol. 48. P. 692–700.
27. Xi X., Liu Q., Nie Z., Li M., Ma L. Electrochemical preparation of tungsten and cobalt from cemented carbide scrap in NaF–KF molten salts. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2018. Vol. 70. P. 77–83.

Malyshev V.V., Zaliubovskiy M.G., Gab A.I., Shakhnin D.B., Kosenko V.A. RESOURCE- SAVING TECHNOLOGIES FOR PROCESSING OF WASTE OF TUNGSTEN AND SOLID ALLOYS ON ITS BASE (PART II: PROCESSING IN MELTS AND ANODIC DISSOLUTION IN IONIC LIQUIDS)

Methods and technologies of treatment of waste of tungsten and solid alloys on its base by processing in melts and anodic dissolution in aqueous and molten electrolytes are considered. The data on the technologies of electron beam melting, of treatment in halide and halide-oxide melts, of anodic dissolution in stationary and non-stationary modes, of annealing melting, and of oxidative annealing are provided. It is possible to obtain high purity ingots using the method of vacuum electron beam melting. Scrap alloys decomposition in molten NaOH-Na²WO⁴ mixture allows one to separate selectively the scrap components. Electrochemical technologies for processing W-Ag alloys allow obtaining these alloys components as powders.

Technologies were developed for extraction of alloy components from tungsten-containing wastes of instrument-making enterprises, as well as from wastes of welding electrodes and drill bits. The “zinc” method allows regeneration of components for hard alloys re-production. The technology of autoclave leaching of annealing products in an alkaline environment with simultaneous separation and regeneration of tungsten and cobalt is promising. Anodic dissolution of waste is applicable for the treatment of scrap of tungsten-containing metal-ceramic compositions bonded by iron or alloys based thereon, as well as of thoriated tungsten.

Methods of mathematical planning of anode dissolution were developed. The use of alternated current under optimal conditions provides 90–99% degree of extraction of valuable components into the solution. Depending on the composition of the hard alloys, electrolytes may be used based on hydrochloric, sulfuric, and nitric acids. Combining electrochemical and chemical processes with the production of tungsten acid and cobalt oxalate intermediates with their subsequent thermal reduction under hydrogen allows to obtain metallic powders of higher purity.

The use of high-energy processing in dielectric media is promising. The method of electrolysis in melts allows the cobalt and tungsten carbide powders to be precipitated separately as well with the dispersion degree less than 100 nm and with purity degree more than 90%. It was determined that the certain technology choice is due to starting material solubility in a particular molten environment and due to the possibility of using the waste as an anode material.

Key words: tungsten, electrolysis, melt, coating, corrosion.