

УДК 669.054.8:669.27

DOI <https://doi.org/10.32838/2663-5941/2019.6-2/12>**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 1: ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ГАЗАМИ И ПЕРЕРАБОТКА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ)

Розглянуто способи та технології переробки відходів вольфраму і сплавів на його основі шляхом фізико-механічної обробки, обробки відходів газами та переробки у водних розчинах. Наведено дані щодо технологій електроерозійного розмелювання, «цинкового» методу, окиснювального відпалу, хлорування, фторування, обробки в кислих і лужних розчинах, сорбції, мікробіологічного вилучення. Спосіб електроерозійного розмелювання дає змогу отримувати порошки з розміром частинок до 5 нм. «Цинковий» метод дає змогу відокремити карбід вольфраму і кобальт. Метод окиснювального відпалу з наступним карботермічним відновленням в атмосфері водню дає змогу одержувати порошки WC-Co з розміром частинок до 0,5 мкм. Методи фторування та хлорування вторинної сировини дають змогу досягти ступеня вилучення вольфраму до 70%. Кінцевим продуктом методу обробкою фтором можуть бути порошки, покриття та компактні вольфрамові вироби. Перспективним є метод термічного перетворення під впливом концентрованого випромінювання, яке імітує сонячне нагрівання. Метод дифузійного входження газуватого цинку в тверді сплави дає змогу збільшити швидкість процесу переробки в 4,5 рази. Екологічно безпечними слід вважати методи селективного вилучення вольфраму з промислових стоків і біовилучування адаптованими бактеріями. Цікавим є екологічно чистий та економічний метод вилучення нанопорошків кобальту з відходів твердих сплавів вилучуванням із наступним отриманням сферичних нанопорошків надзвуковим піролізом бризок. Ефективним екологічно безпечним і ресурсозбережним методом є кислотне розчинення окремих компонентів у вторинному середовищі. За цим методом у розчинний стан переводять нікель і залізо, залишаючи вольфрам у твердій фазі. Визначено, що застосування певної технології зумовлено складом і характеристиками вихідної сировини, енергозатратністю та екологічною безпечністю.

Ключові слова: відходи вольфраму, тверді сплави, переробка, ресурсозбереження, обробка газами, водні розчини.

Постановка проблеми. Вторичное сырье вольфрама представлено, в основном, отходами металлического вольфрама и его сплавов, твердых вольфрамсодержащих сплавов. В работе [1, с. 101] также указывается, что из некондиционных порошков, пылевидных и мелких кусковых отходов вольфрама можно изготавливать компактные брикеты, заменяющие ферровольфрам при производстве стали.

Известные способы и технологии переработки отходов вольфрама и сплавов на его основе условно можно классифицировать следующим образом: физико-механическая обработка, обработка отходов газами, переработка в водных растворах, переработка в расплавах, анодное растворение в водных и расплавленных электролитах.

В литературе достаточно ограниченное количество обзоров по данной тематике. В одном из

них [2, с. 38] рассмотрено развитие технологий переработки в историческом аспекте. Тематика требует дальнейшего обобщения и систематизации литературных данных.

Постановка задания. Цель работы – систематизация литературных данных по ресурсосберегающим технологиям переработки отходов вольфрама и твердых сплавов на его основе путем физико-механической обработки, обработки отходов газами и их переработки в водных растворах.

Изложение основного материала исследований.

Физико-механическая обработка твердых сплавов. Предлагаемые способы физико-механической обработки отходов твердых сплавов подробно описаны в [3, с. 18–92]. Эффективная технология электро-эрозийного размла твердосплавных материалов для промышленного применения предложена в [4]. Контроль параметров процесса размла позволяет получить порошки с размером частиц до 5 нм и площадью удельной поверхности 31,5 м²/г.

«Цинковый» метод нашел свое развитие в [5, с. 1312]. Вольфрам, содержащий отходы, обрабатывают парами цинка при температуре 650°C в течение двух часов; отходы, размером не более 30 мм, полностью растворяются. Продукт растворения состоит из карбида вольфрама и кобальта.

Оригинальный способ производства WC-Co композиционных порошков предложен в [6, с. 240]. Отходы твердосплавного инструмента окислительным обжигом переводят в оксидные композиции. Последние подвергают карботермическому восстановлению в атмосфере водорода при температуре 900°C. Способ позволяет получать порошки WC-Co с размером частиц 0,25-0,5 мкм.

Обработка отходов вольфрама и его сплавов газами. Известны технологии фторирования [7, с. 27] и хлорирования [8, с. 66] вторичного сырья вольфрама и молибдена. В патенте [9, с. 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 [10, с. 283]. 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.

По-прежнему является возможным использование в качестве первой стадии переработки окислительного обжига [11, с. 2]. В нем для эффективной переработки отходов карбидсодержащих твердых сплавов было рекомендовано осуществлять окисление кислородсодержащим газом при температуре 800–900°C с последующим хлорированием хлоридом водорода при температуре 600–700°C.

Отходы твердых сплавов на основе карбида вольфрама с кобальтовой связкой, как и отходы металлического вольфрама [7, с. 65], можно перерабатывать методом фторирования элементарным фтором. В работе [12, с. 91] установлено, что в диапазоне температур 0–1702°C, кроме образования WF₆, велика термодинамическая вероятность образования CF₄, C₂F₆, CoF₃ и атомарного фтора. Рассчитаны равновесные концентрации продуктов фторирования вольфрамо-кобальтовых твердых сплавов элементарным фтором в интервале температур 0–3702°C. Переработка металлических отходов вольфрама методом фторирования элементарным фтором имеет существенные преимущества перед традиционной технологией, основанной на растворении этих отходов кислотами, получении искусственного шеелита и дальнейшей переработке его с промышленными концентратами не только в виде сокращения числа стадий, расхода реагентов и энергетических затрат, но и в получении продукта – гексафторида вольфрама. Гексафторид вольфрама используется в газофторидной металлургии, одной из самых перспективных технологий производства изделий из тугоплавких металлов, главными достоинствами которой является малая энергоемкость и универсальность. Восстановлением WF₆ водородом можно получать порошки, покрытия и компактные изделия из вольфрама.

Как отмечают авторы [13, с. 29], сплав ВК6М, как представитель группы твердых вольфрам-кобальтовых сплавов, по механизму термического превращения под действием концентрированного излучения, имитирующего солнечный нагрев, не проявил принципиальных отличий от поведения других сплавов этой группы, в достаточной мере близких по химическому составу. Доказано, что трехразовое превышение габаритных размеров объекта нагрева относительно «горячей» (рабочей) зоны при достаточно высокой теплопроводности материала не является предостережением для успешной его термической пере-

работки. Авторы утверждают, что полученные количественные кинетические и энергетические данные относительно превращения материала под влиянием концентрированного излучения, имитирующего солнечную энергию, могут служить ориентиром для проектирования экономически оправданного технологического процесса с использованием солнечных печей.

В работе [14, с. 17] предлагается диффузионное внедрение газообразного цинка в твердые сплавы типа ВК. Метод позволяет увеличить скорость процесса в 4,5 раза, а удельный расход электроэнергии снизить в два раза. Кроме того, технология не предусматривает использование инертных газов.

Переработка отходов вольфрама и его сплавов в водных растворах. Трехстадийный процесс извлечения вольфрама и ванадия из отходов вольфрамовых сплавов применительно к ванадию описан в работе [15, с. 18–76]. Вольфрам из таких сплавов извлекают на заключительном этапе технологической схемы [16, с. 5]. Вначале осуществляют конверсию ранее осажденного и выщелоченного от ванадия CaWO_4 в H_2WO_4 разложением соляной кислотой при температуре 80°C. Затем полученную вольфрамовую кислоту растворяют в избытке NH_4OH и осаждают качественный паравольфрамат аммония упариванием раствора по стандартной технологии.

Порошковый сплав «вольфрам-серебро» применяют при производстве электрических контактов. По технологии [17, с. 1819] 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 с размером частиц 0,3–0,6 мкм, а вольфрам – в виде чистого WO_3 .

Отходы вольфрам-медного композиционного материала, также используемого для электрических контактов, можно перерабатывать различными методами. В патентах [18, с. 3, 19, с. 3] предлагается использовать метод хлорирования с двумя разновидностями. По патенту [18, с. 3] лом вольфрам-медного сплава обрабатывали соляной кислотой и через раствор пропускали газ, содержащий хлор. При этом медь полностью переходит в раствор, а вольфрам остается в осадке в виде порошка. В патенте [19, с. 3] для обработки лома используют 3–12 н соляную кислоту, содержащую NaCl , при температуре 40–100°C. Образующийся

при растворении в соляной кислоте CuCl_2 взаимодействует с медью с образованием малорастворимого CuCl , что тормозит растворение меди. Однако в присутствии NaCl при одновременном осаждении порошкового вольфрама однохлористая медь полностью переходит в раствор.

Эффективный способ селективного извлечения вольфрама из промышленных стоков, содержащих ионы тяжелых металлов, предложен в патенте [20, с. 4]. Способ включает сорбцию катионов вольфрама (VI) на микропористом анионите марки АМ-26 при коррекции заданного значения $\text{pH} < 5$, при этом перед сорбцией анионит обрабатывают водой, раствором кислоты или щелочи.

В работе [21, с. 67] 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 1–3 г/см³ составляет ~ 100%.

В [22, с. 127] предложен метод микробиологической деструкции твердосплавных вольфрамкобальтовых отходов производства, суть которого заключается в селективном растворении металлов в кислой среде бактериальным раствором сульфата трехвалентного железа, выполняющего функции диспергирующей жидкости, растворителя, окислителя, а также являющейся средой обитания автотрофных тионовых бактерий *Thiobacillus ferrooxidans*, с последующим выделением основных компонентов сплава – карбида вольфрама в нерастворимый осадок и переводом кобальта в раствор. Разработана методика эксперимента, состоящая из трех этапов: подготовительный, бактериальное выщелачивание и выделение ценных компонентов перерабатываемого сплава. На основании результатов исследования установлено, что наиболее эффективным и экономически выгодным способом отделения железа от кобальта является способ осаждения аммиаком при оптимальном значении водородного показателя $\text{pH} 5,0$. Полученные порошки исследованы рентгеноструктурным экспресс-анализом на спектрометре Elvax light. Чистота полученных порошков: карбида вольфрама – 95,2%, кобальта – 89,8%.

Если регенерируемый твердый сплав содержит заметное количество цинка, может быть применена следующая технология [23, с. 59]. На первом этапе отходы подвергают вакуумной обработке при температуре 850°C в течение 2–3 ч при давлении менее 1,33 кПа, при этом содержание

цинка знижується до менше 1%. Після цього при рН = 0,7 вищелачивають кобальт і осаджують його в формі оксихлориду з извлечением 97%. В результаті отримують матеріал наступного складу, %: W 84,5; С 6,8; Со 0,2; Zn 0,03, придатний для повторного використання.

Одна з технологій [24, с. 148] після проведення окислювального обжигу лома твердосплавних шарошечних долот передбачує вищелачивання кобальту 30-40 % розчином H_2SO_4 , відділення вольфрамового кека і упарювання розчину з осадженням сульфату кобальту. Якість отримуваних $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ і $WO_3 \cdot H_2O$ (або, після очищення останнього, H_2WO_4) відповідає технічним вимогам на відповідну продукцію. Извлечение вольфрама і кобальту в товарні продукти складає ~ 90 %. Технологія не потребує застосування дефіцитних і дорогих реагентів і обладнання.

Спосіб, заявлений в патенті [25, с. 7], може бути використаний для переробки як лома, так і порошкообразних і пиловидних відходів вольфрамокобальтових твердих сплавів. Спосіб заключається в обробці вихідного сиров'язу розчином окислювача (гіпохлориту натрію) в щелочной середі і розділенні вольфрама (в формі твердого осадку вольфрамової кислоти) і кобальту (в формі солевого розчину) введенням суміші, отриманої після окислення, в розчин нагрітої соляної кислоти з наступною фільтрацією. При цьому обробку окислювачем ведуть при температурі 20–50°C, а розділення вольфрама і кобальту при температурі соляної кислоти – 50–100°C.

Екологічно чистою і економічною метод извлечения нанопорошків кобальту з відходів твердих сплавів WC-Co запропоновано в [26, с. 345]. Метод включає в себе вищелачивання відходів в розчинах азотної кислоти з наступним отриманням сферических нанопорошків сверхзвуковым пиролизом брызг. Степень вищелачивання кобальту досягає 91,5%, удельная поверхність частиць – 1,1 м²/г. Після вищелачивання порошки кобальту розміром 300-700 нм отримують з розчинів $Co(NO_3)_2$ сверхзвуковым пиролизом брызг. Ці порошки знаходять своє застосування як термоелектрических металлов, наноманетиков, наносенсоров і наноструктурированных металлов WC-Co.

Дві технології переробки відходів твердих сплавів запропоновані в роботах [27, с. 63; 28 с. 329]. В роботі [27, с. 65] описана екологічно чиста технологія регенерації відходів твердих сплавів, що містять WC, TiC, TaC, NbC, хром, ванадій і кобальтову зв'язку (8–15% Со). Процес

оснований на селективному вищелачиванні измельченных до середнього розміру частиць ~ 10 мкм відходів розчинами CH_3COOH концентрації 3,6–8,7 М в наступному режимі: температура – 40–80°C, витрата кисню – 25–80 г/ч, тривалість – до 12 діб. В таких умовах кобальт практично повністю переходить в розчин CH_3COOH і його вміст в скрапі зменшується до 0,07%. Карбидні складові твердого сплаву (WC, TaC і др.) залишаються в кеку вищелачивання, а ванадій, хром і залізо також переходять в розчин CH_3COOH . Из полученного розчину кобальт (до 90 г/л) може бути кількісно виділений, наприклад, оксалатним осадженням в формі CoC_2O_4 .

В роботі [28, с. 330] запропонована багатостадійна технологія, призначена для переробки шліфовального шламу складу, %: WC = 78,67; Со = 10,13; SiC = 1,68; інші карбіди – 6,8. Технологічна схема процесу включає наступні стадії:

- пиролиз при температурі 400°C впродовж 3 ч в атмосфері азоту для видалення з шламу органіки, масла і вологи;

- азотнокислий вищелачивання зв'язки (Со, Fe, Ni) при температурі 50°C з 20% надлишком HNO_3 , Т:Ж = 1:5 (кг/л) впродовж 5 ч при перемішуванні; залишок містить, %: W(WC) = 86,35; Со = 2,95; карбіди – на попередньому рівні;

- окислювальний обжиг для переводу карбидів в оксиди при температурі 500°C при подачі повітря 60 л/ч впродовж 3 ч;

- амміачне вищелачивання WO_3 при температурі 70°C, концентрації NH_4OH 6%, Т:Ж = 1:5 (г/л) впродовж 90 хвилин; отриманий розчин паравольфраму аммонію упарювали, отримуючи кристали $(NH_4)_{10}(H_2W_{12}O_{42}) \cdot 4H_2O$, які в результаті прокалювання при температурі 450°C розкладаються, утворюючи WO_3 з вмістом домішок, млн⁻¹: Со 235, Cr 32, Nb 18, Та 5. Вихід триоксиду вольфраму – 88%, кобальту – 71%.

Высокоэффективный энергосберегающий і екологічно чистою спосіб регенерації відходів твердих сплавів WC-Co запропоновано в [29, с. 178]. Спосіб включає автоклавне вищелачивання відходів в розчині $HCl - H_3PO_4 - HNO_3$ з наступним извлечением кобальту гидротермальным розчином при температурі 110–160°C по технологіям [30, с. 2456; 31, с. 2676; 32, с. 1115].

В [33, с. 61] визначено, що найбільш ефективною, екологічно безпечною і ресурсозберігаючим способом є кислотне розчинення окремих компонентів во вторичній

среде. Предложено переводить в растворимое состояние никель и железо, оставляя вольфрам в твердой фазе. На основании полученных данных по кинетике растворения установлено, что для наибольшего эффекта целесообразно использовать разбавленную азотную кислоту массовой долей не более 40%. Исследовано кинетику растворения никеля и железа, что позволило определить области протекания процесса, предложить математические модели и

установить кинетические параметры: мнимую энергию активации и константу скорости при разных температурах.

Выводы. Применение определенной технологии переработки вольфрама и твердых сплавов на его основе определяется следующими особенностями: составом исходного сырья, его степенью измельчения, областями применения конечного продукта, экологической безопасностью и энергозатратностью технологического процесса.

Список литературы:

1. Клячко Л.И., Лейтман М.С. Лом вольфрама: технология вторичной переработки и российский рынок. *Цветные металлы*. 2005. № 3. С. 101–104.
2. Ishida T., Itakura T., Moriguchi H., Ikegaya A. Development of Technologies for recycling cemented carbide scrap and reducing tungsten use in cemented carbide tools. *SEI Tech. Rev.* 2012. Vol. 75. P. 38–46.
3. Колобов Г.А. *Вторичные редкие металлы (тугоплавкие, редкоземельные, радиоактивные)*. Запорожье : ЗГИА, 2016. 244 с.
4. Rakhimyanov K., Marusina V. Perspectives of the industrial recycling of hard-alloy materials waste by electro-erosive grinding. *MATEC Web Conf.* 2018. Vol. 224. P. 6.
5. Pee J.-H., Kim G.H., Lee H.Y., Kim Y.J. Extraction Factor of Tungsten Sources From Tungsten Scraps By Zinc Decomposition Process. *Archives of Metallurgy and Materials*. 2015. Vol. 60. Issue 2B. P. 1311–1314.
6. Lee G.-G., Lin Y.S. Fabrication of WC/Co composite powder from oxide of WC/Co hard-metal scrap by carbothermal reduction process. *J. Korean Powder Metall. Inst.* Vol. 25. No. 3. P. 240–245. DOI: 10.4150/KPMI.2018.25.3.240.
7. Королев Ю.М., Агноков Т.Ш., Сви́дерский М.Ф. и др. Фторидная схема переработки металлических отходов вольфрама и молибдена. *Химия и технология молибдена и вольфрама*. Нальчик, 1983. С. 26–34.
8. Дейнека С.С., Звиададзе Г.Н. Хлоридная переработка вторичного сырья вольфрама. *Цветные металлы*. 1984. № 9. С. 65–68.
9. Способ переработки материалов с низким содержанием молибдена и вольфрама: пат. 2002839 РФ: МКИ5 С 22В 34/34. № 5054006/02; заявл. 13.07.92; опубл. 15.11.93. Бюл. № 41–42. 7 с.
10. Носкова О.А., Дробот Н.Ф., Кренин В.А. Научные основы метода переработки вторичного сырья тугоплавких металлов путем хлорирования в среде диметилфосфорида. *Металлургия цветных и редких металлов: Российско-индийский симпозиум (Москва, 2002)* : сб. статей. Москва, 2002. С. 282–289.
11. Способ переработки отходов редких тугоплавких металлов окислением: А.с. 528341 СССР, МПК С 22 В 7/00. № 2079163; заявл. 27.11.74; опубл. 10.09.76. 5 с.
12. Гузеева Т.И., Левшанов А.С., Макаров Ф.В. и др. Термодинамика фторирования твердых сплавов на основе карбида вольфрама фтором. *Известия Томского политехнического университета*. 2005. Т. 308. № 5. С. 90–92.
13. Пасічний В.В., Остапенко С.О., Рогозинський А.А., Фролов Г.О., Корчемна В.С. Термічна переробка відходів твердого сплаву ВК6М при нагріванні концентрованим випромінюванням. *Відновлювана енергетика*. 2016. № 2. С. 27–32.
14. Алкацев М.И., Свистунов Н.В., Троценко И.Г. Регенерация твердого сплава WC-Co с использованием газообразного цинка. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2008. № 3. С. 17–21.
15. Елютин А.В., Колобов Г.А., Давыдов С.И., Печерица К.А. *Вторичные тугоплавкие редкие металлы (цирконий, гафний, ванадий, ниобий, тантал)*. Запорожье : Просвита, 2012. 120 с.
16. Luo L., Kejun L., Shibayama A. et al. Recovery of tungsten and vanadium tungsten alloy scrap. *Hydrometallurgy*. 2004. Vol. 72. No. 1–2. P. 1–8.
17. Qi W., Deda L., Yuanping X., Quanfa Z. Process of recycling of silver and tungsten from scrap of contact alloys Ag-W. *Rare Metals Mater. and Eng.* 2011. Vol. 40. No. 10. P. 1817–1821.
18. Извлечение меди и вольфрама из лома электрических контактов: заявка 57-110629 Япония: МКИ С 22 В 15/08. заявл. 27.12.80; опубл. 09.07.82, 6 с.
19. Извлечение металлов из лома сплавов медь-вольфрам: заявка 57-114627 Япония: МКИ С 22 В 15/08. заявл. 29.12.80; опубл. 16.07.82, 7 с.
20. Селективное извлечение вольфрама (VI): пат. 2253687 РФ: МПК7 С 22 В 34/36, 3/24. № 2003126718/02; заявл. 02.09.03; опубл. 10.06.05, 8 с.
21. Amiri F., Yaghmaei S., Mousavi S.M., Sheibani S. Recovery of metals from spent refinery hydrocracking catalyst using adapted *Aspergillus niger*. *Hydrometallurgy*. 2011. Vol. 109. No. 1–2. P. 65–71.

22. Чайка Т.В., Дербасова Н.М., Гавриш В.М. Исследования разделения карбида вольфрама и кобальта в результате микробиологической деструкции вольфрамкобальтовых отходов. *Вісник Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут»*. Серія : *Машинобудування*. 2013. № 3. С. 125–130.
23. Liu X., Xu S., Wang K. Recycling of wastes of WC-Co alloys. *Nonferrous Metals*. 2003. Vol. 55. No. 3. P. 59–61.
24. Николаев А.И., Майоров В.Г., Копков В.К. Малоотходная технология твердосплавного материала с получением соединений кобальта и вольфрама. *Ресурсовоспроизводящие, малоотходные и природоохранные технологии освоения недр* : мат-лы II Междунар. конф., г. Москва, 15–18 сентября 2003 г. Москва : Изд-во РУДН, 2003. С. 148–149.
25. Способ извлечения и разделения производных вольфрама и кобальта: пат. 2190678 РФ: МПК7 С 22 В 34/36,3/10. № 2001126928/02; заявл. 05.10.01; опубл. 10.10.02, 9 с.
26. Gurmen S. Recovery of nanosized cobalt powder from cemented carbide scrap. *Turkish J. Eng. Env. Sci.* 2005. Vol. 29. P. 343–350.
27. Edtmaier C., Schiesser R., Meissl C. et al. Selective removal of the cobalt binder in WC/Co based hardmetal scraps by acetic leaching. *Hydrometallurgy*. 2005. Vol. 76. No. 1–2. P. 63–71.
28. Angerer T., Luidold S., Antrekowitsch H. Technologien zum Recycling von Hartmetallschrotten. *Tell. 3. Erzmetall*. 2011. Vol. 64. No. 6. P. 328–330.
29. Korablov S.F. Regeneration of Hard Alloy Wastes by Low Energy Consumption and Environmentally Friendly Hydrothermal Technology. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2015. Т. 16. № 1. С. 176–180.
30. Xie B.-Q., Qian Y., Zhang S., Fu S., Yu W. A Hydrothermal Reduction Route to Single Crystalline Hexagonal Cobalt Nanowires. *European Journal of Inorganic Chemistry*. 2006. Vol. 12. P. 2454–2459.
31. Li Y.D., Li L.Q., Liao H.W., Wang H.R. Preparation of pure nickel, cobalt, nickel–cobalt and nickel–copper alloys by hydrothermal reduction. *J. Mater. Chem.* 1999. Vol. 9. P. 2675–2677.
32. Zhu L.-P., Xiao H.-M., Zhang W.-D., Yang Y., Fu S.-Y. Synthesis and Characterization of Novel Three-Dimensional Metallic Co Dendritic Superstructures by a Simple Hydrothermal Reduction Route. *Cryst. Growth Des.* 2008. Vol. 8. No. 4. P. 1113–1118.
33. Резніченко Г.М., Бутенко А.М. Розробка екологічно безпечної й ресурсозберігаючої технології переробки вторинної сировини зі складним вмістом полівалентних металів. *Науково-технічний журнал «Техніко-екологічна безпека»*. 2017. Вип. 1. С. 61–67.

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 1: PHYSICO-MECHANICAL TREATMENT BY GASES AND PROCESSING IN AQUEOUS SOLUTIONS)

Methods and technologies of tungsten waste treatment and alloys based on it by physico-mechanical treatment, gas treatment, and processing in aqueous solutions are considered. The data on technologies of electroerosion milling, “zinc” method, oxidative annealing, chlorination, fluorination, treatment in acidic and alkaline solutions, sorption, and microbiological extraction are given. The electroerosion milling method allows obtaining powders with a particle size of up to 5 nm. The “zinc” method makes it possible to separate tungsten carbide and cobalt. The oxidative annealing method, followed by carbothermal reduction in a hydrogen atmosphere, enables the production of WC-Co powders with a particle size up to 0.5 μm. Methods of fluorination and chlorination of secondary raw materials allow achievement of a degree of extraction of tungsten up to 70%. The end product of the fluorine treatment method may be powders, coatings, and compact tungsten products. A method of thermal conversion under the concentrated radiation action simulating solar heating is promising. The method of diffusion entry of gaseous zinc into solid alloys allows increasing the processing rate by 4.5 times. The methods of selective extraction of tungsten from industrial effluents and bioleaching with adapted bacteria should be considered environmentally safe. An environmentally friendly and economical method of extracting cobalt nanopowders from solid alloy wastes by leaching, followed by the production of spherical nanopowders by supersonic spray pyrolysis, is of interest. Acidic dissolution of individual components in the secondary environment is an effective, environmentally friendly, and resource efficient method. By this method, nickel and iron are converted into the soluble state, leaving the tungsten in the solid phase. It is determined that the use of certain technology is due to the composition and characteristics of raw materials, energy costs, and environmental safety.

Key words: tungsten waste, solid alloys, processing, resource conservation, gas treatment, aqueous solutions.