

ТЕХНОЛОГИИ ОБРАБОТКИ МАТЕРИАЛОВ

MATERIAL PROCESS ENGINEERING

ISSN 1995-2732 (Print), 2412-9003 (Online)

УДК 621.762.002.68

DOI: 10.18503/1995-2732-2020-18-1-31-39



СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ОТХОДОВ ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ.

Часть 2. Определение оптимальных условий реализации технологии

Троценко И.Г., Герасименко Т.Е., Алкацев В.М., Евдокимов С.И.

Северо-Кавказский горно-металлургический институт
(государственный технологический университет), Владикавказ, Россия

Аннотация. Постановка задачи: в связи со снижением разрабатываемых месторождений вольфрамового сырья актуальным вопросом для Российской Федерации является вторичная переработка вольфрамсодержащих отходов с использованием эффективного способа переработки отходов твердых сплавов для снижения импорта вольфрамового сырья, преимущественно из Китая. **Цель работы:** определение оптимальных условий проведения процесса, позволяющих повысить эффективность технологии переработки отходов твердых сплавов и увеличить ее коммерческую привлекательность для производителей твердосплавной продукции. **Новизна:** в результате исследований выявлены параметры процесса, влияющие на эффективность технологии, и доказана применимость разработанной технологии для переработки реальных твердосплавных отходов с получением порошка, пригодного для изготовления новых твердосплавных изделий. Выявлено, что во избежание парообразования «холостого» цинка, нагрев в реакторе деструкции целесообразно производить в атмосфере инертного газа до достижения температуры 850–950°C в интервале давления от 0,5 до 1 атм, а процессы дистилляции цинка и деструкции отходов твердых сплавов – при вакууме 4–5 Па в течение 5–10 мин. Такой вакуум обеспечивает защитную от окисления среду и требуемую степень отгонки цинка. **Результат:** разработанная технология переработки кусковых отходов твердых сплавов и реактор для её осуществления позволяют полностью деструктурировать твердый сплав быстрее всех известных аналогов в 4–8 раз с минимальными затратами электроэнергии. **Практическая значимость:** использование технологии в нашей стране позволит многократно эффективно перерабатывать отходы твердых сплавов, что сократит импорт вольфрамового сырья из других государств, преимущественно из Китая.

Ключевые слова: твердые сплавы, утилизация, деструкция, технологии переработки отходов.

© Троценко И.Г., Герасименко Т.Е., Алкацев В.М., Евдокимов С.И., 2020

Для цитирования

Совершенствование технологии переработки отходов твердых сплавов. Часть 2. Определение оптимальных условий реализации технологии / Троценко И.Г., Герасименко Т.Е., Алкацев В.М., Евдокимов С.И. // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. 2020. Т.18. №1. С. 31–39. <https://doi.org/10.18503/1995-2732-2020-18-1-31-39>



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.
The content is available under Creative Commons Attribution 4.0 License.

OPTIMISED WASTE CARBIDE RECYCLING TECHNOLOGY.

Part 2. Finding Optimum Implementation Conditions

Igor G. Trotsenko, Tatiana E. Gerasimenko, Vladimir M. Alkatsev, Sergey I. Evdokimov

North Caucasian Institute of Mining and Metallurgy (State Technical University), Vladikavkaz, Russia

Abstract. Problem Statement: Due to a reduced number of the developed tungsten deposits, Russian Federation is facing an urgent issue related to the recycling of tungsten-containing waste by using an efficient waste carbide recycling technique in order to reduce imports of tungsten raw materials, mainly from China. **Objectives:** To find optimum conditions that would make the carbide recycling process more efficient and cost-effective for manufacturers of carbide products. **Originality:** This study helped identify the process parameters affecting the process efficiency and confirm the applicability of the developed process, which is designed to turn real carbide waste into powder that can be used to produce new carbide products. The findings show that, in order to avoid the formation of “idle” zinc, it is recommended to reach the temperatures of 850–950°C in a decomposition reactor and inert gas in the pressure range from 0.5 to 1 atm should be used for the heating process, whereas the distillation and destruction processes should take place in vacuum at 4–5 Pa for 5–10 minutes. The vacuum creates an anti-oxidation environment and ensures the required degree of distillation. **Findings:** With the help of the developed recycling process and the corresponding reactor, carbide material can be completely decomposed at the rate 4–8 times higher than through any of the known alternative techniques and with minimum power consumed. **Practical Relevance:** Implementation of this process in our country will allow us to boost the efficiency of waste carbide recycling and thus reduce the imports of tungsten raw materials from other countries, mainly from China.

Keywords: carbide materials, disposal, decomposition, waste recycling technology.

For citation

Trotsenko I.G., Gerasimenko T.E., Alkatsev V.M., Evdokimov S.I. Optimised Waste Carbide Recycling Technology. Part 2. Finding Optimum Implementation Conditions. *Vestnik Magnitogorskogo Gosudarstvennogo Tekhnicheskogo Universiteta im. G.I. Nosova* [Vestnik of Nosov Magnitogorsk State Technical University]. 2020, vol. 18, no. 1, pp. 31–39. <https://doi.org/10.18503/1995-2732-2020-18-1-31-39>

Введение

Спечённые твёрдые сплавы широко применяются для производства инструмента [1]. Известно, что запасы вольфрама в Российской Федерации сокращаются на величину порядка 3,3 тыс. т в год [2], в связи с чем переработка отходов твёрдых сплавов является актуальной задачей, которая решается созданием техники и технологии, позволяющей снизить материальные и энергетические затраты по сравнению с переработкой природного сырья. В связи с этим, как ранее [3–7], так и в последнее время [8–20], разработкой техники и технологии утилизации кусковых отходов твёрдых сплавов занимались как российские, так и зарубежные изобретатели. Однако все известные способы имеют повышенные энергетические затраты и продолжительны по времени, что обуславливает их низкую производительность.

Для повышения эффективности процесса переработки отходов твердых сплавов на кафедре «Металлургия цветных металлов и автоматизация металлургических процессов» ФГБОУ ВО СКГМИ (ГТУ) разработан комбинированный способ утилизации кусковых отходов твёрдых сплавов на кобальтовой связке [21], конвекционными потоками при кипении цинка, и газообраз-

ным цинком в момент конденсации, который реализуют в реакторе деструкции (рис. 1) [22].

Материалы и методы исследования

Сущность способа заключается в следующем. В горячую зону реактора загружают цинк, а в холодную зону – отходы твердого сплава в соотношении цинка к отходам (1–2):1. Данный способ включает два этапа. На первом этапе осуществляют нагрев цинка в горячей зоне реактора до температуры 850–950°C в атмосфере инертного газа при давлении 0,5–1,0 атм. Затем создают в реакционной зоне вакуум 4–5 Па и выдерживают в нём цинк в течение 5–10 мин. Снижение давления в реакционной зоне приводит к образованию достаточно активных паров цинка, которые диффундируют в холодную зону, в которой размещены кусковые отходы твёрдых сплавов со структурой, изображённой на рис. 2. При этом пары цинка в процессе конденсации взаимодействуют с кобальтовой связкой, образуя расплавы, которые приводят к устранению адгезии между карбидом вольфрама и связкой, то есть происходит первичная деструкция. После охлаждения реактора продукт деструкции твёрдого сплава, представляющий собой хрупкий пористый материал, перемещают из холодной зоны в горячую и проводят второй этап. Одновременно в холодную зону помещают очередную порцию кусковых отходов твёрдых сплавов.



Рис. 1. Реактор деструкции отходов твёрдых сплавов

Fig. 1. Waste carbide decomposition reactor



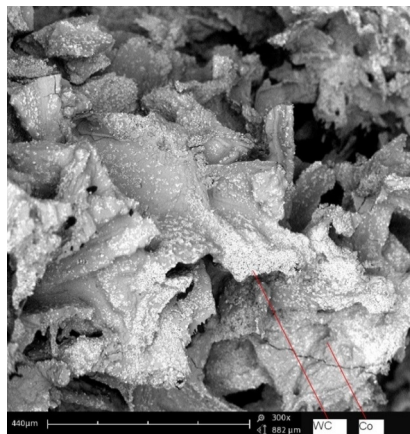
Рис. 2. Микроструктура исходного сплава ВК10, загружаемого в холодную зону реактора

Fig. 2. Microstructure of the initial alloy VK10 charged in the cold zone of the reactor

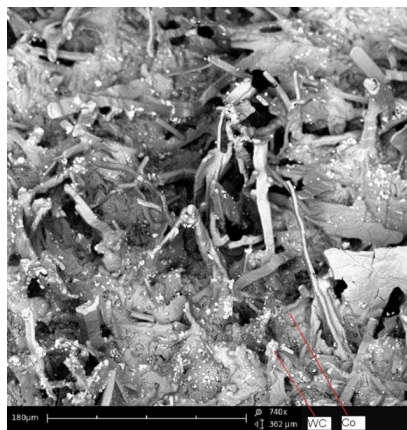
На втором этапе нагрев цинксодержащего сплава, полученного после первичной деструкции, осуществляют также в среде инертного газа при тех же режимных параметрах. При нагреве материала в горячей зоне до температуры 800–850°C сплав Co-Zn начинает расплавляться, так как массовая доля кобальта в сплаве составляет 4,8–9% (если перерабатывается ВК–10) и 9,1–

16,6% (если перерабатывается ВК–20). Помимо сплава Co-Zn в материале также присутствуют частицы свободного цинка, не вступившего в реакцию с кобальтом, имеющего более низкую температуру плавления по сравнению со сплавом Co-Zn. При резком вакуумировании реакционной зоны свободный цинк и сплав Co-Zn начинают кипеть, то есть образуются центры парообразования, количество которых постепенно увеличивается. В результате устанавливается развитое пузырьковое кипение. Цепочки из паровых пузырьков сливаются в струи пара, и при высокой тепловой нагрузке поверхность раздела струй пар-жидкость становится неустойчивой. Конвекционные потоки при кипении свободного Zn и расплава Co-Zn, соприкасаясь с кобальтом, «вымывают» его из твердого сплава. Результат воздействия конвекционных потоков хорошо виден под микроскопом (рис.3), где показана поверхность образца, на которой четко видны затвердевшие всплески кобальта и вкрапления карбида вольфрама. То есть вначале протекает процесс дистилляции сплава Co-Zn, до массовой доли цинка в сплаве примерно 64%, а затем сравнительно медленный процесс сублимации (перевод цинка из твердого состояния (из сплава Co-Zn) непосредственно без плавления в газовую фазу). Пузырьковое кипение приводит к возникновению конвекционно-капиллярной конвекции, и из сплава WC+(Co-Zn) «вымывает-

ся» на поверхность (Co-Zn), так как он имеет меньшую плотность по сравнению с зернами WC, а зерна WC перемещаются вниз.



а



б

Рис. 3. Застывшие потоки сплава после воздействия конвекционных потоков: а – ВК-10; б – ВК-20

Fig. 3. Solidified alloy after the impact of convection flows: а – VK-10; б – VK-20

Процессы, протекающие в горячей зоне реактора, способствуют вторичной и окончательной деструкции отходов твёрдых сплавов. Параллельно вторичной деструкции протекает пер-

вичная деструкция новой порции отходов в холодной зоне, в которую диффундируют пары цинка из горячей зоны. То есть деструкция отходов твердых сплавов (рис. 4) протекает сначала в холодной зоне (первичная деструкция) (рис. 5), затем в горячей зоне (вторичная деструкция) (рис. 6). После отгонки цинка и охлаждения получается хрупкий материал, который легко измельчается в порошок, пригодный для производства твёрдосплавных изделий. На рис. 5–6 представлены фотографии, на которых виден результат поэтапной деструкции отходов твердого сплава.



Рис. 4. Отходы твердых сплавов (наковальня для производства синтетических алмазов), загруженные в холодную зону реактора

Fig. 4. Waste carbide material (a synthetic diamond anvil) charged in the cold zone of the reactor



Рис. 5. Продукт, полученный в реакторе после первичной деструкции

Fig. 5. Product in the reactor after the first decomposition process

Одновременно осуществляется процесс дистилляции цинка, пары которого диффундируют в холодную зону и при конденсации приводят к деструкции следующей порции отходов твёрдых сплавов.



Рис. 6. Продукт, полученный в реакторе после отгонки цинка и вторичной деструкции

Fig. 6. Product in the reactor after zinc distillation and the second decomposition process

Результаты исследования и их обсуждение

Анализ температурных режимов процесса после проведения экспериментальных исследований показал, что оптимальная температура вакуумной дистилляции цинка лежит в интервале 850–950°C. При температуре дистилляции ниже 850°C в горячей зоне происходит возгонка «холостых» (с низкой активностью) паров цинка. Это приводит к образованию цинковых плёнок на поверхности перерабатываемого сплава в холодной зоне, и цинк быстро переходит из газообразного в твёрдое состояние, то есть протекает процесс десублимации. Условия протекания процесса деструкции резко ухудшаются, и эффективность способа утилизации отходов твёрдых сплавов в целом снижается. При увеличении температуры от 850 до 950°C интенсивность деструкции отходов твёрдых сплавов резко увеличивается за счёт повышения активности цинка. И производительность, а также эффективность процесса утилизации существенно возрастают. При этом после осуществления способа утилизации в целом снижается ещё и остаточное содержание цинка в готовом продукте до 0,01%, что удовлетворяет требованиям производителей твёрдых сплавов. Повышение температуры выше 950°C неэффективно в связи с тем, что отсутствует улучшение показателей качества готового продукта, а расход электрической энергии на утилизацию отходов твёрдых сплавов увеличивается.

Проведенные экспериментальные исследования также показали, что нагрев цинка в атмосфере инертного газа до достижения оптимальной температуры (850–950°C) должен осуществляться именно в интервале от 0,5 до 1 атм. Такое давление обеспечивает замедление парообразования «холостого» цинка. Процессы дистилляции цинка и деструкция отходов твёрдых сплавов должны протекать при вакууме 4–5 Па. Такой вакуум обеспечивает защитную от окисления среду и требуемую степень отгонки цинка. Снижение или повышение вакуума нецелесообразно, так как сопряжено с увеличением расхода электроэнергии и продолжительности процесса.

Оптимальная продолжительность процесса деструкции твёрдого сплава 5–10 мин в связи с тем, что именно в этом временном интервале процесс протекает полностью без лишних затрат энергии. Проведение процесса дольше 10 мин нецелесообразно, так как не приводит к повышению степени деструкции отходов твёрдого сплава, а производительность при этом снижается.

При проведении серии экспериментальных исследований использовались образцы толщиной 20 мм и массой 93 г сплавов марки ВК-20 (W – 74,49%, Co – 19,8%, Собщ – 5,53%, Ссв – 0,15%, Fe – 0,03%) и ВК-10 (W – 84,49%, Co – 9,8%, Собщ – 5,53%, Ссв – 0,15%, Fe – 0,03%), которые помещали на графитовой лодочке в холодную зону реактора (250°C), а затем осуществляли их деструкцию по разработанному способу. Общая масса образцов при разовой загрузке в холодную зону реактора составляла от 20 до 50 кг. Для сравнения показателей такие же образцы были деструктурированы известным способом [10]. Результаты эксперимента представлены в таблице.

Данные таблицы показывают, что степень деструкции твёрдого сплава, переработанного комбинированным способом, превышает этот показатель по отношению к известному способу в 1,2–1,7 раза. Кроме того, процесс деструкции протекает в 4–8 раз быстрее, следовательно, повышается производительность, снижается расход электроэнергии почти в 2 раза и уменьшается стоимость утилизации отходов твёрдых сплавов.

Сравнительные результаты экспериментальных данных
Comparison of experimental data

Экспериментальные данные	Известный способ переработки		Разработанный комбинированный способ	
	БК10	БК20	БК10	БК20
Температура деструкции, °C	25–600	25–600	25–950	25–950
Продолжительность деструкции, мин	40	40	10	10
Общая масса загрузки, кг	20	20	20	20
Масса образца, г	93	93	93	93
Масса деструктурированного сплава, г	53	77	93	93
Степень деструкции, %	57	83	100	100
Затраты электроэнергии, кВт·ч на 1 кг перерабатываемых отходов	3,7	3,7	1,8	1,8

Экспериментальные исследования показали, что на продолжительность деструкции твёрдого сплава существенно влияют процессы как молекулярной, так и конвективной диффузии, механизмы действия которых подробно описаны в литературе [23, 24]. Значительное ускорение деструкции возможно благодаря активизации концентрационно-капиллярной конвекции за счет исключения возгонки «холостых» паров цинка. Следует отметить, что «холостые» пары (с температурой 600–850°C), попадая на твёрдый сплав, находящийся в холодной зоне, десублимируют. При этом лишь малая часть цинка участвует в деструкции, а остальная часть оседает на поверхности сплава, образуя цинковые плёнки. В этом случае дальнейшая деструкция протекает уже в горячей зоне, после перемещения в неё твёрдого сплава. Данные таблицы показывают, что в этом случае полной деструктуризации не происходит.

При осуществлении же разработанного комбинированного способа «холостые» пары цинка не образуются, и уже в холодной зоне активно протекает концентрационно-капиллярная конвекция. В результате «активные» пары цинка проникают вглубь сплава по капиллярам, где происходит экстрагирование кобальта на межзёрнных границах в расплав цинка (**см. рис. 3**). Диффузия цинка сопровождается растворением кобальта и образованием раствора Co-Zn, что приводит к разрушению сплава. Разрушению сплава способствует действие кристаллизационного давления из-за структурных перестроек сплава в присутствии цинка (образуется интерметаллид $\text{Co}_5\text{Zn}_{21}$).

В результате в холодной зоне получают уже частично деструктурированный сплав, который подвергают вторичной деструкции в горячей зоне реактора. В этой зоне при нагреве в вакууме выше 850°C цинк на поверхности сплава и в капиллярах начинает кипеть. Постепенно молеку-

лярная диффузия переходит в конвективную, скорость которой в 10–12 раз выше. При этом снижается диффузионное сопротивление, препятствующее взаимодействию компонентов. Процессы концентрационно-капиллярной конвекции на поверхности раздела фаз интенсифицируются и происходит окончательное разрушение твёрдого сплава.

Разработанный способ апробирован на реальных твердосплавных отходах в опытно-промышленном реакторе (**см. рис. 1**) [22], масса загрузки в который составила 34 кг (**см. рис. 4**). Проведённые эксперименты доказали применимость способа к реальным твёрдосплавным изделиям из сплавов БК10 и БК20. Установлено, что разработанный способ позволяет провести полную деструкцию за более короткое время с минимальными затратами энергии, по сравнению с существующим способом [10]. Результаты эксперимента представлены на **рис. 4–6**. Видно, что уже после первого этапа произошло разрушение твёрдого сплава с высокой степенью деструкции, а после второго этапа процесс деструкции полностью завершился.

Заключение

Разработан комбинированный способ утилизации кусковых отходов твёрдых сплавов на кобальтовой связке, конвекционными потоками при кипении цинка, и газообразным цинком в момент конденсации, реализуемый в реакторе деструкции. Способ осуществляют в два этапа. На первом этапе цинк нагревают в горячей зоне до температуры 850–950°C в атмосфере инертного газа при давлении 0,5–1,0 атм. Затем создают в реакционной зоне вакуум 4–5 Па и выдерживают в нём цинк в течение 5–10 мин. Пары цинка диффундируют в холодную зону, в которой размещены кусковые отходы твёрдых сплавов, где и происходит первичная деструкция. После охлаждения

реактора продукт деструкции перемещают из холодной зоны в горячую зону и проводят второй этап при тех же режимных параметрах. Одновременно в холодную зону помещают очередную порцию отходов твёрдых сплавов. Разработанный способ апробирован в промышленных условиях на реальных отходах твёрдосплавных изделий. Установлено, что на время деструкции твёрдого сплава оказывает значительное влияние концентрационно-

капиллярная конвекция на поверхности раздела фаз. Полная деструкция твёрдого сплава и ускорение этого процесса в 4–8 раз возможно за счёт создания условий, исключающих возникновение «холостых» паров цинка и десублимацию цинка на поверхности перерабатываемого сплава в холодной зоне реактора, способствующие замедлению появления и развития концентрационно-капиллярной конвекции.

Список литературы

1. Технология машиностроения. В 2-х т. Т.2. Производство машин / В.М. Бурцев, А.С. Васильев, О.М. Деев и др. М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2001. 640 с.
2. Государственный доклад «О состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации в 2016 и в 2017 годах», Москва, 2018.
3. Козин Л.Ф., Трефилов В.И. Редкометаллическая промышленность Украины. Проблемы и перспективы. Препринт / НАН Украины, ИПМ НАНУ, ИОНХ НАНУ. Киев, 1997. 74 с.
4. Борд Н.Ю., Королевич С.В., Хоняк К.В. Новая технология переработки отходов твёрдых и тяжелых сплавов // Инструмент. 1997. № 6. С. 10.
5. Зеликман А.Н., Каспарова Т.В., Биндер С.И. Получение твёрдых сплавов из регенерированных смесей WC-Co, полученных из кусковых отходов цинковым методом // Цветные металлы. 1993. № 1. С. 47–49.
6. Пат. 2101375 Российская Федерация, МПК C22B 34/36 C22B 7/00. Способ переработки кусковых отходов твёрдых сплавов / Жарков Д.В., Зыкус М.Ю., Медведев А.С., Фисенков М.В.; заявитель и патентообладатель Товарищество с ограниченной ответственностью "МИСОН". № 95122070; заявл. 25.12.1996; опубл. 10.01.1998.
7. Paul G. Barnard, Heine Kenworthy. Reclamation of refractory carbides from carbide materials [Утилизация тугоплавких карбидов из карбидных материалов]. Patent US, no. 3595484, 1971.
8. X. Liu, S. Xu, K. Wang. Recycling of WC-Co alloys [Переработка отходов WC-Co сплавов] // Non-Ferrous Metals. 2003. Vol. 55, no. 3. P. 59–61.
9. Пат. 2443507 Российская Федерация, МПК B22F 9/14 C22B 7/00 B23H 1/00. Способ переработки отходов твёрдого сплава BK8 электроэрозсионным диспергированием / Дворник М.И., Ершова Т.Б.; заявитель и патентообладатель ин-т материаловедения Хабаровского научного центра Дальневосточного отделения Российской Академии Наук. № 2009133493; заявл. 07.09.2009; опубл. 2012.
10. Пат. 2276193 Российская Федерация, МПК B22F 9/14 C22B 7/00 B23H 1/00. Способ переработки кусковых отходов твёрдых сплавов / Троценко И.Г., Свистунов Н.В.; заявитель и патентообладатель Северо-Кавказский горно-металлургический институт (государственный технологический университет). № 2004134868; заявл. 29.11.2004; опубл. 2006.
11. Пат. 2189402 Российская Федерация, МПК C25C 1/06 C22B 34/36 C22B 7/00. Способ переработки отходов твёрдых сплавов / Алкацев М.И., Гуриев В.Р.; заявитель и патентообладатель Северо-Кавказский государственный технологический университет. № 2001105132; заявл. 21.02.2001; опубл. 2002.
12. Утилизация отходов твёрдого сплава методом электроэрозсионного диспергирования / Агеев Е.В., Семенехин Б.А. // XV Международная научно-практическая конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Современные техника и технологии», Томск, 4–8 мая 2009 г. Томск, 2009.
13. Malyshev V.V., Gab A.I. Resource-saving methods for recycling waste tungsten carbide-cobalt cermet and extraction of tungsten from tungsten concentrates [Ресурсосберегающие способы переработки отходов твёрдых сплавов карбид вольфрама кобальта и экстракции вольфрама из вольфрамовых концентратов] // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2007. Vol. 41. No 4. P. 436–441.
14. Экологически безопасные и ресурсосберегающие способы переработки отходов твёрдых сплавов WC-Co и экстракции вольфрама из вольфрамовых концентратов / Малышев В.В., Соловьев В.В., Лукашенко Т.Ф. и др. // Вестник КрНУ им. М. Остроградского. Вып. 4. 2011 (69). Ч.1. С. 155–159.
15. Колобов Г.А., Панов В.С. Новые технологии переработки отходов вольфрама и твёрдых сплавов // Металлургия (Металургия). 2013. №1. С. 65–73.
16. Pee Jae Hwan, Yun Jin Soon, Cho Woo Seok, Kim Kyung Ja, Seong Nam Eui. Recycling method of tungsten carbide from waste cemented carbide using pressured zinc melt [Способ переработки карбида вольфрама из отработанного цементированного карбида с использованием расплава цинка под давлением]. Patent KR, no. 20120028490, 2012.
17. Xiahou Bin. Method for recycling tungsten carbide and metallic cobalt through waste tungsten-cobalt cemented carbide [Способ переработки карбида вольфрама и металлического кобальта через отходы цементированно-

- го карбида вольфрама-кобальта]. Patent CN, no. 106145114, 2016.
18. Пат. 2341571 Российская Федерация, МПК C22B 7/00 C22B 9/04 C22B 34/30. Аппарат для переработки отходов твёрдых сплавов цинковым способом / Троценко И.Г., Свистунов Н.В. заявитель и патентообладатель Северо-Кавказский горно-металлургический институт (государственный технологический университет). № 20071123812; заявл. 25.06.2007; опубл. 2008.
 19. Пивоваров М.Н., Власова А.В. Новый метод переработки кусковых отходов твердых сплавов // Новая технология. 2003. № 1. С. 89–91.
 20. Панов В.С., Чувилин А.М., Фальковский В.А. Технология и свойства спечённых твёрдых сплавов и изделий из них. М.: МИСиС, 2004. 463 с.
 21. Пат. 2643291 Российская Федерация, МПК C22B 7/00 C22B 34/36. Способ переработки кусковых отходов твердых сплавов / Троценко И.Г., Герасименко Н.П.; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО «Северо-Кавказский горно-металлургический институт (государственный технологический университет)». № 2017112581; заявл. 12.04.2017; опубл. 2017.
 22. Пат. 2581690 Российская Федерация, МПК C22B 7/00 C22B 9/04 C22B 34/30. Реактор деструкции отходов твёрдых сплавов газообразным цинком / Троценко И.Г.; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО «Северо-Кавказский горно-металлургический институт (государственный технологический университет)». № 2014150159; заявл. 10.12.2014; опубл. 2016.
 23. Химический энциклопедический словарь / гл. ред. И.Л. Кнунянц. М.: Советская Энциклопедия. 1983. 792 с.
 24. Общий курс процессов и аппаратов химической технологии. В 2 кн. Кн.1 / Айнштейн В.Г., Захаров М.К., Носов Г.А. и др. М.: Химия, 1999. 888 с.

Поступила 30.09.2019; принята к публикации 20.01.2020; опубликована 25.03.2020

Троценко Игорь Герасимович – канд. техн. наук, доцент

Северо-Кавказский горно-металлургический институт (государственный технологический университет), Владикавказ, Россия. E-mail: itrocenko@mail.ru

Герасименко Татьяна Евгеньевна – канд. техн. наук, доцент, начальник отдела интеллектуальной собственности

Северо-Кавказский горно-металлургический институт (государственный технологический университет), Владикавказ, Россия. E-mail: gerasimenko_74@mail.ru

Алкацев Владимир Михайлович – канд. техн. наук, доцент

Северо-Кавказский горно-металлургический институт (государственный технологический университет), СКГМИ (ГТУ), Владикавказ, Россия. E-mail: avm@mail.ru

Евдокимов Сергей Иванович – канд. техн. наук, доцент

Северо-Кавказский горно-металлургический институт (государственный технологический университет), Владикавказ, Россия. E-mail: eva-ser@mail.ru

References

1. V.M. Burtsev, A.S. Vasiliev, O.M. Deev et al. *Tekhnologiya mashinostroeniya. V 2-kh t. T.2. Proizvodstvo mashin* [Engineering technology. In 2 volumes. Vol.2. Machine building]. Moscow: MGITU im. N.E. Bauman, 2001, 640 p. (In Russ.)
2. State report “On the Status and Use of Mineral Resources of the Russian Federation in 2016 and 2017”, Moscow, 2018. (In Russ.)
3. Kozin L.F., Trefilov V.I. Rare metal industry of Ukraine. Problems and prospects. Preprint. NAN Ukrainy, IPM NANU, IONKh NANU, Kiev, 1997. 74 p. (In Russ.)
4. Bord N.Yu., Korolevich S.V., Khonyak K.V. New recycling technology for solid and heavy waste alloys. *Instrument [Tool]*, 1997, no. 6, p. 10. (In Russ.)
5. Zelikman A.N., Kasparova T.V., Binder S.I. Preparation of carbides from regenerated WC-Co mixtures obtained from lumpy waste by zinc method. *Tsvetnye Metally* [Non-ferrous metals], 1993, no. 1, pp. 47–49. (In Russ.)
6. Zharkov D.V., Zyukov M.Yu., Medvedev A.S., Fisenkov M.V. *Sposob pererabotki kuskovykh otkhodov tvordykh splavov* [A method for processing lumpy carbide waste]. Patent RF, no. 2101375, 1998.
7. Paul G. Barnard, Heine Kenworthy. Reclamation of refractory carbides from carbide materials. Patent US, no. 3595484, 1971.
8. X. Liu, S. Xu, K. Wang. Recycling of WC-Co alloys. *Non-Ferrous Metals*, 2003, vol. 55, no 3, pp. 59–61.
9. Dvornik M.I., Ershova T.B. *Sposob pererabotki otkhodov tvordogo splava VK8 elektroerozionnym dispergированием* [A method for processing the waste VK8 carbide by electroerosion dispersion]. Patent RF, no. 2443507, 2012.
10. Trotsenko I.G., Svistunov N.V. *Sposob pererabotki kuskovykh otkhodov tvordykh splavov* [A method for processing lumpy carbide waste]. Patent RF, no. 2276193, 2006.
11. Alkatsev M.I., Guriev V.R. *Sposob pererabotki kuskovykh otkhodov tvordykh splavov* [A method for processing lumpy carbide waste]. Patent RF, no. 2189402, 2002.

12. Ageev E.V., Semenikhin B.A. Utilization of carbide waste by electroerosion dispersion. *XV Mezhdunarodnaya nauchno-prakticheskaya konferentsiya studentov, aspirantov i molodykh uchenykh "Sovremennye tekhnika i tekhnologii"* [15th International Conference of Students and Young Researchers "Advanced Machinery and Technology"], Tomsk, 4-8 May 2009. Tomsk, 2009. (In Russ.)
13. Malyshev V.V., Gab A.I. Resource-saving methods for recycling waste tungsten carbide-cobalt cermet and extraction of tungsten from tungsten concentrates. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. 2007. Vol. 41. No 4. Pp. 436–441.
14. Malyshev V.V., Soloviev V.V., Lukashenko T.F. et al. Environmentally friendly and resource-saving methods for recycling waste tungsten carbide-cobalt alloys and extraction of tungsten from tungsten concentrates. *Vestnik KrNU im. M. Ostrogradskogo* [Bulletin of Ostrogradskiy Kremenchug National University], vol. 4, 2011 (69), P.1, pp. 155–159.
15. Kolobov G.A., Panov V.S. New technologies for the processing of tungsten and carbide wastes. *Zaporozhskaya gosudarstvennaya inzhenernaya akademiya. Metallurgiya* [Zaporizhia State Engineering Academy. Metallurgy], 2013, no. 1, pp. 65–73. (In Ukr.)
16. Pee Jae Hwan, Yun Jin Soon, Cho Woo Seok, Kim Kyung Ja, Seong Nam Eui. Recycling method of tungsten carbide from waste cemented carbide using pressured zinc melt. Patent KR, no. 20120028490, 2012.
17. Xiahou Bin. Method for recycling tungsten carbide and metallic cobalt through waste tungsten-cobalt cemented carbide. Patent CN, no. 106145114, 2016.
18. Trotsenko I.G., Svistunov N.V. *Apparat dlya pererabotki otkhodov tverdykh splavov tsinkovym sposobom* [A device for processing carbide waste by zinc method]. Patent RF, no. 2341571, 2008.
19. Pivovarov M.N., Vlasova A.V. A new method for processing lumpy carbide waste. *Novaya tekhnologiya* [New technology], 2003, no. 1, pp. 89–91. (In Russ.)
20. Panov V.S., Chuvilin A.M., Falkovskiy V.A. *Tekhnologiya i svoystva spechenykh tverdykh splavov i izdeliy iz nikh* [Technology and properties of sintered hard alloys and products made with them]. Moscow: MISiS, 2004, 463 p. (In Russ.)
21. Trotsenko I. G., Gerasimenko N.P. *Sposob pererabotki kuskovykh otkhodov tverdykh splavov* [A method for processing lumpy carbide waste]. Patent RF, no. 2643291, 2018.
22. Trotsenko I.G. *Reaktor destruktivnoy pererabotki tverdykh splavov gazoobraznym tsinkom* [A reactor for carbide waste decomposition with gaseous zinc]. Patent RF, no. 2581690, 2016.
23. *Khimicheskii entsiklopedicheskiy slovar* [Chemical Encyclopedic Dictionary]. Editor-in-chief: I.L. Knunyants. Moscow: Soviet Encyclopedia, 1983, 792 p. (In Russ.)
24. Aynshteyn V.G., Zakharov M.K., Nosov G.A. et al. *Obshchiy kurs protsessov i apparatov khimicheskoy tekhnologii* [General course in chemical processes and equipment]. In 2 volumes. Vol. 1. Moscow: Khimiya, 1999, 888 p. (In Russ.)

Submitted 30/09/2019; revised 20/01/2020; published 25/03/2020

Igor G. Trotsenko – PhD (Eng.), Associate Professor

North Caucasian Institute of Mining and Metallurgy (State Technical University), Vladikavkaz, Russia. E-mail: itro-
cenko@mail.ru

Tatiana E. Gerasimenko – PhD (Eng.), Associate Professor, Head of the Intellectual Property Office

North Caucasian Institute of Mining and Metallurgy (State Technical University), Vladikavkaz, Russia.
E-mail: gerasimenko_74@mail.ru

Vladimir M. Alkatsev – PhD (Eng.), Associate Professor

North Caucasian Institute of Mining and Metallurgy (State Technical University), Vladikavkaz, Russia.
E-mail: avm@mail.ru

Sergey I. Evdokimov – PhD (Eng.), Associate Professor

North Caucasian Institute of Mining and Metallurgy (State Technical University), Vladikavkaz, Russia.
E-mail: eva-ser@mail.ru