

УДК 621.35:669.275

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ОТХОДОВ ТЯЖЕЛЫХ ВОЛЬФРАМОВЫХ СПЛАВОВ В РАСТВОРАХ КАРБОНАТА АММОНИЯ¹

©2023 г. О.Г. Кузнецова, А.М. Левин, С.В. Конушкин, О.И. Цыбин, А.О. Больших

*ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва
E-mail: olyakolya@mail.ru**Поступила в редакцию 30 марта 2022 г.**После доработки 4 октября 2022 г. принята к публикации 12 октября 2022 г.*

Методом линейной вольтамперометрии в потенциодинамическом режиме исследовано электрохимическое поведение вольфрама и сплава ВНЖК (мас. %: W 90; Ni 7,2; Fe 1,8; Co 1) в растворах (0,5—1,5 М) карбоната аммония. Выявлено возрастание максимальной анодной плотности тока окисления вольфрама и сплава ВНЖК при увеличении концентрации карбоната аммония. Методами гальваностатического электролиза, а также электролиза под действием синусоидального переменного тока промышленной частоты исследован процесс электрохимического растворения отходов сплава ВНЖК в 1,0 М растворе карбоната аммония. Обосновано преимущество поочередного применения постоянного и переменного токов. Установлено, что при переработке отходов сплава ВНЖК под поочередным воздействием постоянного и переменного токов переход вольфрама из сплава в раствор карбоната аммония сопровождается концентрированием металлов подгруппы железа в микродисперсном шламе электролиза. Предложена принципиальная технологическая схема извлечения вольфрама из отходов тяжелых вольфрамовых сплавов с получением в качестве конечного продукта паравольфрамата аммония.

Ключевые слова: тяжелые вольфрамовые сплавы; сплав ВНЖК; электролиз; постоянный ток; переменный ток; вольфрам; никель; кобальт; железо; карбонат аммония; паравольфра-

Скрап тяжелых вольфрамовых сплавов (ТВС) — распространенное и богатое вольфрамом вторичное сырье [1—3], степень его рециркуляции достигает 75% наряду со скрапом карбидных вольфрамовых сплавов [4]. Особенность переработки указанного вида вторичного сырья обусловлена невозможностью его использования для прямого получения современных тяжелых сплавов [1]. Скрап ТВС применяют для замещения вольфрамового рудного концентрата на перерабатывающих заводах, также он может быть добавлен в стандартную технологическую линию переработки отходов твердых сплавов [1, 2, 4, 5]. Традиционное пирометаллургическое вскрытие вольфрамового вторичного сырья сплавлением с селитрой [1, 4, 5] наносит непоправимый урон окружающей среде из-за выделения нитрозных газов. Ре-

шить указанную проблему возможно путем рециклирования скрапа ТВС на основе гидрометаллургических процессов [1, 6—8], позволяющих получать чистые соединения вольфрама. Кристаллизующийся при этом паравольфрамат аммония (ПВА) используется как важнейший реагент при последующем получении основной части вольфрам-содержащей продукции [1]. Помимо стратегически важного вольфрама в скрапе ТВС состава W-Fe-Ni-Co, W-Fe-Ni, W-Ni-Cu и др. содержится ряд ценных компонентов (Co, Ni, Cu и др.), также требующих извлечения. Эффективность гидрометаллургической переработки ТВС может быть повышена при использовании воздействия электрического тока. В щелочной среде наблюдается активация процесса электрохимического растворения вольфрама из “каркаса” ТВС [9—16]; в кислой среде, напротив, происходит преимущественное растворение цветных металлов и железа, составляющих “связующую фазу”

¹Работа выполнена по государственному заданию № 075-00715-22-00.

ТВС [17, 18], однако прочная связь между зернами вольфрама в “каркасе” ТВС при удалении цветных металлов и железа из перерабатываемого материала сохраняется [19]. Также ТВС характеризуются высокой коррозионной стойкостью связующей фазы, что в случае использования кислых электролитов приводит к необходимости применения агрессивных реагентов либо сложного состава электролита для ее растворения, хотя это затрудняет последующую очистку соединений вольфрама от примесей [1].

Учитывая сказанное выше, получение чистых солей вольфрама при переработке скрапа ТВС целесообразно осуществлять в щелочных электролитах, среди которых значительный интерес представляют аммиачно-карбонатные растворы, позволяющие напрямую из электролита кристаллизовать ПВА, не внося в него дополнительных примесей. Перспектива применения растворов карбоната аммония для электрохимической переработки сплавов ВНЖ и ВНЖК отмечена в работе [20]. Также известно использование электролитов, содержащих карбонат аммония, для растворения скрапа карбидных вольфрамовых сплавов [21].

Стоит отметить, что аммиачно-карбонатные растворы характеризуются более низкой электропроводностью по сравнению с традиционными щелочными электролитами [22, 23], однако в случае их применения при электрохимической переработке ТВС появляется возможность существенно упростить последующее получение товарного продукта — ПВА, так как исключается процесс гидрометаллургической конверсии растворов вольфрамата натрия в вольфрамат аммония, например путем осаждения вольфрамовой кислоты с помощью минеральных кислот, растворения осадка в гидроксиде аммония с последующим упариванием раствора; устраняется необходимость утилизации концентрированных солевых растворов; возможна переработка скрапа ТВС вне зависимости от его крупности, т.е. без энергозатрат и дорогостоящей операции его измельчения.

Несмотря на то, что по сравнению с осаждением вольфрамовой кислоты кристаллизация ПВА из раствора вольфрамата аммония является более медленным процессом, к ее преимуществам стоит отнести эффективную очистку вольфрама от примесей [24].

Таким образом, обзор литературных данных показывает, что применение аммиачно-карбонатных растворов в процессе электрохимической переработки отходов ТВС способствует увеличению экологической безопасности производства, а также сокращению числа технологических операций при получении конечного продукта — ПВА.

В данной работе исследовали анодное поведение ТВС на примере сплава ВНЖК (W-Fe-Ni-Co) и его основного и наиболее ценного компонента — вольфрама в аммиачно-карбонатных электролитах с целью разработки метода электрохимического извлечения вольфрама из отходов ТВС в электролит на основе карбоната аммония.

Материалы и методика эксперимента. Анодное поведение отходов сплава ВНЖК (мас. %: W 90; Ni 7,2; Fe 1,8; Co 1), а также индивидуального вольфрама изучали методом линейной вольтамперометрии в потенциодинамическом режиме с помощью потенциостата IPC-Pro. В качестве рабочего электрода использовали сплав ВНЖК и вольфрам чистотой 99,9 мас. %. Измерения проводили относительно насыщенного хлорсеребряного электрода сравнения с платиновым противоэлектродом. Скорость изменения потенциала составляла 1 мВ/с. Исследуемые образцы предварительно промывались соляной кислотой (4 М) и дистиллированной водой. Для исследования использовали раствор (0,5—1,5 М) карбоната аммония, температура раствора 20 °С.

Гальваностатическое растворение сплава ВНЖК в растворе карбоната аммония проводили при плотности тока 150 мА/см² с использованием стеклографитового противоэлектрода при температуре 20 °С. Под действием синусоидального переменного тока растворение сплава ВНЖК вели при промышленной частоте тока 50 Гц с применением двух электродов из перерабатываемого материала. Растворение сплава ВНЖК при поочередном наложении постоянного и переменного тока осуществляли согласно методике, описанной нами в работе [25].

Выщелачивание вольфрама с поверхности сплава ВНЖК проводили при его электрохимической обработке под действием постоянного тока в гальваностатическом режиме при анодной плотности тока 150 мА/см² в 1,0 М растворе карбоната аммония. Пол-

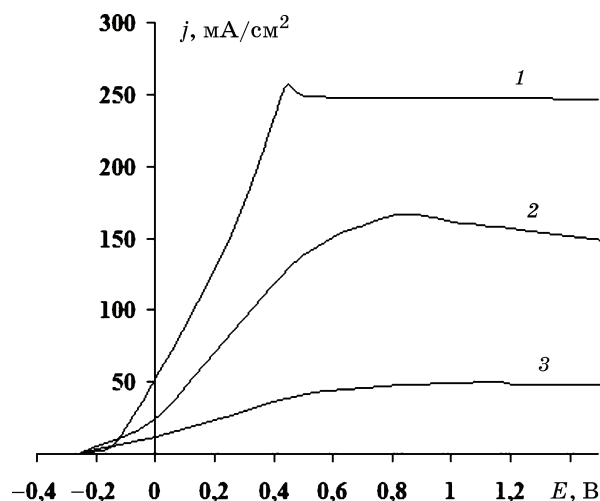
ноту выщелачивания контролировали методом рентгеноспектрального микроанализа на приборе JSM-6380LV с приставкой INCA Energy 250.

Морфологию и состава электролизного шлама после воздействия постоянного и переменного токов на сплав ВНЖК исследовали с использованием сканирующего электронного микроскопа Hitachi TM4000 с ЭДС-детектором компании Bruker. Ускоряющее напряжение 15 кВ.

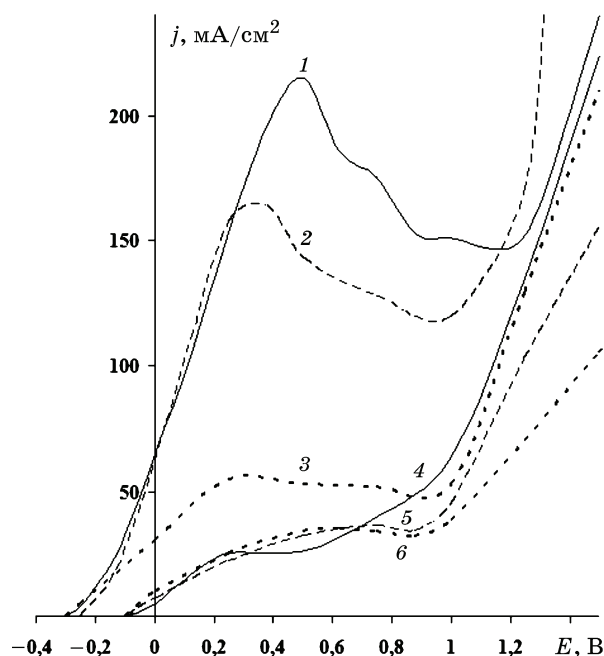
Результаты исследования и их обсуждение. На фиг. 1 представлены анодные поляризационные кривые вольфрама в водном растворе карбоната аммония при изменении концентрации $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ в интервале 0,5—1,5 М. Видно, что величина максимальной анодной плотности тока вольфрама возрастает в пять раз, достигая 250 мА/см^2 , при увеличении концентрации карбоната аммония в электролите с 0,5 до 1,5 М, что свидетельствует о повышении скорости перехода вольфрама в электролит. В водных растворах зерна вольфрама покрыты пленкой его оксидов, которая хорошо растворима в щелочных растворах с образованием вольфрамат-ионов, и, следовательно, высокая скорость электрохимического растворения вольфрама возможна в растворах, содержащих гидроксид-ионы [26]. Так как гидролиз карбоната аммония в водном растворе протекает по карбонат-иону и сопровождается образованием гидроксид-ионов, повышение концентрации реагента закономерно активизирует растворение вольфрама.

Следует отметить, что в работе [20] нами было исследовано анодное поведение индивидуальных компонентов связующих фаз ТВС типа ВНЖ и ВНЖК в растворе карбоната аммония с концентрацией $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ в интервале 0,5—1,5 М и отмечено активирование процессов окисления никеля, железа и кобальта по мере увеличения концентрации карбоната аммония в электролите.

Таким образом, применение аммиачно-карбонатных электролитов в процессе электрохимической переработки ТВС позволяет с высокой скоростью переводить в раствор вольфрам (основной компонент и “каркас” сплава ВНЖК), а также оказывает положительное воздействие на процесс электрохимического окисления металлов подгруппы железа (компоненты “связующей фазы” сплава ВНЖК).



Фиг. 1. Анодная поляризация вольфрама в водном растворе карбоната аммония (концентрация $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, М: 1 — 1,5; 2 — 1,0; 3 — 0,5)



Фиг. 2. Анодная поляризация необработанного сплава ВНЖК (кр. 1—3) и сплава ВНЖК после выщелачивания вольфрама с его поверхности (кр. 4—6) в растворе карбоната аммония (концентрация $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, М: 1, 4 — 1,5; 2, 5 — 1,0; 3, 6 — 0,5)

На фиг. 2 представлены анодные поляризационные кривые необработанного сплава ВНЖК, а также сплава ВНЖК после полного выщелачивания вольфрама с его поверхности в растворах карбоната аммония с концентрацией от 0,5 до 1,5 М. Видно, что поляризационные кривые имеют вид, характерный для материалов, склонных к пассивации. Начальный участок кривых растворения необработанного сплава (в интервале потенциа-

лов от $-0,25$ до $+0,25$ В) связан с окислением вольфрама и его переходом в раствор. При этом для необработанного сплава увеличение концентрации карбоната аммония приводит к росту максимальной анодной плотности тока (см. фиг. 2, кр. 1—3), как это наблюдалось для индивидуального вольфрама (см. фиг. 1, кр. 1—3). Максимальная анодная плотность тока необработанной поверхности сплава ВНЖК достигает 220 мА/см^2 при концентрации карбоната аммония $1,5 \text{ М}$. После выщелачивания вольфрама с поверхности сплава ее электрохимические свойства претерпевают существенные изменения (фиг. 2, кр. 4—6). Максимальная анодная плотность тока снижается до $\sim 30 \text{ мА/см}^2$ и ее величина практически не зависит от концентрации карбоната аммония в электролите.

Для дальнейших исследований применяли $1,0 \text{ М}$ раствор $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, что обусловлено большой скоростью электрохимического перехода вольфрама в раствор и достаточной электропроводностью электролита [23], а также возможностью достижения высоких концентраций вольфрама в электролите.

Таким образом, электрохимическое растворение отходов сплава ВНЖК под действием постоянного тока рекомендуется проводить в гальваностатическом режиме при плотности тока не выше $\sim 150 \text{ мА/см}^2$, что соответствует максимальной анодной плотности тока окисления исследуемого сплава в электролите с концентрацией $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ $1,0 \text{ М}$ (фиг. 2, кр. 2). При электролизе в течение 1 ч скорость растворения сплава составляла $\sim 160 \text{ мг/(\text{см}^2 \cdot \text{ч})}$ при выходе по току, близком к 100% , однако через 8 ч электролиза она снизилась до $20 \text{ мг/(\text{см}^2 \cdot \text{ч})}$ при выходе по току $\sim 10\%$. Схожее электрохимическое поведение ТВС типа ВНЖ в щелочных и щелочно-аммиачных растворах описано в работах [11, 12], где показано, что снижение скорости переработки материала под действием постоянного тока во времени связано с обогащением перерабатываемой поверхности сплава никелем и железом.

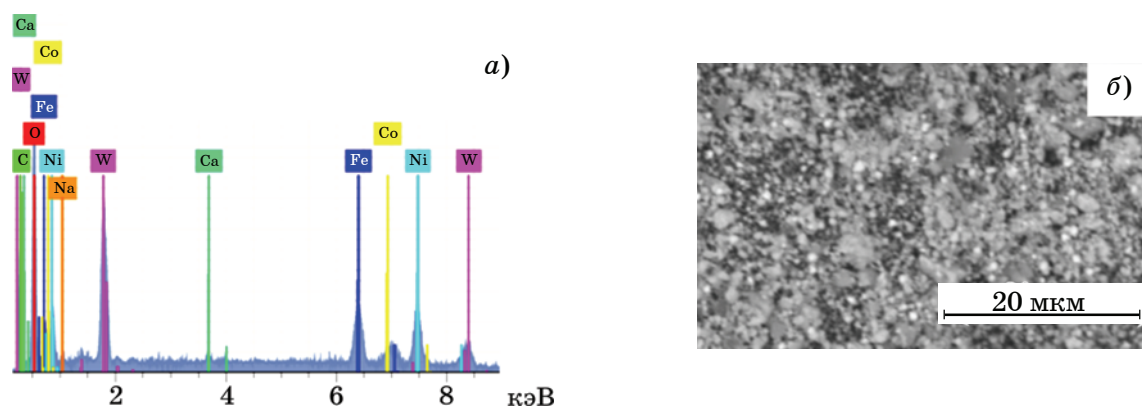
Таким образом, скорость электрохимического растворения сплава ВНЖК под действием постоянного тока практически прекращается при выщелачивании вольфрама с поверхности сплава, однако применение переменного электрического тока позволяет удалить металлы подгруппы железа с поверхности перерабатываемого сплава в виде их мелко-

дисперсных оксидов и обновить поверхность сплава [12, 25].

Был исследован процесс электрохимической переработки сплава ВНЖК под действием синусоидального переменного тока промышленной частоты 50 Гц в $1,0 \text{ М}$ растворе карбоната аммония. Установлено, что скорость окисления сплава ВНЖК в электролите с таким содержанием $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ возрастает от $100 \text{ мг/(\text{см}^2 \cdot \text{ч})}$ при плотности переменного тока 1000 мА/см^2 до значения $1700 \text{ мг/(\text{см}^2 \cdot \text{ч})}$, но при увеличении плотности переменного тока до 7000 мА/см^2 . Величина выхода по току сплава при этом изменяется от 8 до 33% . Однако, несмотря на чрезвычайно высокие показатели скорости переработки сплава в аммиачно-карбонатных растворах, применение плотностей тока более 5000 мА/см^2 сопряжено со значительным перегревом электролита. Скорость окисления сплава при этом составляет $\sim 1200 \text{ мг/(\text{см}^2 \cdot \text{ч})}$, выход по току не превышает $\sim 20\%$.

С целью оптимизации показателей процесса целесообразно осуществлять электрохимическую переработку ТВС путем объединения процессов электролиза с использованием постоянного и переменного токов. При этом постоянный ток наиболее эффективен в тех случаях, когда поверхность перерабатываемого сплава обогащена вольфрамом, а переменный — когда вольфрам уже выщелочен с поверхности сплава и требуется ее обновление за счет удаления металлов подгруппы железа, которые осыпаются с электрода в виде порошка их оксидов [12, 25]. Процесс электрохимической переработки ТВС с поочередным воздействием постоянного и переменного токов, проводимый согласно методике [25], сопровождается переходом вольфрама в раствор и концентрированием металлов подгруппы железа в шламе электролиза.

Результаты исследования состава частиц порошка электролизного шлама, полученного при электрохимической переработке сплава ВНЖК с постоянным и переменным токами в аммиачно-карбонатном растворе ($1,0 \text{ М}$), представлены на фиг. 3. Среднее содержание элементов в электролизном шламе по данным рентгеноспектрального микроанализа его частиц в трех точках составило, мас. %: W 22,9; Ni 14,2; Fe 7,7; Co 2,6; остальное — кислород, следы натрия, кальция и углерод. Видно, что шлам является микродисперс-

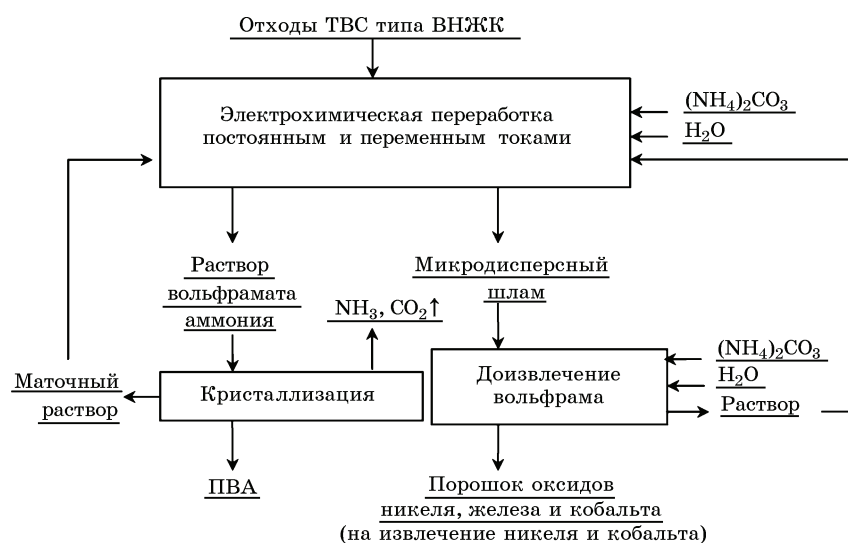


Фиг. 3. Данные рентгеноспектрального микроанализа (а) и морфологии (б) частиц электролизного шлама, полученного при переработке сплава ВНЖК под действием постоянного и переменного токов в 1,0 М растворе карбоната аммония

ным материалом, что значительно упрощает его дальнейшую переработку. Главные компоненты шлама — вольфрам, никель, железо и кобальт, которые в соответствии с данными [27, 28] находятся в оксидной форме. Важно отметить, что при выщелачивании ТВС типа ВНЖ в аналогичных условиях, но при использовании щелочно-аммиачного электролита [25] содержание вольфрама в шламе не превышало ~2 мас.%. Выявленное различие может быть связано с увеличением крупности частиц шлама в случае применения аммиачно-карбонатного электролита, обусловленным, по-видимому, захватом непрореагировавшего материала в процессе осыпания дисперсных частиц оксидов металлов подгруппы железа. Также указанное различие может быть вызвано особенностями исходной структуры сплавов исследуемых отходов ТВС.

Предлагается принципиальная технологическая схема процесса переработки отходов ТВС типа ВНЖК под действием постоянного и переменного токов в аммиачно-карбонатных растворах (фиг. 4). В результате электрохимического растворения сплава под действием постоянного и переменного токов образуется вольфрамсодержащий электролит, который подвергается упариванию. При этом наряду с кристаллизацией ПВА избыточный карбонат аммония разлагается с выделением газообразных аммиака и диоксида углерода.

Некоторая часть вольфрама в процессе электролиза попадает в мелкодисперсный шлам, в котором концентрируются никель, железо и кобальт. Шлам перед упариванием электролита отфильтровывается. Оксиды вольфрама, находящиеся в мелкодисперсном



Фиг. 4. Разработанная принципиальная технологическая схема переработки отходов ТВС типа ВНЖК в аммиачно-карбонатных растворах

шламе, могут быть выщелочены раствором карбоната аммония и возвращены на стадию электрохимического растворения отходов сплава ВНЖК. Из мелкодисперсного порошка оксидов никеля, железа и кобальта возможно извлечение никеля и кобальта по общеизвестным методикам.

Выводы. 1. Исследовано электрохимическое поведение индивидуального вольфрама чистотой 99,9 мас.% и сплава ВНЖК в растворах карбоната аммония. Установлено, что увеличение концентрации карбоната аммония с 0,5 до 1,5 М приводит к возрастанию максимальной анодной плотности тока для поверхностей вольфрама и исследуемого сплава ВНЖК с ~50 до 250 и 220 мА/см² соответственно. Показано, что при выщелачивании вольфрама с поверхности сплава ВНЖК величина максимальной анодной плотности тока снижается до ~30 мА/см² вне зависимости от концентрации карбоната аммония в электролите.

2. Исследовано растворение сплава ВНЖК под действием постоянного тока: плотность тока 150 мА/см², концентрация карбоната аммония 1,0 М, температура 20 °С. Установлено, что скорость растворения необработанного сплава ВНЖК составляет ~160 мг/(см²·ч) при выходе по току, близком к 100%; по мере перехода вольфрама из сплава в раствор скорость растворения сплава снижается до 20 мг/(см²·ч) при выходе по току 10%.

3. Исследовано изменение скорости окисления сплава ВНЖК и его выхода по току в зависимости от плотности переменного тока промышленной частоты 50 Гц в диапазоне от 1000 до 7000 мА/см². Выявлено, что скорость окисления сплава ВНЖК возрастает с увеличением плотности тока и достигает 1700 мг/(см²·ч) при плотности тока 7000 мА/см², при этом его выход по току не превышает 33%.

4. Установлено, что при переработке отходов сплава ВНЖК под действием постоянного и переменного токов переход вольфрама в аммиачно-карбонатный электролит сопровождается концентрированием никеля, железа и кобальта в мелкодисперсном шламе, в котором также содержится до ~23 мас.% вольфрама.

5. Предложена принципиальная технологическая схема переработки отходов тяжелых вольфрамовых сплавов типа ВНЖК в аммиачно-карбонатных растворах с исполь-

зованием постоянного и переменного токов, реализация которой позволит значительно ускорить процесс получения паравольфрама аммония, а также исключить необходимость предварительного измельчения исходных сплавов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zeiler, B. Recycling of tungsten : Current share, economic limitations, technologies and future potential / B. Zeiler, A. Bartl, W. Schubert // Intern. J. Refract. Metals Hard Mater. 2021. V.98. Art.105546.
2. Han, Z. A Review of tungsten resources and potential extraction from mine waste / Z. Han, A. Golev, M. Edraki // Minerals. 2021. V.11. P.701.
3. Shen, L. Tungsten extractive metallurgy : A review of processes and their challenges for sustainability / L. Shen, X. Li, D. Linberg, P. Taskinen // Miner. Eng. 2019. V.142. Art.105934.
4. Hool, A. How companies improve critical raw material circularity : 5 use cases (findings from the international round table on materials criticality) / A. Hool, S. van Nielsen, D. Schrijvers, S. Ganzeboom // Miner. Econom. 2022. 21 April. doi.org./10.1007/S135563-022-00315-5.
5. Технология АО «Гидрометаллург» [Электронный ресурс]. Режим доступа : (<http://hidromet.ru/support.html>) (29.06.2022).
6. Kalyan Kamal, S.S. Large scale synthesis of nanocrystalline tungsten powders through recycling of tungsten heavy alloy scrap / S.S. Kalyan Kamal, J. Vimala, Y. Sushma, P.K. Sahoo, M. Sankaranarayana // Mater. Today Commun. 2017. V.11. P.174—178.
7. Koohestani, H. Characterization of TiO₂/WO₃ composite produced with recycled WO₃ nanoparticles from W-Ni-Fe alloy / H. Koohestani // Mater. Chem. Phys. 2019. V.229. P.251—256.
8. Kalyan Kamal, S.S. Synthesis of high purity tungsten nanoparticles from tungsten heavy alloy scrap by selective precipitation and reduction route / S.S. Kalyan Kamal, P.K. Sahoo, J. Vimala, B. Shanker, P. Ghosal, L. Durai // J. Alloys Compd. 2016. V.678. P.403—409.
9. Parshutin, V.V. Corrosion and electrochemical behavior of pseudo-alloys on the basis of tungsten and their components / V. V. Parshutin // Surf. Eng. Appl. Electrochem. 2008. V.44(6). P.446—461.
10. Shrinavasan, G.N. Anodic leaching of tungsten alloy swarf: a statistical approach / G.N. Shrinavasan, A. Varadharay, J.A.M. Abdul Kader // J. Appl. Electrochem. 1994. V.24. P.1191—1193.
11. Hairunnisha, S. Studies on the preparation of pure ammonium paratungstate from tungsten alloy scrap / S. Hairunnisha, G.K. Sendil, J. Prabhakar Rethinraj, G.N. Srinivasan, P. Adaikkalam, S. Kulandaisamy // Hydrometallurgy. 2007. V.85. P.67—71.
12. Кузнецова, О.Г. Электрохимическая переработка тяжелого сплава W-Ni-Fe постоянным и переменным током в аммиачно-щелочных растворах / О.Г. Кузнецова, А.М. Левин, М.А. Севостьянов, О.И. Цыбин, А.О. Больших // Металлы. 2021. №3. С.21—29. — (О.Г. Kuznetsova, A.M. Levin, M.A. Sevastyanov, O.I. Tsybin, A.O. Bolshikh, «Electrochemical processing of a heavy W-Ni-Fe alloy by

- direct and alternating current in ammonia-alkali solutions». Russian Metallurgy (Metally). 2021. V.5. P.586—593.)
13. Кузнецова, О.Г. Электрохимическое окисление тяжелого вольфрамосодержащего сплава типа ВНЖ и его компонентов в аммиачно-щелочных электролитах / О.Г. Кузнецова, А.М. Левин, М.А. Севостьянов, О.И. Цыбин, А.О. Больших // Металлы. 2019. №3. С.26—30. — (O.G. Kuznetsova, A. M. Levin, M.A. Sevastyanov, O.I. Tsybin, A.O. Bolshikh, «Electrochemical oxidation of a heavy tungsten-containing VNZh-type alloy and its components in ammonia-alkali electrolytes». Russian Metallurgy (Metally). 2019. V.5. P.507—510.)
 14. Vadasdi, K. Effluent-free manufacture of ammonium paratungstate (APT) by recycling the byproducts / K. Vadasdi // Intern. J. Refract. Metals Hard Mater. 1995. V.13. P.45—59.
 15. Гуриев, В.Р. Исследование и разработка технологий переработки отходов производства тугоплавких и тяжелых цветных металлов с использованием электрохимических методов : автореф. дис. ... канд. техн. наук / Гуриев Валерий Русланович. — Владикавказ, 2001. 24 с.
 16. Резниченко, В.А. Исследование процесса электрохимического растворения многофазных сплавов на основе вольфрама / В.А. Резниченко, А.А. Палант, Г.И. Ануфриева, Р.А. Гуриев, В.К. Гаврилов // Изв. АН СССР. Металлы. 1985. №2. С.32—35.
 17. Kovalenko, V. Investigation of the anodic behavior of W-based superalloy, for electrochemical selective treatment / V. Kovalenko, V. Kotoc // East.-Europ. J. Enter. Technol. 2020. №6/12. V.108. P.61—66.
 18. Kovalenko, V. Selective anodic treatment of W(WC)-based superalloy scrap / V. Kovalenko, V. Kotoc // East.-Europ. J. Enter. Technol. 2017. №1/5. V.85. P.53—58.
 19. Черняк, Г.В. Вольфрам в боеприпасах / Г.В. Черняк, К.Б. Поварова. — М. : ФГУП «ЦНИИХМ», 2014. 360 с.
 20. Кузнецова, О.Г. Электрохимическое поведение компонентов связующих фаз тяжелых вольфрамовых сплавов в аммиачно-карбонатных растворах / О.Г. Кузнецова, А.М. Левин // Разработка и применение наукоемких технологий в интересах модернизации современного общества : сб. ст. междунар. науч.-практ. конф. (Таганрог, 20.01.2022 г.). — Уфа : АЭТЕРНА, 2022. Ч.2. С.8—11.
 21. Pat. US-5021133-A. Int.Cl. C25B 1/100. US Cl. 204/86 ; 204/91 ; 423/53 ; 423/606. Electrolytic method for producing ammonium paratungstate from cemented tungsten carbide / C.D. Vanderpool, T.K. Kim. GTE Prod. corp. (US). — №504408. 1990.04.04. 1991.06.04.
 22. Кузнецова, О.Г. Исследование электропроводности вольфрамосодержащих растворов гидроксида аммония / О.Г. Кузнецова, А.М. Левин, М.А. Севостьянов, О.И. Цыбин, А.О. Больших // Металлы. 2020. №5. С.46—51. — (O.G. Kuznetsova, A.M. Levin, M.A. Sevost'yanov, O.I. Tsybin, A.O. Bol'shikh, «Electrical conductivity of tungsten-containing ammonium hydroxide solutions». Russian Metallurgy (Metally). 2020. №9. P.971—975.)
 23. Левин, А.М. Удельная электропроводность вольфрамосодержащих водных растворов карбоната аммония / А.М. Левин, О.Г. Кузнецова, М.А. Севостьянов // Теория и практика модернизации научной деятельности в условиях цифровизации : сб. ст. междунар. науч.-практ. конф. (Воронеж. 07.05.2021) — Уфа : OMEGASCIENCE, 2021. С.25—28.
 24. Lassner, E. From concentrates and scrap to highly pure ammonium paratungstate (APT) / E. Lassner // Intern. J. Refract. Metals Hard Mater. 1995. V.13. P.35—44.
 25. Kuznetsova, O.G. Electrochemical processing of heavy tungsten alloy wastes for obtaining a microdispersed iron-nickel base powder by using alternating current / O.G. Kuznetsova, A.M. Levin, M.A. Sevastyanov, O.I. Tsybin, A.O. Bolshikh // IOP Conf. Ser. : J. Phys. 2021. V.1942. Art.012056.
 26. Березина, С.Л. Анодное поведение вольфрама с различной структурой в щелочном электролите / С.Л. Березина, В.Н. Горячева, Н.Н. Двудличанская, В.И. Ермолаева, Л.Е. Слынько // Успехи соврем. естествознания. Хим. науки. 2017. №4. С.7—11.
 27. Климник, А.Б. Электрохимический синтез нанодисперсных порошков оксидов металлов / А.Б. Климник, Е.Ю. Острожкова. — Тамбов : ФГБОУ ВПО «ТГТУ», 2012. 144 с.
 28. Абраменко, Ю.А. Электрохимический синтез наноструктурных порошков оксидов вольфрама и молибдена при электролизе переменным асимметричным синусоидальным током в растворе калиевой щелочи / Ю.А. Абраменко, В.В. Демьян, И.Ю. Жукова, Е.Н. Панина // Актуал. пробл. науки и техники : докл. нац. науч.-практ. конф. — Ростов-на-Дону : DSTU, 2017. С.178, 179.