

钨钼冶炼工艺及设备

有色金属工人技术理论教材

钨钼冶炼工艺及设备

刘成品 主编 (刘成品、陈三和编)

中国有色金属工业总公司职工教育教材编审办公室

一九八六年

前 言

为进一步贯彻落实中共中央、国务院《关于加强职工教育工作的决定》，适应当前工人技术补课和开展中级技术理论教育的需要，我们组织编写了有色金属工业二十九专业(工种)技术工人的技术理论教材，供有色工业企业职工培训试用，内部发行。

这套教材的内容是以一九八三年中国有色金属工业总公司组织编印的有关专业(工种)的工人初级、中级技术理论教学计划、教学大纲所规定的范围和深度为依据的。教材的主要读者是具有初中文化程度的青壮年工人。以这些教材为课本，通过有组织的讲授和自学，丰富他们的专业基础知识和技术理论，把已有的实践经验和基础技术理论结合起来，以提高操作水平，提高产品质量和劳动生产率。

各专业(工种)的初级工和中级工教材都分别合编为一本，深度以中级工大纲为准，但包括了初级工大纲所要求的内容。在讲授时，要根据不同对象，按初、中级工大纲的不同要求合理取舍；同时必须注意本单位的生产实际，在不降低培训要求的前提下，对教学内容和教学课时可做适当调整，培训所需的文化课和专业基础课教材，可借用有关技校或中专教材，适当增删，也可自编讲义。

编写这套教材，得到各地区公司、有关企业、学校、科研单位的领导、工程技术人员和教师的支持、指导和帮助，在此致以衷心的感谢。

本书是根据《有色冶炼工人初、中级技术理论教学计划和教学大纲》编写的，内容着重介绍了钨及其化合物、钼及其化合物的性质和用途；钨和钼精矿的冶炼方法；冶金原理、工艺及设备；钨、钼冶金产品的质量控制等，是有色冶金工人技术理论的培训教材，可供工程技术人员参考及从事有色冶金专业人员自学。

本书是有色冶炼专业(工种)工人技术理论教材之一，由自贡硬质合金厂刘成品主编，编者有刘成品(一至五章)、自贡硬质合金厂陈三和(六至十三章)。自贡硬质合金厂的有关工程技术人员参加了审稿。

由于编写时间仓促，调查研究不够，缺乏编写经验，书中缺点错误在所难免。我们恳切地希望各单位在试用过程中注意总结经验、提出意见，以便再版时修正。

中国有色金属工业总公司职工教育教材编审办公室

一九八六年九月

目 录

第一章 钨的概述	1
第一节 钨冶金简史、钨的性质和用途.....	1
第二节 钨的主要化合物及其性质.....	8
第三节 钨矿物、钨矿类资源及精矿.....	15
第二章 由钨精矿生产三氧化钨	22
第一节 钨精矿的处理工艺.....	22
第二节 钨精矿的其它处理方法.....	28
第三章 由白钨精矿生产三氧化钨	33
第一节 白钨矿的盐酸分解.....	33
第二节 粗钨酸的氨溶净化.....	45
第三节 仲钨酸铵结晶.....	48
第四节 仲钨酸铵干燥、煅烧.....	52
第五节 氨不溶渣及磷、砷渣的回收处理.....	55
第六节 仲钨酸铵结晶母液的回收处理.....	58
第七节 钨酸母液及洗水处理.....	59
第四章 由黑钨精矿生产三氧化钨	61
第一节 黑钨精矿的苏打烧结(或熔合)法.....	61
第二节 烧结块的浸出.....	65
第三节 钨酸钠溶液的净化.....	66
第四节 人造白钨沉淀.....	70
第五节 人造白钨酸分解.....	73
第六节 溶剂萃取法.....	76
第五章 硬质合金用氧化钴的制取	82
第一节 概述.....	82
第二节 氢气还原氧化钴.....	84
第三节 钴盐溶液.....	85
第四节 氯化钴溶液的除铁.....	87
第五节 草酸钴的制取.....	89
第六节 草酸钴的干燥煅烧.....	93
第六章 钼概述	95
第一节 概述.....	95
第二节 钼的用途和世界消费情况.....	96
第三节 钼化合物的性质.....	98
第四节 钼矿资源.....	102

第七章 钼矿的处理	104
第一节 钼矿的处理方法	104
第二节 钼精矿氧化焙烧	108
第三节 氧化焙烧工艺	115
第八章 纯三氧化钼的生产	121
第一节 升华法生产三氧化钼	121
第二节 湿法生产三氧化钼	122
第九章 钼冶金过程的综合利用	139
第一节 氨浸钼渣中钼的回收	139
第二节 母液中钼回收及净化渣处理	143
第三节 废钼条、钼丝、钼块、钼粉、二氧化钼的回收	145
第四节 铼的回收简介	146
第十章 金属钨、钨粉末的生产	150
第一节 概述	150
第二节 三氧化钨氢气还原过程的基本原理	152
第三节 影响钨粉粒度的因素	154
第四节 氢气还原生产钨粉的工艺	158
第五节 还原过程中的质量控制	162
第六节 氢还原生产钼粉	163
第七节 氢还原设备	166
第八节 碳还原生产钨粉	177
第九节 粉末粒度及其测定方法简介	180
第十一章 致密钨钼的生产	182
第一节 致密钨钼制品的生产流程	182
第二节 粉末的混合	182
第三节 压坯成型及原理	183
第四节 钨钼坯块的预烧	189
第五节 钨钼半成品检查	190
第六节 钨钼坯块的高温烧结	191
第十二章 钨钼异型制品生产介绍	199
第一节 概述	199
第二节 工艺流程及粉末的混合配制	199
第三节 冷等静压和热等静压成型简介	200
第四节 烧结的一般知识	202
第五节 钨钼棒、丝、板材的应用及生产介绍	203
第十三章 钨合金和钼合金	206
第一节 钨钼合金的性质与用途	206
第二节 有关钨钼及合金生产和特殊方法简介	208
附录	209

第一章 钨 概 述

内 容 提 要

本章扼要介绍了钨的发现和钨的冶金简史；钨矿物及其钨的矿物资源；叙述了钨的物理性质和化学性质；较详细阐明了钨的各种化合物的性质和形成条件，这是钨的化学冶炼的理论基础。

第一节 钨的冶金简史、钨的性质和用途

一、钨的发现和冶金简史

在自然界中，钨的发现较晚。但是，早在钨元素发现很久以前就已经知道了钨矿物（黑钨矿）。

1781年，瑞典化学家 Scheele 阐明了某种脉石矿物的成分是钙与一种未知酸的化合物，后来 A·F·Cronstedt 把这种酸命名为“Tungsten”，是重的石头的意思。

1783年，J·J 和 F·deElhujar 兄弟俩发现黑钨矿中钨不是与钙一起，而是与铁和锰在一起。后来，他们大概是首次用碳还原这种氧化物，成功地获得了金属钨。事实上直到取得钨酸钠、钨酸、金属钨和铁—钨合金的制造方法以后的五十年，金属钨本身才得到了应用。

在我国，早在十世纪就发现了钨，当时叫做“重石”。我国钨资源十分丰富，分布也相当广泛，据不完全统计，早在 1918 年，我国钨矿的开采量就居世界第一位（占世界总量的三分之一以上）。从那以后，钨精矿产量常居世界第一位。

钨矿石种类繁多，具有实际价值的是：黑钨矿[钨锰铁矿(Fe, Mn) WO_4]和白钨矿[钨酸钙矿 CaWO_4]。钨资源本身就是国家的可贵财富，何况我国钨的矿物还伴生着钽、铌、稀土、铀、钍、铜、金和银等稀有、稀缺金属。使钨矿在国民经济中的重要性显著提高。

解放后，在党中央的正确领导下，我国钨矿资源的开发利用得到了足够的重视，钨冶金工业得到迅速建立和发展。我们坚信，在实现中国“四个现代化”的征途中，钨冶金将为我国国民经济建设和国防建设作出重要的贡献。

二、钨的性质

（一）钨的物理和机械性能

钨的原子序数为 74，原子量为 183.92，钨的主要物理机械性能列于表 1—1 中。钨具有许多突出的物理性能和化学性能。它的熔点高，比重大、导电性和耐磨性好。

钨的化学性能也较稳定，具有良好的耐磨性。

1. 物理性质

钨具有两种同素异晶体： α -W 呈体心立方晶格，在(0, 0, 0)和($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$)方位上每个晶胞

钨的主要物理机械性能

表 1—1

性 能	数 值
原子序数	74
平均原子量	183.92
密 度	19.3
晶格类型及参数	体心立方晶格 $a=0.31585\text{nm}$ (纳米)
熔 点, °C	3410
沸 点, °C	5900
熔化热, 焦耳/克	251.208
蒸发热, 焦耳/克	4814.82
比 热, 焦耳/克	0.14235 (18°C)
热导率, 焦耳/厘米·秒·°C	1.2979 (20°C)
膨胀系数(0~500°C)	4.98×10^{-6}
比电阻, 欧姆·厘米	
20°C	5.5×10^{-6}
800°C	27.14×10^{-6}
2000°C	66.0×10^{-6}
2430°C	81.1×10^{-6}
辐射能, 瓦/厘米 ²	
800°C	0.9
1000°C	18.0
2200°C	64.0
2700°C	153.0
电子逸出功, 电子伏	4.55
热中子俘获切面(0.025电子伏), 帕斯卡	18×10^5
布氏硬度, 公斤/毫米 ²	
经烧结的钨棒	200~250
经锻打的钨棒	350~400
抗拉强度极限, 公斤/毫米 ²	
经锻打的钨条	35~150
未经退火的钨丝	视直径不同而异 由180—415(延伸率1—4%)
经退火的钨丝	110 (延伸率0%)
单晶钨丝	110 (延伸率20%)
弹性模量, 公斤/毫米 ²	3500—3800(钨丝)
屈服强度, 公斤/毫米 ²	
经退火的钨丝	70—80

说明: 单位换算系数

- 长度的 SI 单位为米(m)
埃 angstrom = $10^{-10}\text{m} = 0.1\text{nm}$ (纳米)
- 压力(压强), 应力的 SI 单位为帕斯卡(Pa) 巴 bar(bar) = $10\text{dyn/cm}^2 = 10^5\text{Pa}$
- 能、功、热的 SI 单位为焦耳(J), 还可表为牛顿米(N·m), 瓦特秒(W·S), 帕斯卡·立方米(Pa·m³)
- 热化学卡(Calth) = 4.184J 或 $\text{KCal}_{17} = 4186.8\text{J}$.

有两个原子。在 25°C 时晶格常数 $a = 3.16522 \pm 0.00009 \text{ \AA}$ ($1\text{ \AA} = 10^{-10}\text{m} = 0.1\text{nm}$)。相应的最短有两原子间距是 0.274116nm。

β -W 是在低于 630°C, 用干燥氢气还原三氧化钨而成的。呈立方晶格, 在下述方位上

每个晶格有 8 个原子, I: $(0, 0, 0)$, $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$; II: $(0, \frac{1}{4}, \frac{1}{2})$, $(0, \frac{3}{4}, \frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{4})$, $(\frac{1}{2}, 0, \frac{3}{4})$, $(\frac{1}{4}, \frac{1}{2}, 0)$, $(\frac{3}{4}, \frac{1}{2}, 0)$. 晶格常数 $a = 0.5046\text{nm}$, 最短原子间距 $a/\sqrt{2} = 0.252\text{nm}$, β -W 向 α -W 的转变点的温度为 630°C 左右。

在钨的物理性质中, 要着重指出的是: 钨的熔点高达 $3410 \pm 20^\circ\text{C}$, 沸点 $3700 \pm 200^\circ\text{C}$, 在绝对温度为 $2600 \sim 3100\text{K}$ ($2327 \sim 2827^\circ\text{C}$) 的高温下, 钨的蒸汽压仍然很低, 由下式决定:

$$\lg P = \frac{-45385}{T} + 7.871 \quad (1-1)$$

式中: P 系压力(大气压);

T 为绝对温度($0^\circ\text{C} = 273.15\text{K}$)。

在氩气氛下的蒸发速度与温度呈指数关系, 还由于钨的硬度大, 只有在加热情况下才能进行锻打、拉丝和轧制等压力加工。钨的比重也大, 导电性好。此外, 钨的线膨胀系数也小, 在绝对温度 $298 \sim 2773\text{K}$ ($25 \sim 2500^\circ\text{C}$) 的中温下, 热膨胀可由下式计算:

$$\frac{L - L_{25^\circ\text{C}}}{L_{25^\circ\text{C}}} \times 100 = A_0 + A_1 T + A_2 T^2 \quad (1-2)$$

式中: T, 系摄氏温度;

A_0 、 A_1 和 A_2 , 由表 1—2 查出。

中温($298 \sim 2773\text{K}$)时钨的热膨胀方程(1—2)中各系数值 表 1—2

材 料	A_0	A_1	A_2
粉末冶金棒	-8.69×10^{-3}	3.83×10^{-4}	7.92×10^{-6}
粉末冶金板	-4.58×10^{-3}	3.65×10^{-4}	9.81×10^{-6}
电弧熔铸板	-6.76×10^{-3}	3.91×10^{-4}	8.98×10^{-6}

2. 钨的机械性能

钨及其合金常常使用在高温条件下。因此, 研究其高温下的应力断裂, 蠕变和疲劳行为是极其重要的。同时, 多数由钨制成的工具是在低温下工作, 它的低温延性又不得不予以考虑。值得注意的是, 在比较钨的这些性能时, 不能不连系其纯度、生产的工艺和其它方面的条件, 否则将作出错误的判断。

(二) 钨的化学性质

钨是一种过渡元素, 属周期表第 VII 族, 原子序数是 74, 钨的天然同位素的原子量为 183.85。钨的氧化价从 -2 到 $+6$ 。在高氧化价时, 钨呈酸性, 在低氧化价时呈碱性。

钨在常温下比较稳定。在低温时(空气湿度较大), 钨亦缓慢氧化, 使表面盖上一层棕色和深兰色氧化膜。在较高温度时, 钨被激烈地氧化成三氧化钨, 钨具有良好的抗腐蚀性能, 对普通酸的抗腐蚀性列于表 1—3 中。

在室温下, 块状钨不与任何浓度的盐酸、硫酸或氢氟酸发生作用; 热硝酸或硝酸和氢氟酸的混合液与钨发生反应, 仅在有氧化剂如过氧化氢存在时, 王水才能侵蚀钨。表 1—4 示出了低于 300°C (572°F) 时, 钨与各种化学试剂相互作用。表 1—5 列出了高温下能侵蚀钨的各种化学药剂。

烧结钨对普通酸的抗腐蚀特性

表 1—3

腐蚀剂 (10% 溶液)	时间(小时)	所损耗量(克/分米 ²)
硝酸 (冷)	24	0.00
	1	0.06
硫酸 (冷)	24	0.00
	1	0.01
盐酸 (冷)	24	0.00
	1	0.01

低于 300℃ 钨与各种化学试剂的相互作用

表 1—4

温度(°C)	F ₂	HF+HNO ₃	HCl+HNO ₃	HNO ₃	H ₂ SO ₄ +HCl	H ₃ PO ₄
20	生成 WF ₆	溶解	氧化	轻微侵蚀	—	—
100~110	—	—	溶解	氧化	轻微侵蚀	轻微溶解
250~300	—	—	—	—	—	—

温度(°C)	KOH	H ₂ O ₂	KOH+H ₂ O ₂ (或 O ₂)	NaNO ₃ +NaNO ₂	Cl ₂
20	—	—	轻微溶解	—	—
100~110	轻微溶解	溶解	溶解	—	—
250~300	溶解	—	—	溶解	生成 WCl ₆

各种化合物侵蚀钨时的温度范围

表 1—5

温度(°C)	500	800	900	1000	1200	1500	2000	2500
化合物	HCl, O ₂	NH ₃	Co, Br, I CS ₂ , H ₂ O	Cx, Hy (N ₂ +H ₂)	C, CO ₂	N ₂ ZrO ₂	MgO ThO ₂ BeO	Al ₂ O ₃

钨在冷碱溶液中(包括氨)不起作用, 在通入空气或加热的情况下, 钨稍微溶解于硷性溶液中。加入氧化剂, 如硝酸盐, 亚硝酸盐或氯酸盐等, 钨与硷性溶液激烈作用, 生产上利用这种特殊性质来处理回收钨的废合金料。

钨与干燥氯气在 250~300℃ 时发生反应, 生成六氯化钨, 有空气和水蒸汽存在时则生成氧氯化钨。

在较低温度下, 钨和氨作用生成氮化物, 与 CO 作用生成碳化物。当温度超过 2000℃ 时, 钨与氮反应生成氮化钨。在 1200℃ 左右钨与碳及一些含碳气体激烈反应, 生成具有重要工业价值的难熔碳化物。

钨与氢不起作用, 这就使钨的处理及机械加工均可在氢气氛中进行。

三、钨的用途

非合金化钨丝、钨条及各种形状的轧制品、钨的合金、复合材料和含钨高熔点合金广泛用于宇航工业、电子和电工材料工业、原子能工业、钨钢为现代化机械加工技术的发展提供了新材料，加之它本身可以进行机械加工，大量用于形状复杂的刀具制作，耐热合金和耐磨合金常常用在高温、耐磨的场合。碳化钨的工业价值是不可低估的。早被人们熟知，钨及其化合物，在化学工业、玻璃工业、陶瓷工业、医学和轻工业等方面都有广泛的用途。例如，钨青铜用于装饰油漆中；钨酸钠用于酸性有机染料和颜料。另外，介乎二氧化钨和三氧化钨之间的一系列蓝色氧化物已用来制取蓝色颜料。钨酸钙和钨酸镁用作荧光材料。由其是钨酸钼和其他化合物，在石油工业中加氢处理、加氢裂化、脱氢、异构化、聚合、重整、水化、脱水、羟基化和环氧化等过程中用作催化剂。 $W(CO)_6$ 、 WF_6 、 WCl_6 等用于化学气相沉积(CVD)工艺，用于酸性介质中的零件上获得耐强酸的钨覆盖层。二硒化钨可以用作自身润滑的润滑剂，二硒化钨润滑粉是用在高真空中的旋转部件。钨的复衍生物及其他钨酸钠可以用于鞣革工业。在医学上，钨及其合金用于医学仪器、刀具及其牙科修补术上。总之，钨及其化合物的用途极其广泛。图 1—1 扼要地表示出钨精矿及其化合物的各种用途。

今后，钨的主要应用部门仍为钢铁、碳化钨硬质合金及宇航工业等方面。在宇航工业中，钨及其合金仍作为耐高温结构材料使用。钨在快中子反应堆、飞机发动机、导弹和宇宙飞行器以及火箭发动机和火箭管等方面的应用也将有所增加。可以设想，钨在应用方面的研究重点是研制抗氧化的钨涂层和发展新的钨合金。

四、钨的生产消耗情况

表 1—6 和表 1—7 分别列出了近年来世界各国钨精矿的产量和国外钨精矿产销情况，表 1—8 列出美国按产品形式划分的消耗量，从表中所列数据，明显看出钨主要是用于碳化钨生产，其次是钨钢。

世界各国钨精矿的产量 表 1—6 (以金属计，单位：吨)

国家	年份	1969	1970	1971	1972	1973
亚洲		13,322	11,802	14,687	16,242	16,150
其中：中国		8,000	6,000	7,000	7,500	8,000
朝鲜		21,400	2,150	2,150	2,150	2,150
日本		600	665	706	854	831
南朝鲜		1,880	1,907	1,841	1,731	1,915
欧洲		8,043	8,813	9,178	9,606	10,243
其中：葡萄牙		1,250	1,475	1,344	1,403	1,502
苏联		6,500	6,700	7,000	7,200	7,400
非洲		449	754	1,104	875	781
北美洲		5,996	5,833	5,434	5,506	5,335
其中：美国		4,226	4,224	3,098	3,196	3,202
加拿大		1,462	1,341	1,972	2,017	1,669
南美洲		3,569	4,007	4,439	4,444	3,947
其中：玻利维亚		1,841	1,964	2,178	2,285	1,075
大洋洲		1,339	1,270	1,554	1,537	1,239
澳大利亚		1,339	1,270	1,554	1,537	1,239
世界合计(估计)		32,718	32,479	36,396	38,210	37,695

国外钨精矿产销情况

表1—7

单位：含WO₃(吨)

年份 项目 国别	1969			1970			1971			1972			1973		
	进 口 量	出 口 量	需 要 量	进 口 量	出 口 量	需 要 量	进 口 量	出 口 量	需 要 量	进 口 量	出 口 量	需 要 量	进 口 量	出 口 量	需 要 量
美国	682	3244	5921	585	8831	7575	190	910	5272	2603	43	6399	4772	41	6979
加拿大	1192			1379			1175			1333			2054		
日本	2676	3312		3388	4065		1516	2077		1340	2326		2510	3418	
法国	1511	624	1510	1471	69	1448	1273	463	1119	1046	343	1240	1339	373	1748
英国	4008	3211		5162	3942		3311	2186		3220	3268		3950	2600	
西德	4321	4218		3330	3226		2509	2415		2783	2501		3311	3144	
瑞典	1318	1529		1909	1492		1508	1464		1295	1378		1319	1462	
奥地利	1227			1999			1661			1426			1217		
其他国家	4152 2923			4170 3179			4195 3073			4337 3172			4532 3710		

1969~1973年美国供使用的钨中间产品的用量

表1—8

产品名称	用 量 (含钨以吨计)				
	1969年	1970年	1971年	1972年	1973年
钢					
不锈钢和耐热钢	157	114	85	79	96
合金(不包括不锈钢和耐热钢)	270	84	68	71	160
工 具 钢	886	672	645	658	917
铸 铁	—	0.5	7	6	3
超级合金	173	120	95	195	275
切削和耐磨合金	3,035	3,190	2,310	3,020	4,540
其它合金	468	249	365	554	586
从金属钨粉制成的轧制品	1,317	1,500	926	1,150	1,210
化学试剂和陶瓷	184	—	173	81	202
杂项和不确定项目	536	1,040	395	224	183
总 和	7,290	6,990	5,080	6,040	8,170

我国是一个钨的大国，钨的工业储量、钨精矿产量和钨精矿出口量长期保持着三个“世界第一”，这是我国国民经济的一大优势。在世界市场上销售量也很大。但是，我国出口的主要是钨精矿，而钨制品像三氧化钨、仲钨酸铵、钨丝、钨合金和硬质合金的出口，则微乎其微。纵观国际市场，钨制品的需要量逐步增大，特别是硬质合金需要量更大，目前世界钨制品年增长率为百分之二到百分之三，而硬质合金的增长率为百分之三到百分之五。可见，

我国钨工业结构必须实行战略转移，减少钨精矿出口量，增加钨制品出口量势在必行。再说，我国钨工业的开采、选矿和冶炼能力配套，钨制品加工能力较大。同国外相比，我国生产成本低，竞争能力强，近年出国的少量钨制品，在国际市场上有一定的信誉。遵照全国钨业科学技术发展规划提出的“提高产品质量、增加品种、扩大应用”的原则，实现“钨资源大国”向“钨工业大国”转移这一战略目标。不断提高钨业科学技术水平，为“振兴钨业”多做贡献。

第二节 钨的主要化合物及其性质

一、钨的氧化物

很多研究人员证实，钨的氧化物主要存在以下四种：

$WO \sim WO_{2.95}$ (α 相)	黄色
$WO_{2.90}$ (β 相)	蓝色
$WO_{2.72}$ (γ 相)	紫色(相当于组成为 W_4O_{11} 的氧化物)。
WO_2 (δ 相)	褐色

更复杂的是具有上述组成的各种氧化物，又呈不同的晶型存在着。

三氧化钨

自然界的三氧化钨是以钨华或钨锆石的矿物存在。常见的三氧化钨是煅烧钨酸或仲钨酸铵的产物。三氧化钨的颜色深浅强烈地取决于粉末颗粒大小和煅烧条件(温度、气相组成)。三氧化钨的熔点是 1473°C 、密度为 7.2，在空气中 850°C 时就已显著升华)。在 1360°C 时蒸汽压达 101.32kPa ($1\text{atm} = 101.32\text{kPa} = 0.101\text{MPa}$)。

三氧化钨是钨酸的钨酐，实际上不溶于除氢氟酸以外的无机酸中，它在水中的溶解度约为 0.02 克/升，但在稀盐酸中， WO_3 能生成胶体溶液。三氧化钨能很好地溶于苏打、苛性硷和氨水中，生成相应的可溶性的钨酸盐(钨酸钠、钨酸钾、钨酸铵)。在 $700\sim 1000^\circ\text{C}$ ，三氧化钨容易被氢、一氧化碳和炭还原成金属钨粉。

二氧化钨

WO_2 (棕色氧化物)以 $WO_{1.94}\sim WO_{2.02}$ 之间的各种形式存在。可以在 $575\sim 600^\circ\text{C}$ 下，用氢还原三氧化钨得到褐色或棕色二氧化钨粉末，在空气中加热又易氧化成三氧化钨，二氧化钨在高于 1000°C 时显著升华。密度为 11.4。

蓝色氧化钨

N_2O 和 NO 在 500°C 时氧化 WO_2 生成蓝色氧化钨 W_4O_{11} 。关于蓝色氧化钨 W_4O_{11} ($W_{18}O_{49}$ 与 $W_{20}O_{58}$ 的混合物)。这一中间氧化物的组成多年来一直有争议。最佳解释可能是 $W_{18}O_{49}$ 的组成范围是从 $WO_{2.02}$ 到 $WO_{2.664}$ 之间，而 $W_{20}O_{58}$ 则是从 $WO_{2.664}$ 到 $WO_{2.94}$ 之间。这是一种多种氧化物的混合物，其总分子式为 W_4O_{11} ，因为这种混合物是蓝色的，所以被称为蓝色氧化物。在接近 670°C 时，甲烷也能把 WO_3 还原成 W_4O_{11} 。

二、钨酸及其盐类

(一) 钨酸

钨的水合物也被看成是酸类。钨酸形态有两种，从煮沸的钨酸钠溶液中加入酸析出黄色钨酸 ($WO_3 \cdot 3H_2O$)，不加热情况下析出胶态白色钨酸 ($WO_3 \cdot nH_2O$)。不同的温度、不同酸

的浓度出现不同形式的水合物，表 1—9 列出了各种水合物的生成条件及其性质。

一水合物 $WO_3 \cdot H_2O$ 在 $150^\circ C$ 以前是稳定的，二水水合物 $WO_3 \cdot 2H_2O$ 在 $55^\circ C$ 以前是稳定的。久经煮沸的白钨酸可以转化为黄色钨酸。在高温下，黄色钨酸失去一个分子结晶水而变成三氧化钨。

钨的水合物——钨酸的生成条件与性质

表 1—9

物质名称	分子式	密度	颜色	生成条件		
				温度 ($^\circ C$)	盐酸浓度 (N)	范围
一水合物	$WO_3 \cdot H_2O$	5.5	桔黄	100	2~9	$WO_3 \cdot (0.6-1.0)H_2O$
二水合物	$WO_3 \cdot 2H_2O$	4.613	黄胶	25	0.5~0.9	$WO_3 \cdot (1.2-2.2)H_2O$
钨胶	$WO_3 \cdot 2HO$		白胶状	25	0.25	
半水合物	$WO_3 \cdot \frac{1}{2}H_2O$		白	100胶+水	1	
钨酸衍生物	$Na_2O(WO_3 \cdot H_2O)_{1-10}$			(与饱和 Na_2WO_4 溶液一起加热)		

钨酸不溶于水，除氢氟酸外，也不溶于其它的无机酸，易溶于苛性钠、苏打和氨溶液中，生成相应的正钨酸盐。除钠盐、钾盐、铵盐和镁盐外，所有的正钨酸盐都不溶于水。

(二) 钨酸盐

钨酸盐化合物可分为下述两类：

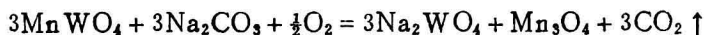
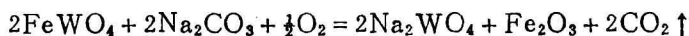
1. 正钨酸盐或单钨酸盐。正钨酸盐的标准分子式为 $M_2O \cdot WO_3$ 或 $MO \cdot WO_3$ ，就是说，一个分子团中有一个也可以有几个 WO_3 分子。

正钨酸盐是从 H_2WO_4 或 H_2WO_4 衍生出来的，下面就钨冶生产中常见的几种盐分述如下：

(1) 正钨酸钠

正钨酸钠是钨冶中重要的一个化合物，它们的物理常数和晶体结构见表 1—10。

钨酸钠 Na_2WO_4 是用无水 WO_3 溶于熔融 Na_2CO_3 和苛性钠的方法制取的，不溶的钨酸钙、钨酸铁和钨酸锰与苏打烧结也能得到这种盐。



将上述烧结块用水浸出，即得到正钨酸钠溶液。

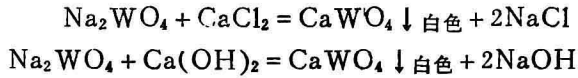
温度从 $6^\circ C$ 以上的水溶液中结晶析出 $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ ，当温度低于 $6^\circ C$ 时，则析出 $Na_2WO_4 \cdot 10H_2O$ ，在 $100^\circ C$ 时，浓硫酸可使上述水合物脱水获得无水钨酸钠，钨酸在水中的溶解度与温度的关系如下：

温度 ($^\circ C$)	-5	0	5	6	10	20	40	80	100
无水正钨酸钠的溶解度	30.6	35.4	41.0	41.8	41.9	42.2	43.8	47.4	49.2
结晶水	$Na_2WO_4 \cdot 10H_2O$			$Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$					

无水钨酸钠的熔点为 678℃，在钨精矿烧结工序中，形成的烧结块呈液态。

(2) 钨酸钙

钨酸钙(CaWO_4)构成了天然矿物白钨矿的重要部分，是钨冶炼过程中的又一个重要化合物。用氯化钙或消石灰从钨酸盐析出：



其溶解度随温度升高而降低：

温度 (°C)	15	50	100
溶解度(克/升)	0.0064	0.0032	0.0012

(3) 钨酸铁和钨酸锰

自然界的钨酸铁或钨酸锰，以钨铁矿或钨锰矿的形式产出。钨酸钙、钨酸铁和钨酸锰同属于二价金属的正钨酸盐，它们的晶体结构明显地取决于阳离子大小，这种盐大体分为两大类。白钨矿(CaWO_4)类： SrWO_4 、 CdWO_4 、 BaWO_4 、 PbWO_4 ；黑钨矿(FeWO_4)类： MnWO_4 、 ZnWO_4 、 CoWO_4 、 MgWO_4 、 NiWO_4 。其物理常数和晶体结构参见表 1—10。熔化 Na_2WO_4 和过量氯化钙便可得到 CaWO_4 。

正钨酸盐的物理常数及其晶体结构数据

表 1—10

分子式	密度(克/厘米 ³)	熔点(°C)	颜色	晶体结构数据			
				对称	参数		
					a(Å)	b(Å)	c(Å)
Na_2WO_4		695		立方	8.99		
CaWO_4	6.062			四方	5.25	11.38	
Ca_8WO_9				六方	15.05		14.77
SrWO_4	6.184			四方	5.405		11.90
PbWO_4		1130	无色	四方	5.44		12.01
FeWO_4	7.391			单斜	4.70	5.69	4.93
MnWO_4	7.135			单斜	4.84	5.76	4.97
CoWO_4	7.480			单斜	4.66	5.69	4.98
MgWO_4	6.841			单斜	4.68	5.66	4.92
NiWO_4	7.686	1000(分解)	白色	单斜	4.69	5.66	4.93

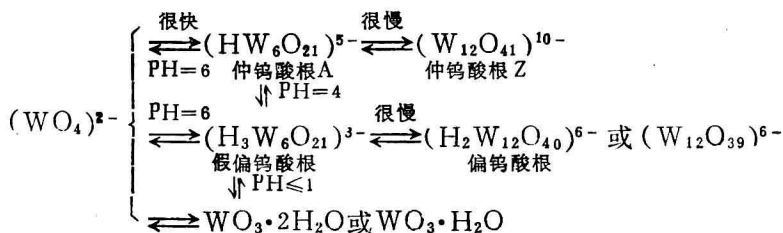
三、同多酸及其盐类

同多酸盐指的是阴离子仅含有一种金属元素钨，例如 $\text{Na}_2[\text{H}_8\text{W}_4\text{O}_{17}]$ 中的 $[\text{H}_8\text{W}_4\text{O}_{17}]^{2-}$ 。

钨酸聚合不同数目的 WO_3 分子形成各种同多酸，组成通式为 $x\text{H}_2\text{O} \cdot y\text{WO}_3 (y > x)$ ，这些酸相应的存在各种同多酸盐，如碱金属的同多酸盐的通式为 $\text{M}_2\text{O} \cdot y\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (式中 M_2O —代表一价金属的氧化物)。

钨酸聚合不同数目的 WO_3 分子形成各种同多酸及其相应的盐，是人们在研究同多酸盐

时发现的，当用强酸酸化正钨酸盐溶液时，在不同的酸度下，形成不同钨的同多酸盐。最后产生水合 WO_3 沉淀，正钨酸根离子的聚合反应简单表示如下：

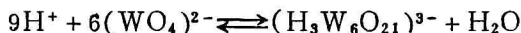


这些钨的络合物一般归为偏钨酸盐 ($M_2O:WO_3 = 1:4$) 和仲钨酸盐 ($M_2O:WO_3 = 5:12$)。

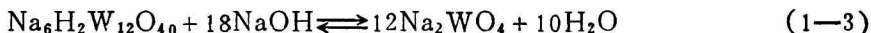
(一) 偏钨酸盐

偏钨酸盐有两种不同的类型：(真)偏钨酸盐和(假)偏钨酸盐，其形成过程遵守下列规律：

加酸到正钨酸盐中，当加入酸的克分子与正钨酸的克分子之比 $H^+/(WO_4)^{2-}$ 为 9:6 时，形成假偏钨酸盐，反应为：



假偏钨酸根再慢慢地转化为偏钨酸根。偏钨酸盐在水中溶解度很大，假偏钨酸盐除钠盐外，仅仅微溶于水。用偏钨酸不能直接制成假偏钨酸盐。但是，它们逆转化过程是可能的。偏钨酸盐不同于假偏钨酸盐的是：一旦形成偏钨酸盐，再加酸亦不能沉淀析出水合三氧化钨，加氯化钙也不能析出钨的沉淀，加之偏钨酸钙很容易溶于水。因此，在钨冶生产需要析出钨时，要特别注意避免溶液中生成偏钨酸盐，对生成的偏钨酸盐的处理办法，应在较高的 PH 值下进行分解，生产实践是加碱长时间煮沸溶液，使偏钨酸盐转化成正钨酸盐，以钠盐为例：



(二) 偏钨酸铵 (AMT)

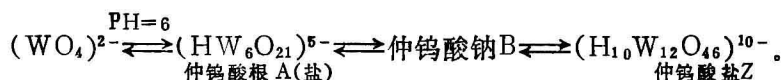
偏钨酸铵 $(NH_4)_2O \cdot 4WO_3 \cdot 8H_2O$, $M_2O:WO_3 = 1:4$ 。这是一种易溶性化合物，在 20~80℃ 的温度范围内，溶解度为 1000~3000 克/升 (按 WO_3 计)。由于它具有纯度和极易溶的特点，在钨制品的生产中可谓是一种理想的原料，将会成为化学工业的催化剂的优质成分。

目前，生产上通常是用仲钨酸铵长时间加热后溶解在水里，然后使不溶固体分离，滤液经蒸发产生偏钨酸铵。当溶液蒸发至密度约为 3.25 克/毫升，使溶液冷却并继续搅拌，AMT 的结晶一开始就立即形成，再进行充分冷却后过滤。

偏钨酸铵还可溶于它自身的结晶水中。因此，必须极度干燥。最佳干燥剂是热空气，并控制空气温度不要过分超过结晶时的温度，最理想的结晶是完全的、呈现一致的结构，这样的晶粒容易过筛并成粒状。

(三) 仲钨酸盐

仲钨酸盐通常保持 $M_2O:WO_3 = 5:12$ 的比例。加酸到 $(WO_4)^{2-}$ 溶液中，仲钨酸盐的聚合作用一般遵循下列程序：



1. 仲钨酸钠 ($Na_{10}W_{12}O_{41} \cdot nH_2O$ 或 $5Na_2O \cdot 12WO_3 \cdot nH_2O$)。

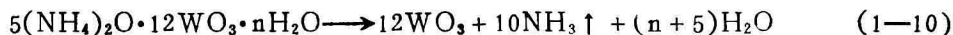
仲钨酸钠是将正钨酸盐溶液小心中和到 PH = 5.5~6 时, 在 68℃、80℃ 和 100℃, 从溶液中分别析出具有 28、25 和 21 个水分子。仲钨酸钠在 20℃ 时是稳定的, 加热时开始脱水, 仲钨酸钠不溶于水、醇、硝基苯、吡啶和苯胺中。它的物理常数及晶格结构数据列入表 1-11。在 760℃ 左右熔化分解为黄色液体。冷却时, 这种液体变为白色结晶物质。它能部分溶于水。在 700~900℃ 之间, 用氢还原仲钨酸盐得到和正钨酸盐 Na₂WO₄ 的混合物。

2. 仲钨酸铵[(NH₄)₁₀W₁₂O₄₁·nH₂O 或 5(NH₄)₂O·12WO₃·nH₂O]

仲钨酸铵是钨冶过程中常见的、十分重要的化合物, 也是用途最广的一种中间产物。钨酸铵溶液采用盐酸中和法和蒸发法均可制得白色仲钨酸铵结晶。在温度低于 50℃ 时结晶得到 11 个分子水的针状仲钨酸铵结晶, 温度高于 50℃ 时结晶则得到含 5 个结晶水的片状仲钨酸铵结晶, 仲钨酸铵的溶解度与温度的关系如下:

温 度 °C	17	29	45	49	52	70
无水盐的溶解度%	0.064	2.014	3.467	4.341	3.280	7.971
结晶水合物	5(NH ₄) ₂ O·12WO ₃ ·11H ₂ O			5(NH ₄) ₂ O·12WO ₃ ·5H ₂ O		
晶 形	针		伏	片		伏

仲钨酸铵在加热过程中, 开始失去化合水, 最后失去铵。当温度超过 250℃, 它完全分解成三氧化钨。



仲钨酸盐能被氢直接还原成钨。

某些仲钨酸盐的物理常数和晶体结构数据

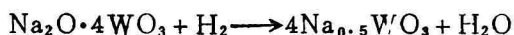
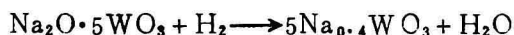
表 1-11

分 子 式	密 度	结 构	晶 体 结 构 数 据					
			a(Å)	b(Å)	c(Å)	α	β	γ
5Na ₂ O·12WO ₃ ·28H ₂ O	3.987	三斜	0.5341	1	1.1148	93°56'	113°36'	85°55'
5(NH ₄) ₂ O·12WO ₃ ·11H ₂ O		斜方	19.29	24.46	11.02			
5(NH ₄) ₂ O·12WO ₃		单斜	21.44	23.58	13.4	113°6'	117.8'	63°2'

四、钨青铜

钨青铜是一系列很明确的非化合计量化合物, 总分子式为 M_xWO₃。式中 x 从 0~1 的数, M 阳离子一般为碱金属, 可是, 也有碱土、铵和稀土金属等, 由于它们具有浓厚并带金属光泽的特征颜色, 从金黄色到蓝黑色, 所以称为钨青铜。是导体和半导体材料。

钨—钠青铜是研究得最多的一种。在 500℃ 时, 多钨酸盐失去一个氧原子而形成钨青铜, 反应式:



随着加热过程的延续, 开始形成的钨青铜逐步形成含较少钨的青铜(每一个阶段失去一个钨原子), 直到最后形成钨酸盐(Na₂WO₄)为止。反应顺序如下: