

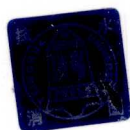
**Tungsten Metallurgy:
Fundamentals and Applications**

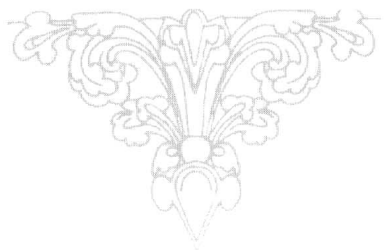
钨冶炼的理论与应用

赵中伟 著
Zhao Zhongwei



清华大学出版社





**Tungsten Metallurgy:
Fundamentals and Applications**

钨冶炼的理论与应用

赵中伟 著
Zhao Zhongwei



清华大学出版社
北京

内 容 简 介

本书是在作者 20 余年科研工作的基础上编写的。本书介绍了钨冶炼的基本情况,和作者在浸出过程理论研究方面提出的新方法,给出了浸出过程强化的理论;针对溶液中相似元素的深度净化和分离,论述了定向寻找特效试剂实现高效分离的思路;针对钨的离子交换,讨论了强化离子交换反应单元操作,实现高浓度钨的直接吸附的过程。

本书可供从事稀有金属特别是钨冶炼的科研和技术人员、高校冶金专业的师生阅读参考。

本书封面贴有清华大学出版社防伪标签,无标签者不得销售。

版权所有,侵权必究。侵权举报电话:010-62782989 13701121933

图书在版编目(CIP)数据

钨冶炼的理论与应用/赵中伟著. —北京:清华大学出版社, 2013.1

ISBN 978-7-302-30507-1

I. ①钨… II. ①赵… III. ①炼钨 IV. ①TF841.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 257279 号

责任编辑:黎 强

封面设计:傅瑞学

责任校对:赵丽敏

责任印制:宋 林

出版发行:清华大学出版社

网 址: <http://www.tup.com.cn>, <http://www.wqbook.com>

地 址:北京清华大学学研大厦 A 座 邮 编:100084

社 总 机:010-62770175 邮 购:010-62786544

投稿与读者服务:010-62776969, c-service@tup.tsinghua.edu.cn

质 量 反 馈:010-62772015, zhiliang@tup.tsinghua.edu.cn

印 装 者:三河市春园印刷有限公司

经 销:全国新华书店

开 本:153mm×235mm 印 张:18.75 字 数:314 千字

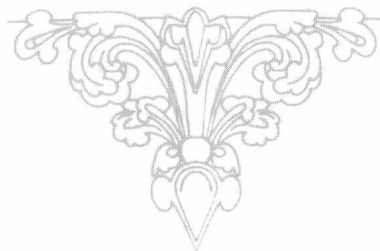
版 次:2013 年 1 月第 1 版

印 次:2013 年 1 月第 1 次印刷

定 价:80.00 元

产品编号:049988-01

作者简介

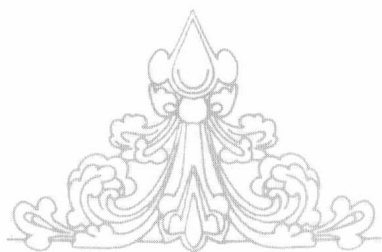


赵中伟 男，1966年出生于河北邯郸。中南大学教授、博士生导师。现任中南大学冶金科学与工程学院副院长兼无污染冶金研究所所长、中国有色金属钨及硬质合金创新联盟副理事长、湖南省稀有金属冶金及材料制备重点实验室主任。

1995年毕业于中南大学并获得博士学位；2005年被评为中南大学“我最喜爱的老师之最佳教学手段老师”，同年入选“教育部新世纪优秀人才支持计划”和“湖南省学科带头人培养对象”；2007年被评为湖南省优秀教师，荣记二等功；2008年被评为中南大学教学名师；2009年入选国家“新世纪百千万人才工程”；2012年被聘为教育部“长江学者奖励计划”特聘教授，同年被评为湖南省先进工作者，获得全国五一劳动奖章。

讲授《冶金原理》和《稀有金属冶金专论》等专业课，长期从事稀有金属提取的工艺及理论研究。研究方向有：钨钼冶金、相似元素深度分离、提取冶金过程强化。近年来承担和完成国家自然科学基金、国家科技支撑计划、国家高技术研究发展计划（“863”计划）等课题11项，获得国家授权发明专利27项，研究成果“选择性沉淀法从钨酸盐溶液中除钼、砷、锡、铋新工艺”获得国家技术发明二等奖（2001年度，排名第4），“难冶钨资源深度开发应用关键技术”获得国家科技进步一等奖（2011年度，排名第1）；此外，还获得中国有色金属工业科技进步一等奖1项（2009年度，排名第1）和其他省部级科技进步奖4项。

在国内外学术刊物上发表学术论文128篇，其中被SCI收录33篇、EI收录55篇。



序

钨是重要的战略金属,广泛应用于国民经济、国防军工的各个领域,钨也是被誉为“工业的牙齿”的硬质合金的原料。由于钨在全球储量少、需求强劲,在很多国家被列入战略储备清单,其战略地位十分突出。中国是钨资源和生产大国,矿石储量和产量均居世界首位,具有举足轻重的地位。

赵中伟教授师从于我国著名冶金专家赵天从和李洪桂教授,一直从事钨的提取冶金的科研工作,是我国的青年冶金学者,中南大学稀有金属冶金学科的学术带头人,教育部长江学者特聘教授。

赵教授的专著系统地介绍了他们在钨冶金基础理论方面的研究成果,主要包含了钨矿高效浸出、溶液深度净化、高浓度离子交换等方面的原创性的科研成果。这些成果有的打破了国外学者长期以来的定论,如“赧三元相图法”理论,可为白钨矿的 NaOH 分解和 Na_2CO_3 分解等碱法冶金工艺提供理论支撑;有的借鉴相关学科的最新科技成果,应用于钨冶金领域推动了技术革命,如特效选择性试剂的开发解决了长期以来的钨钼分离难题;也有的从设备反应工程等角度考虑,通过工艺创新,实现节能减排,如高浓度离子交换法等等。他们所发明的系列新技术,已成功地实现产业化并广泛推广。众所周知,中国的钨提取冶金已居于世界先进地位,这在很大程度上是与他们的工作分不开的。

这些工作曾先后获得国家科技进步一等奖 1 次、国家技术发明二等奖 2 次、省部级科技进步一等奖 2 次、二等奖 4 次。

该专著既有独创性,又有系统性,是一本在钨冶金基础理论方面具有鲜明特色的好书。

中国科协副主席,中国工程院院士

黄伯云

2012 年 9 月

前 言

钨是我国的丰产金属,我国钨的储量世界第一。20 世纪七八十年代以前,我国钨冶炼与其他金属冶炼一样,一直采用国外技术,钨冶炼的整体水平与国外有一定差距。

自 20 世纪 80 年代钨业“打翻身仗”开始,我国的钨冶炼技术有了很大发展。在老一辈科学家李洪桂、胡兆瑞等的带领下,我国冶金科技工作者通过大量艰苦工作,开发出一批独具特色的、世界领先的钨冶炼新工艺,例如,NaOH 分解白钨矿的工艺(过去美俄学者基于理论研究都认为是不可能的)、钨酸钠离子交换工艺(一个单元过程可同时实现转型和净化)、选择性沉淀法除相似元素钼和其他杂质(简单高效、易操作,不产生有害气体。而国外至今仍使用 MoS_3 沉淀法,生产过程中产生大量的 H_2S 等有害气体)。这些工艺均已成功地应用于钨冶炼生产,我国的钨冶炼技术水平跃居世界先进水平。

作者有幸在 20 世纪 80—90 年代投身于赵天从、李洪桂先生门下,从事钨湿法冶金的基础理论和新工艺研究。本书是对过去 20 余年所做工作的系统化总结。

本书内容共分五章,包括钨冶金概况、钨的物理化学性质、钨矿物浸出理论、钨酸盐溶液的净化、钨的离子交换等。

在钨矿物浸出热力学方面,通过计算对各种分解工艺进行了较为详尽的理论分析,着重介绍了“赝三元相图法”,使用该法在传统热力学的框架内成功地解释了 NaOH 分解白钨矿(国外曾认为不可能)的原理,并对 Na_2CO_3 分解白钨矿的某些实验现象给出了合理解释。针对钨矿浸出动力学,总结了机械活化强化浸出的研究成果,用分形理论解释了活化导致的动力学参数的变化原因,并针对我们所研究的热球磨工艺及设备,系统分析了影响操作的各种因素,提出了相应的优化对策。

在钨酸盐净化理论方面,针对相似元素钼的深度分离,总结了依据被分离对象的分子特性差异定向寻找高效分离试剂的理论和实践情况,并具体

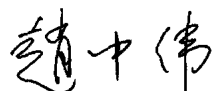
介绍了利用药物化学和结晶矿物学等方法建立选择性判据的方法。

在离子交换方面,针对传统离子交换工艺只能处理低浓度料液,生产过程中不得不大幅度稀释溶液并导致大量废水排放的问题,系统研究了钨离子交换过程的平衡行为和动力学过程;在理论研究基础上,提出了减少废水排放并提高钨回收率的方法。

与上述内容对应的一系列研究工作分别得到了国家自然科学基金、国家科技支撑计划、国家高技术研究发展计划(“863”计划)、湖南省自然科学基金以及国内钨业界等的支持,研究成果在国内获得了广泛应用,其中钨钼深度分离工艺的推广面达96%以上。

在本书撰写过程中,恩师李洪桂等人给予了热情鼓励和支持,研究生陈星宇、曹才放、李江涛、何利华、刘旭恒、梁勇、杨亮、涂松柏、梁新星、张家靓、曹雪娇、肖露萍、刘晶、王识博、胡宇杰、郭持皓、卢江波、高利利、史海燕、石玉臣、黄少波、胡芳、徐冬、谢昊、孙放、郝明明、许晓阳、龙双、杨安享等对本书涉及的实验、数据处理、图表绘制、文献汇编及整理、文字录入、校对等做了很多工作,付出了艰辛的劳动,没有他们的帮助,这本书是不可能呈现给读者的。此外,中南大学领导和中国钨业协会对本书的撰写也给予了鼓励和帮助。

由于作者水平有限,书中不当之处在所难免,恳请读者批评指正。



2012年8月于长沙

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 钨冶金工业的发展	1
1.2 钨及其化合物的应用	1
1.3 钨矿类型及其资源现状	4
1.3.1 钨矿物类型	4
1.3.2 世界钨资源现状	5
1.3.3 我国钨资源现状	7
1.3.4 钨再生资源利用	11
1.4 钨的生产与消费	14
1.4.1 国际钨的生产及消费	14
1.4.2 国内钨的生产及消费	16
1.5 钨矿分解工艺	21
1.5.1 基于生成可溶性钙盐的分解工艺	21
1.5.2 基于生成难溶性钙盐的分解工艺	23
1.6 钨酸盐溶液净化除钼工艺	28
1.6.1 利用钨亲氧、钼亲硫的性质差异	29
1.6.2 利用钨酸根和钼酸根酸化过程的行为差异	33
1.6.3 利用氧化物对钨、钼吸附行为的差异	34
1.6.4 利用钼可形成阳离子的性质差异	35
1.6.5 利用钼较钨易于被还原的性质差异	35
1.6.6 利用过氧化氢与钨钼配合能力的差异	36
1.7 钨浸出液提取钨工艺	37
1.7.1 沉淀法制取钨酸工艺	37
1.7.2 溶剂萃取工艺	37
1.7.3 离子交换工艺	39

参考文献	40
第 2 章 钨及其化合物的物理化学性质	50
2.1 金属钨的性质	50
2.1.1 钨的物理性质	50
2.1.2 钨的化学性质	53
2.2 钨的主要化合物及其性质	54
2.2.1 钨的氧化物	54
2.2.2 钨酸及正钨酸盐	55
2.2.3 钨的同多酸及其盐	57
2.2.4 钨的杂多酸及其盐	59
2.2.5 钨的卤化物及卤氧化物	60
2.2.6 钨的碳化物及硫化物	61
2.3 高浓度 $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-NaOH-H}_2\text{O}$ 系的热力学性质	62
2.3.1 Pitzer 理论简介	63
2.3.2 $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-NaOH-H}_2\text{O}$ 体系的 Pitzer 参数	67
2.3.3 Pitzer 参数的应用与验证	71
参考文献	73
第 3 章 钨矿物浸出过程的分析	75
3.1 浓度对数图在钨矿物浸出中的应用	75
3.1.1 热力学数据的选取	76
3.1.2 钨矿物在不同酸碱性溶液中的稳定性	78
3.1.3 碳酸钠浸出白钨矿的热力学分析	81
3.1.4 碳酸钠浸出黑钨矿的热力学分析	85
3.1.5 磷酸钠浸出白钨矿的热力学分析	91
3.1.6 氟化钠浸出白钨矿的热力学分析	93
3.1.7 EDTA 浸出白钨矿的热力学分析	95
3.1.8 硅酸钠浸出白钨矿的工艺	99
3.2 赓三元系相图在钨矿物浸出中的应用	106
3.2.1 NaOH 分解白钨矿	106
3.2.2 Na_2CO_3 分解白钨矿	115

3.3 钨矿浸出动力学	121
3.3.1 白钨矿的浸出动力学	121
3.3.2 黑钨矿的浸出动力学	128
3.4 碱法热球磨工业实践中的几个问题	134
3.4.1 磨球运动状态	134
3.4.2 分解过程中产生的可燃气体	142
3.4.3 分解反应的热效应	142
3.4.4 热球磨机的大型化	143
参考文献	147
第4章 含钨溶液的净化除杂	151
4.1 钨冶炼过程中杂质磷、砷等的抑制	151
4.1.1 镁盐沉淀法除磷、砷	151
4.1.2 浓缩结晶抑制磷、砷析出	168
4.2 硫化除杂过程的分析	173
4.2.1 钨钼硫化反应的热力学分析	173
4.2.2 砷硫化反应的热力学分析	181
4.3 选择性沉淀法除钼	187
4.3.1 除钼新工艺的理论	188
4.3.2 采用铜盐从含钨溶液中除钼	196
4.3.3 不同金属硫化物对钨溶液除钼的影响	201
4.4 宏量钨钼的分离	204
4.4.1 宏量钨钼分离的思路	205
4.4.2 ABO_4 型钨酸盐和钼酸盐的晶体结构	207
4.4.3 二价金属离子沉淀钨钼的行为	213
4.4.4 钨钼沉淀行为的讨论	222
参考文献	223
第5章 钨冶炼过程中的离子交换	230
5.1 概述	230
5.2 钨离子交换的基本原理	231
5.2.1 离子交换吸附机理	232
5.2.2 经典离子交换的工艺过程	233

5.2.3	钨离子交换研究现状	235
5.3	钨离子交换的反应工程	238
5.3.1	重力对离子交换柱中流体的影响	238
5.3.2	不同进料模式下离子交换柱的反应	239
5.4	钨离子交换的反应动力学	249
5.4.1	概述	249
5.4.2	离子交换过程的机理	252
5.4.3	离子交换过程的动力学	253
5.4.4	钨离子交换过程的动力学	255
5.5	钨离子交换过程中的杂质行为	262
5.5.1	氯离子对离子交换的影响	262
5.5.2	OH^- 对离子交换的影响	266
5.6	高浓度钨的离子交换	270
5.7	钨冶炼工艺中离子交换法的模拟	272
5.7.1	离子交换模拟的理论基础	272
5.7.2	离子交换过程的模拟	274
5.7.3	静态离子交换数据的获得及模拟方程	276
5.7.4	模拟计算的验证	276
5.7.5	模型的应用	277
	参考文献	280
	索引	283

第 1 章 绪 论

1.1 钨冶金工业的发展

钨是由瑞典皇家科学院化学家 C. W. Scheele 在 1781 年最早发现的。直至 1847 年 Oxland 取得了有关制造钨酸钠、钨酸和金属钨的专利后,钨才开始被人们所了解。到 1855 年,人们开始制造钨钢。1868 年开始制造高碳-钒-锰-钨钢。19 世纪末,制造出了高速钢。在 1900 年巴黎世界博览会上首次展出了以钨作为合金元素的高速工具钢,它的优异性能引起了世界各国的广泛关注。1904 年开始用钨作灯泡中的钨丝。1909 年钨粉末冶金实验成功,钨是第一个用“粉末冶金方法”制备的金属,从此,金属钨日益被重视,开始进入工业应用的新时期。

20 世纪两次世界大战刺激了钨的生产与消费,使钨矿的开采与钨制品的应用进入了快速发展的时期。和平时期钨的应用已进入了全面发展的阶段。随着科学技术的发展,钨在提高世界工业生产水平上发挥着越来越重要的作用^[1~5]。

1.2 钨及其化合物的应用

由于钨具有最高的熔点、最低的热膨胀系数、优异的高温力学性能、非常高的压缩模量与弹性模量、优异的抗高温蠕变性能、高的电导率与热导率以及非常高的电子发射系数等一系列独特性能,被誉为“工业牙齿”,现已广泛用于冶金、电子工业、化工、机械切削工业、宇航工业和核工业等方面,其中最主要的应用是钢铁的合金剂、以碳化钨为基的硬质合金以及耐磨、耐蚀和高温合金^[6~9]。

(1) 钢铁生产

在钢铁生产中,钨主要是以钨铁形式加入,即首先将钨精矿与铁屑等在电弧炉中还原熔炼得到钨铁,然后在炼钢过程中加入。在某些情况下亦将钨粉加工成钨条,在炼钢过程中以钨条形式加入。近年来,李正邦等研究成功了白钨精矿直接炼钢,即在炼钢过程中加入白钨精矿,以硅铁或碳为还原剂,钨被还原进入钢中。目前可制取含 W 9%左右的高速钢。

钨加入钢中能使钢的晶粒细化,提高其高温硬度、耐磨性和冲击强度。钨钢主要用作高速切削钢和模具钢,在高速切削钢的应用已有一个多世纪的历史。广泛采用的高速钢含有 9%~24%(质量分数,全书同)钨、3.8%~4.6%铬、1%~5%钒、4%~7%钴、0.7%~1.5%碳。高速钢的特点是在高的强化回火温度(700~800℃)下,在空气中能自动淬火和二次硬化,因此,直到 600~650℃它还能保持高的硬度和耐磨性。合金工具钢中的钨钢含有 0.8%~1.2%钨,铬钨硅钢含有 2%~2.7%钨,铬钨钢中含有 2%~9%钨,铬钨锰钢中含有 0.5%~1.6%钨。含钨的钢用于制造各种工具,如钻头、铣刀、拉丝模、阴模和阳模、气动工具等。钨磁钢是含有 5.2%~6.2%钨、0.68%~0.78%碳、0.3%~0.5%铬的永磁体钢。钨钴磁钢是含有 11.5%~14.5%钨、5.5%~6.5%钼、11.5%~12.5%钴的硬磁材料。它们具有高的磁化强度和矫顽磁力。

(2) 硬质合金

硬质合金是钨最主要的应用领域,每年 50%以上的钨用于制造碳化钨基硬质合金。硬质合金有一系列优良性能,主要是高的硬度和耐磨性能,特别是高温硬度,在 600℃的硬度超过高速钢常温的硬度,1000℃时的硬度超过碳钢的常温硬度;高的弹性模量,通常为 $(40\sim70)\times 10^4$ MPa,因而常温下刚性好,无明显的塑性变形;抗压强度高;膨胀系数较小,但导热系数和导电系数则与铁及其合金相近;化学稳定性好,耐酸耐碱,600~800℃下无明显氧化;热稳定性能好。这些性能使之在现代工具材料、耐磨材料、耐高温及耐腐蚀材料中占据重要地位,特别是在切削加工工业中具有极大的优越性。硬质合金工具与合金钢工具相比,主要优点为:

- ① 金属切削速度提高数十倍,大大提高了劳动生产率;
- ② 制成品的尺寸精度高,表面粗糙度低;
- ③ 可加工高速钢本身难以加工的材料,如耐热合金、钛合金、特硬铸铁等。

在硬质合金领域,钨主要是以碳化钨(WC)形态应用的。当前生产 WC

的主要方法是通过金属钨粉进行碳化,因此金属钨粉的质量对硬质合金产品的质量有较大的影响。为制得优质的硬质合金,首先应制得符合一定要求的钨粉。

硬质合金领域对原料钨粉的要求主要是化学纯度、物理性能和工艺性能。物理性能主要包括粒度、粒形、粒度分布和颗粒聚集状态,这些往往因具体应用的不同而有所差别。工艺性能则包括流动性、压制性能和烧结性能。因此在冶金中应采取一定措施以改善钨粉的性能。

(3) 耐磨和热强合金

作为最难熔的金属,钨是许多热强合金的重要组分,如由 3%~15% 钨、25%~35% 铬、45%~65% 钴和 0.5%~2.75% 碳所组成的合金,主要用于强耐磨的零件,例如航空发动机的活门、压模热切刀的工作部件、涡轮机叶轮、挖掘设备、犁头的表面涂层。在航空和火箭技术,以及要求机器零件、发动机和一些仪器的高热强度的其他技术中,钨和其他难熔金属(钼、铌、钽、铍)的合金均用作热强材料。

(4) 钨基合金

制备钨基合金的钨,主要是有一定纯度和粒度,粒形的金属钨粉、钨材,包括金属钨的板、棒、丝材,主要用于电子管、无线电元件、高温炉的加热元件和隔热元件、钨坩埚等。钨基合金包括钨基触头合金和高密度合金。高密度合金分为 W-Ni-Fe 系列和 W-Cu 系列,其特点是密度高,达 16.5~19.0 g/cm³,相当于钢的 2 倍以上;强度高,达 800~1000 MPa;良好的塑性,W-Ni-Fe 系列烧结态延伸率达 10%~15%;良好的抗氧化性能,在空气中 500℃ 以上无明显氧化;良好的机械加工性能,可进行车、铣、刨等加工处理。W-Ni-Cu 用作飞机导航仪中的陀螺转子及平衡配重元件,控制精度非常高。此外,W-Ni-Fe、W-Ni-Cu 高密度合金还广泛用于医疗行业中的屏蔽材料,通信业中的手机的振动元件,在体育、娱乐业中用作高尔夫球球拍的球头部分的配重元件,在电气行业中用作高压触头和电气加热元件等。W-Cu(Mo-Cu)材料具有好的导热性和导电性、小的膨胀系数,可广泛用作电接触材料、微电子封装材料和热沉材料。目前,该类合金材料受到了世界各国的高度重视,已成为材料科学界最为活跃的研究领域之一。W-Cu(10%~40% Cu)和 W-Ag 合金兼有铜和银的良好的导电性、导热性和钨的耐磨性,可成为制造闸刀开关、断路器、点焊电极等的工作部件的触头材料。

(5) 电真空照明材料

钨以钨丝、钨带和各种锻造元件用于电子管生产、无线电电子学和 X

射线技术中。钨是白炽灯丝和螺旋丝的最好材料。高的工作温度(2200~2500℃)保证了高的发光效率,而小的蒸发速度保证了丝的长寿命。钨丝用于制造电子振荡管的直热阴极和栅极、高压整流器的阴极和各种电子仪器中旁热阴极加热器。钨用于做 X 光管和气体放电管的对阴极和阴极,以及无线电设备的触头和原子氢焊枪电极。钨丝和钨棒可用作高温炉(达 3000℃)的加热器,在氢气气氛、惰性气氛或真空中工作。

(6) 钨的其他材料

钨的偏钨酸铵和杂多酸主要用作石油化工及有机合成中的催化剂。钨酸钠用于生产某些类型的油漆和颜料,在纺织工业中用于布匹加重并与硫酸铵和磷酸铵混合来制造耐火布和防水布,还用于金属钨、钨酸及钨酸盐的制造以及染料、颜料、油墨、电镀等生产过程。钨酸在纺织工业中是媒染剂与染料,在化学工业中用作制取高辛烷值汽油的催化剂。二硫化钨在有机合成如合成汽油的制取中用作固体的润滑剂和催化剂。

基于上述钨及其化合物的优异性能,其在国防工业中占有重要地位。枪、炮、坦克和其他武器装备中与火药接触的耐压、耐热等部件,都是用钨钢制作的;航空喷气发动机的燃烧室、燃料喷嘴、涡轮导流叶片、涡轮转子叶片等都是钨合金制成的;火箭、导弹、卫星的蒙皮材料是用含钨耐高温合金制成的;用高密度钨合金制成穿甲弹头,能提高炮弹性能;陀螺仪是飞机、舰艇、火箭的导航和控制系统的核心,用高密度钨合金制成的陀螺仪的惯性元件,能提高仪器的稳定性和控制精度;飞机的副翼、转向舵和水平尾翼等都需要配重来保持平衡,用于配重的高密度钨合金达几百千克,因此钨合金材料对现代航天、航空和航海事业的发展都有着十分重要的意义。

除上述各种钨及其无机材料的应用外,钨有机聚合物的应用开发给钨的应用开辟了更为广阔的天地,如钨聚合物可以代替铅用于制造武器弹药,可减少对环境的破坏;它与塑胶的聚合物无毒,柔软度与铅一样,密度比铅、铋高。

综上所述,钨由于具有特有的优良性质,因而成为重要的战略物资。

1.3 钨矿类型及其资源现状

1.3.1 钨矿物类型

钨在地壳中含量较少,在地壳中的丰度约为 $1 \times 10^{-4} \%$ 。到目前为止已发现的钨矿物有 20 种左右,其主要特性列于表 1-1^[10]中,其中具有工业

应用价值的仅有黑钨矿和白钨矿^[11]。

黑钨矿主要包括三种：钨锰矿(MnWO_4)、钨铁矿(FeWO_4)和钨锰铁矿($(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$)。通常钨锰矿中含少量铁，钨铁矿中含少量锰。当矿物中 $w(\text{FeWO}_4) : w(\text{MnWO}_4) \leq 20 : 80$ 时为钨锰矿，二者比值 $\geq 80 : 20$ 的为钨铁矿，而钨锰铁矿则是钨锰矿和钨铁矿比例在 $20\% \sim 80\%$ 之间的混合物。在高温下，这三种矿物形成了钨酸铁和钨酸锰的连续固溶体系列。钨锰矿和钨铁矿可能共生于一个矿床中，因为许多钨矿床的形成温度低于可混溶性极限。此外，黑钨矿中常含有钽、铌 $[(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_5]$ 含量达 $1.5\% \sim 2\%$ 、铈等有色金属元素。

白钨矿是钙钨酸盐，分子式为 CaWO_4 ，结晶呈正方晶系，钼常取代白钨矿中的钨，形成类质同象的钼酸钙(CaMoO_4)。白钨矿还常与石榴石、辉石、石英、辉钼矿、辉铋矿和黄铁矿等伴生。

其他没有工业价值的钨矿物是钨铅矿(PbWO_4)、钨铋矿(Bi_2WO_3)、钨钼铅矿 $[\text{Pb}(\text{MoW})\text{O}_4]$ 、钨锌矿(ZnWO_4)、铜钨矿(CuWO_4)、铜钨华($\text{Cu}_2(\text{WO}_4)(\text{OH})_2$)、高铁钨华($\text{Ca}_2\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_7 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)和辉钨矿(WS_2)。

表 1-1 主要钨矿物的性质

名称	化 学 组 成	密度 (kg/cm^3)	硬 度	颜 色	WO_3 含量/ $\%$
黑钨矿	$(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$	7~7.5	4.5~5.5	黑, 赤褐	69~78
白钨矿	CaWO_4	5.9~6.1	4.5~5	白, 褐, 绿	71~80
钨铅矿	PbWO_4	8	3	绿, 褐, 灰黄	5~10
钼钨铅矿	PbWO_4		2.5	褐, 黄	49
硫钨矿	WS_2	7.4	2.5	暗灰	
钨华	$\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	5.5	2.5	黄, 黄绿	71~86
钼钨钙矿	$\text{Ca}(\text{Mo}, \text{W})\text{O}_4$	4.4	3.5	黄	40
高铁钨华	$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{WO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$			黄	43~46
铜白钨矿	CaCuWO_4		4.5	绿	76~80

1.3.2 世界钨资源现状

世界的钨矿主要分布在 40 多个国家和地区^[12]，分布情况见图 1-1^[15]。从图 1-1 来看，大致可分为两个主要成矿带。最主要的一个是沿太平洋东西两岸地区或岛屿上，形成一个断续相连、不对称的半圆弧形，南起新西兰