



国家出版基金项目
NATIONAL PUBLICATION FOUNDATION

有色金属 理论与应用
SERIES OF THEORETICAL AND APPLIED RESEARCH ON
NONFERROUS METALS

钨冶金学

TUNGSTEN METALLURGY

李洪桂 羊建高 李 昆 等编著
Li Honggui Yang Jiango Li Kun



中南大学出版社
www.csupress.com.cn



中国有色集团



国家出版基金项目
NATIONAL PUBLICATION FOUNDATION

有色金属理论与技术前沿丛书

钨冶金学

TUNGSTEN METALLURGY

李洪桂 羊建高 李 昆 等编著

Li Honggui Yang Jiango Li Kun



中南大学出版社
www.csupress.com.cn



中国有色集团

图书在版编目(CIP)数据

钨冶金学/李洪桂,羊建高,李昆等编著. —长沙:中南大学出版社, 2010.12

ISBN 978-7-5487-0175-0

I. 钨... II. ①李... ②羊... ③李... III. 钨—有色金属冶金
IV. TF841.1

中国版本图书馆CIP数据核字(2010)第261999号

钨冶金学

李洪桂 羊建高 李 昆 等编著

-
- 责任编辑 史海燕
责任印制 文桂武
出版发行 中南大学出版社
社址:长沙市麓山南路 邮编:410083
发行科电话:0731-88876770 传真:0731-88710482
印 装 长沙瑞和印务有限公司
-
- 开 本 720×1000 B5 印张 23.5 字数 454千字
版 次 2010年12月第1版 2010年12月第1次印刷
书 号 ISBN 978-7-5487-0175-0
定 价 95.00元
-

图书出现印装问题,请与经销商调换

内容简介

Introduction

本书全面介绍了钨提取冶金及用提取冶金的方法制备钨特种材料和钨基合金前躯体的原理及工艺，系统搜集了近年来国内外本领域在基础理论研究和新技术研发方面的文献资料，以及某些生产实践资料，进行去粗取精、归纳提升，力争全面反映本学科的现状和发展动向。书中也适当介绍了作者本人的观点，供讨论。

本书可作为从事钨冶金的科学技术人员参考书，亦可作为本专业本科生、研究生的教学参考书。

作者简介

About the Author

李洪桂，中南大学教授，博士生导师，1956年毕业于中南矿冶学院(今中南大学)有色冶金专业。

长期从事稀有金属冶金教学和科研工作，取得一定成绩，其两项发明专利先后于1993年和2001年获国家技术发明二等奖，2000年获湖南省科技进步一等奖(均排名第一)，并均由国家科委列入“国家科技成果重点推广项目”。此外获省部级科技进步二等奖3项，省部级科技进步三等奖2项。作为第一发明人获发明专利6项。主编并公开出版教材及专著7种，其中高等学校教材《稀有金属冶金学》于1996年获中国有色金属总公司(省部级)优秀教材一等奖。1992年开始享受政府津贴。1995年由国家教委、国家人事部评为全国优秀教师，湖南省教委、湖南省人事厅记一等功。2004年由中共湖南省委、湖南省人民政府授予“湖南光召科技奖”。

学术委员会

Academic Committee

国家出版基金项目
有色金属理论与技术前沿丛书

主任

王淀佐 中国科学院院士 中国工程院院士

委员 (按姓氏笔画排序)

于润沧	中国工程院院士	古德生	中国工程院院士
左铁镛	中国工程院院士	刘业翔	中国工程院院士
刘宝琛	中国工程院院士	孙传尧	中国工程院院士
李东英	中国工程院院士	邱定蕃	中国工程院院士
何季麟	中国工程院院士	何继善	中国工程院院士
余永富	中国工程院院士	汪旭光	中国工程院院士
张文海	中国工程院院士	张国成	中国工程院院士
张懿	中国工程院院士	陈景	中国工程院院士
金展鹏	中国科学院院士	周克崧	中国工程院院士
周廉	中国工程院院士	钟掘	中国工程院院士
黄伯云	中国工程院院士	黄培云	中国工程院院士
屠海令	中国工程院院士	曾苏民	中国工程院院士
戴永年	中国工程院院士		

编辑出版委员会

Editorial and Publishing Committee

国家出版基金项目
有色金属理论与技术前沿丛书

主任

罗 涛(教授级高工 中国有色矿业集团有限公司总经理)

副主任

邱冠周(教授 国家“973”项目首席科学家)

田红旗(教授 中南大学副校长)

尹飞舟(编审 湖南省新闻出版局副局长)

张 麟(教授级高工 大冶有色金属集团控股有限公司董事长)

执行副主任

王海东(教授 中南大学出版社社长)

委员

苏仁进 文援朝 李昌佳 彭超群 陈灿华

胡业民 刘 辉 谭 平 张 曦 周 颖

汪宜晔 易建国 李海亮

总序

Preface

当今有色金属已成为决定一个国家经济、科学技术、国防建设等发展的重要物质基础，是提升国家综合实力和保障国家安全的关键性战略资源。作为有色金属生产第一大国，我国在有色金属研究领域，特别是在复杂低品位有色金属资源的开发与利用上取得了长足进展。

我国有色金属工业近 30 年来发展迅速，产量连年来居世界首位，有色金属科技在国民经济建设和现代化国防建设中发挥着越来越重要的作用。与此同时，有色金属资源短缺与国民经济发展需求之间的矛盾也日益突出，对国外资源的依赖程度逐年增加，严重影响我国国民经济的健康发展。

随着经济的发展，已探明的优质矿产资源接近枯竭，不仅使我国面临有色金属材料总量供应严重短缺的危机，而且因为“难探、难采、难选、难冶”的复杂低品位矿石资源或二次资源逐步成为主体原料后，对传统的地质、采矿、选矿、冶金、材料、加工、环境等科学技术提出了巨大挑战。资源的低质化将会使我国有色金属工业及相关产业面临生存竞争的危机。我国有色金属工业的发展迫切需要适应我国资源特点的新理论、新技术。系统完整、水平领先和相互融合有色金属科技图书的出版，对于提高我国有色金属工业的自主创新能力，促进高效、低耗、无污染、综合利用有色金属资源的新理论与新技术的应用，确保我国有色金属产业的可持续发展，具有重大的推动作用。

作为国家出版基金资助的国家重大出版项目，《有色金属理论与技术前沿丛书》计划出版 100 种图书，涵盖材料、冶金、矿业、地学和机电等学科。丛书的作者荟萃了有色金属研究领域的院士、国家重大科研计划项目的首席科学家、长江学者特聘教授、国家杰出青年科学基金获得者、全国优秀博士论文奖获得者、国家重大人才计划入选者、有色金属大型研究院所及骨干企

业的顶尖专家。

国家出版基金由国家设立，用于鼓励和支持优秀公益性出版项目，代表我国学术出版的最高水平。《有色金属理论与技术前沿丛书》瞄准有色金属研究发展前沿，把握国内外有色金属学科的最新动态，全面、及时、准确地反映有色金属科学与工程方面的新理论、新技术和新应用，发掘与采集极富价值的研究成果，具有很高的学术价值。

中南大学出版社长期倾力服务有色金属的图书出版，在《有色金属理论与技术前沿丛书》的策划与出版过程中做了大量极富成效的工作，大力推动了我国有色金属行业优秀科技著作的出版，对高等院校、科研院所及大中型企业的有色金属学科人才培养具有直接而重大的促进作用。

王淀佐

2010年12月

前言

Foreword

近百年来,随着国防及国民经济对战略金属钨在质量和产量上需求的提高,钨冶金技术亦得到长足的进步,并由初期的一种单纯技艺发展成为一门科学。为适应这种发展的需要,国内外先后出版了多种有关的著作,这些著作总结了一定历史时期内钨冶金在基础理论研究和技术研发中的成果,为相关人员的工作提供了重要的参考资料。但上述著作的不足之处是涉及的专业面太广,从钨的地质、矿产到各种钨制品的加工,从钨及其化合物的性质到应用,因而由于篇幅的限制,不可能对有关问题进行全面深入的介绍。

鉴于上述情况,本书将专业面限于钨的提取冶金领域(含用提取冶金的原理和方法制取特种钨制品及钨基合金的前驱体),对钨的资源、钨化合物的性质等内容仅结合提取冶金过程的需要进行介绍。在内容的取舍方面,重点介绍近20年来本领域中基础理论研究和技术研发的新成果,力争在较全面地收集近代有关文献资料和某些生产实践资料的基础上进行去粗取精、归纳提升,对前人已作全面介绍的内容则在不破坏其系统性的原则下尽量简化或删除。此外适当介绍作者个人的观点供讨论。

本书可供从事钨冶金的科学技术人员参考,亦可作为本专业本科生、研究生的教学参考书。

参加本书编写的有中南大学教授李洪桂(编写第1、2、3章)、江西理工大学教授羊建高(编写第4章、第6章第2节)、中南大学副教授李昆(编写第5章、第6章第1、3节)、中南大学教授赵中伟(收集第3章部分资料,提供有关素材)、株洲硬质合金

集团有限公司高级工程师李鹏(收集第5章、第6章部分资料,提供有关素材)、中南大学副教授霍广生(收集第2章部分资料,提供有关素材)、中南大学副教授陈爱良(收集第1章部分资料,提供有关素材),最后由李洪桂统一修改定稿。

在本书编写过程中,中南大学冶金科学与工程学院领导给予了热情的关怀和支持,刘晶、肖露萍、杨安享、吴俊池等同志在收集资料等方面进行了大量工作,特表示衷心感谢。

由于本人水平有限,书中错误在所难免,敬请广大读者批评指正。

第1章 概 论	1
1.1 钨冶金的发展简史	1
1.2 钨及其化合物的性质	6
1.2.1 金属钨的性质	6
1.2.2 钨化合物的性质	8
1.3 钨及其化合物的用途	36
1.4 钨冶金的资源	39
1.4.1 钨的一次资源(矿物资源)	39
1.4.2 钨的二次资源	46
1.5 钨冶金的流程综述	47
1.5.1 钨冶金的传统流程	47
1.5.2 钨冶金的现代流程	49
参考文献	51
第2章 钨矿物原料的分解及二次资源回收	53
2.1 氢氧化钠分解法及氢氧化钠-磷酸盐分解法	53
2.1.1 氢氧化钠分解的理论基础	54
2.1.2 氢氧化钠分解的工业实践	72
2.1.3 氢氧化钠-磷酸盐分解法	77
2.2 苏打压煮法	80
2.2.1 苏打压煮的理论基础	81
2.2.2 苏打压煮的工业实践	95
2.3 白钨矿的其他湿法分解方法	103
2.3.1 基于生成稳定钙盐的分解方法	103
2.3.2 基于生成钙的稳定配位化合物或钨杂多酸的方法	107
2.3.3 盐酸分解法简介	110

2.4 钨矿物原料的火法分解及直接制取碳化钨	112
2.4.1 钨矿物原料的火法分解	112
2.4.2 由钨精矿直接制取碳化钨	116
2.5 钨二次资源的回收	118
2.5.1 锌熔法	120
2.5.2 高温处理-细磨法	121
2.5.3 冷流法	122
2.5.4 选择性酸溶法	123
2.5.5 电溶法	126
2.5.6 空气(或氧气)氧化法	132
2.5.7 硝石氧化法	134
参考文献	135
第3章 纯钨化合物的制取	142
3.1 概述	142
3.2 传统化学法	146
3.2.1 化学沉淀法除磷、砷、硅、氟	148
3.2.2 沉淀合成白钨	153
3.2.3 合成白钨的酸分解	155
3.2.4 从钨酸钠溶液直接酸沉制取钨酸	155
3.3 离子交换法	156
3.3.1 离子交换法在钨冶金中的应用概况	156
3.3.2 离子交换在钨冶金中应用的理论基础	156
3.3.3 变参数离子交换法的原理及在钨冶金中的应用	174
3.3.4 强碱性阴离子交换法净化 Na_2WO_4 溶液并转型	178
3.3.5 高纯 $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ 溶液的制备	187
3.3.6 离子交换法转型	190
3.4 有机溶剂萃取法	192
3.4.1 季铵盐萃取法(碱性萃取法)净化 Na_2WO_4 溶液并转型	193
3.4.2 叔胺萃取法将钨酸钠溶液转型	200
3.5 吸附法	203
3.5.1 高价金属水合氧化物吸附法	203
3.5.2 活性炭吸附法	210
3.6 钨钼分离	211

3.6.1	钨钼分离方法概述	212
3.6.2	基于亲疏性质差异的钨、钼分离工艺	214
3.7	仲钨酸铵的制取	228
3.7.1	由钨酸铵溶液制取仲钨酸铵的方法简介	229
3.7.2	仲钨酸铵结晶过程的基本原理	230
3.7.3	仲钨酸铵蒸发结晶的工业实践	238
3.7.4	不合格仲钨酸铵的回收	242
3.8	偏钨酸铵的制取	243
	参考文献	245
第4章	金属钨粉的制取	251
4.1	概述	251
4.1.1	金属钨粉制取的主要方法	251
4.1.2	金属钨粉的性能	252
4.2	钨氧化物的制取	256
4.2.1	基本原理	256
4.2.2	工业实践	265
4.3	钨氧化物的氢还原	267
4.3.1	基本原理	267
4.3.2	工业实践	277
	参考文献	285
第5章	致密及高纯钨的制备	287
5.1	概述	287
5.2	粉末冶金法	288
5.2.1	基本原理	288
5.2.2	烧结及熔铸过程净化提纯的原理	298
5.2.3	工业实践	299
5.3	真空熔炼	309
5.3.1	电子束熔炼	309
5.3.2	真空自耗电极电弧熔炼	312
5.3.3	等离子束熔炼	313
5.3.4	悬浮区域熔炼法制取高纯钨及钨单晶	314
	参考文献	316

第6章 化学法制备特种钨制品及钨合金前驱体	317
6.1 概述	317
6.2 高温化学法	317
6.2.1 化学气相沉积法	317
6.2.2 钨氧化物碳还原法制取金属钨和碳化钨	326
6.2.3 熔盐电解法	333
6.3 湿化学法	335
6.3.1 湿化学法制备前驱体粉末的理论基础	335
6.3.2 喷雾干燥法	338
6.3.3 冷冻干燥法	342
6.3.4 溶胶-凝胶法(Sol-gel法)	343
6.3.5 湿化学法制备原子级混合钨基合金复合粉前驱体	349
参考文献	356

第1章 概 论

1.1 钨冶金的发展简史^[1]

钨是1781年由瑞典化学家舍勒(C. W. Scheele)发现的。到20世纪初期,由于其一系列应用的开发,如1900年在巴黎世界博览会首次展出以钨作为合金元素的高速钢以及采用钨丝制作的灯泡;1927—1928年研制成碳化钨基烧结硬质合金等,钨冶金工业开始得以产生和发展。

近百年来钨冶金的发展主要表现在技术的进步和产品产量的提高两个方面。

1. 钨冶金技术的进步

为了适应用户对钨制品日益提高的质量要求,降低成本,减少对环境的污染,钨冶金技术得到了长足的进步,新的先进技术全面取代了传统的技术。主要体现在如下方面。

在钨矿物原料分解方面,早期产业化的苏打压煮法发展成为不仅能高效处理白钨精矿、低品位白钨中矿,同时能处理黑白钨混合矿;在理论研究得到突破的基础上,NaOH分解法由只能处理低钙黑钨精矿发展成为能处理包括白钨精矿、难选钨中矿在内的各种钨矿物原料的通用技术。上述两种方法的发展,逐步淘汰了NaOH熔合法、苏打烧结法、盐酸分解法等效率低、环境污染严重的传统方法。同时也降低了对选矿的要求,大幅度提高了资源利用率。此外NaOH-Na₃PO₄分解法、NaF分解法亦在工业上得到应用,且在特定的条件下显示出一定的优越性。

在纯钨化合物制取方面,粗Na₂WO₄溶液的强碱性阴离子交换法净化并转型工艺以其流程短、成本低、产品质量高等特点在很大范围内取代了经典的镁盐净化-传统化学法转型工艺。与之相对应的季铵盐萃取法净化并转型由实验室研发开始走向产业化,呈现了可喜的前景。选择性沉淀法从钨酸盐溶液中除钼、砷、锡、锑等高效净化除杂技术的研发成功并广为应用,大幅度提高了钨制品的纯度和钨冶金过程对原料的适应能力。

在金属钨粉制取方面,在20世纪70年代,先进的蓝钨氢还原法取代了黄钨氢还原法,到20世纪末,紫钨氢还原法又进一步取代了蓝钨氢还原法,使产出钨粉的物理性能控制(如形貌、粒度及粒度分布等)达到更为先进的水平,进一步全面地提高了钨粉的质量。

与此同时,多种处理钨冶金二次资源(主要是废旧硬质合金)技术的研发成功,

使钨二次资源的利用不论是在技术水平上还是回收利用率上都得到大幅度提高。

上述技术进步使钨冶金的水平全面提高,主要表现在:

(1)产品质量提高。近30年来,钨冶金产品在化学纯度及物理性能方面都有大幅度的提高,以我国钨湿法冶金产品为例,20世纪80年代初期按传统法生产的钨酸与当前产出的APT中主要杂质的含量要求对比如表1-1所示(均以 WO_3 含量为100%折算)。

表1-1 我国20世纪80年代初期产出的钨酸与当前产出的APT中主要杂质含量要求对比

产 品	杂质含量(对 WO_3 而言),不大于/%					
	Ca	Mo	P	As	S	倍半氧化物 (主要为 Al_2O_3)
钨酸(一级,即最高级)	0.01	0.02	0.1	0.02	0.02	0.01
APT(GB 10116—88-0级)	0.001	0.002	0.0007	0.001	0.0007	Al: 0.0005

从表1-1可知,我国当前钨湿法冶金产品中主要杂质的含量要求已降到20世纪80年代初期的1/10以下,而且实际上绝大部分钨冶金企业产出的APT质量都优于上述GB 10116—88-0级标准。

除产品的纯度提高外,其物理性能(如粒度、粒形等)亦大幅度改善,不仅能满足传统用户日益提高的质量要求,亦能满足新兴高科技领域的要求。

(2)各项指标都得到明显改善。以回收率为例,20世纪80年代中期,处理标准黑钨精矿时,APT的回收率小于94%。而目前即使处理品位为50%~60% WO_3 的黑钨、白钨混合矿,其回收率已可达97%左右。

(3)废弃物的排放量大幅度减少,完全淘汰了“三废”严重的盐酸分解法、传统的化学转型法,基本上淘汰了苏打烧结法。

2. 钨冶金产品产量的提高

为适应国民经济各部门及军工对钨冶金产品的需求,钨冶金产品的产量迅速提高。这里我们采用钨精矿的产量(大体上相当于钨冶金原料的消耗量,因此从一个侧面反映了钨冶金的产量)数据和某些具体钨产品的产量数据来评价钨冶金产品产量的增长情况及其中我国的贡献。

各个不同历史时期世界钨精矿产量的增长情况如表1-2所示。从表1-2可知,历史上钨产量的提高是与战争联系在一起。在第一次世界大战的1915—1918年、第二次世界大战的1939—1945年以及朝鲜战争的1950—1953年,钨精矿的平均产量均大幅度增加,达到一个峰值。在相对和平的时期,则随着世界经济的发展,钨冶金产品的产量亦逐步提高。

20世纪以来,钨精矿的产量(按金属钨计)如表1-3所示。据某外贸公司的不完全统计,2004—2008年世界主要地区和企业仲钨酸铵、三氧化钨、钨粉、碳