

十种常用有色金属

钨 与 钼

《冶金常识》编写组 编

冶金工业出版社

前 言

在党的“九大”团结、胜利路线指引下，我国社会主义革命和社会主义建设的新高潮正在蓬勃兴起。冶金工业战线出现了新的局面，形势很好。

工业战线技术革新的群众运动，在各地迅速发展，广大工农兵群众为了在“抓革命，促生产”中作出更大的贡献，迫切需要掌握科学技术知识，对科技普及读物提出了多方面的和更高的要求。为了适应冶金工业发展的需要，我们组织编写了《十种常用有色金属》，供各级有关领导、生产工人和管理人员参考。

本书内容包括十种金属：铝、铜、镍、铅、锌、锡、锑、汞、钨与钼。主要介绍各种金属的生产发展概况，采矿与选矿概况，各金属的性能、用途、生产方法、生产的主要设备和主要技术经济指标等。全书分成七个分册：《有色金属的采矿与选矿》；《铝》；《铜与镍》；《钨与钼》；《铅与锌》；《锡、锑、汞》；《有色金属合金与压力加工》。

参加本书编写和协助的单位有：中南矿冶学院、长沙有色冶金设计院、北京有色冶金设计院和冶金工业部情报标准研究所等。

此分册是该书的《钨与钼》部分。

由于我们学习马列主义、毛泽东思想不够，水平有限，书中可能会有不少缺点错误，恳切希望广大读者批评指正。

《冶金常识》编写组

一九七二年二月

目 录

钨的生产	1
一 钨的性质、用途和消费情况	1
二 钨矿资源和生产情况	5
三 钨的生产方法	8
(一) 三氧化钨的生产	8
(二) 金属钨粉的生产	23
(三) 致密钨的生产	28
四 钨冶金过程的主要技术经济指标	32
五 国外钨冶金工艺及应用动向	33
钼的生产	35
一 钼的性质、用途和消费情况	36
二 钼矿资源和生产情况	40
三 钼的生产方法	42
(一) 辉钼精矿的氧化焙烧	43
(二) 纯三氧化钼的生产	48
(三) 金属钼粉的生产	51
(四) 致密钼的生产	52
四 钼冶金过程主要技术经济指标	57
五 国外钼冶金工艺及应用动向	58

钨 的 生 产

钨是常用的稀有金属，其外形似钢，钨粉呈暗灰色。

我国早在十世纪就发现了钨矿，当时称为“重石”。1783年人们从“重石”中用木炭还原获得了钨的颗粒，取名为钨。当时对钨的性能还没有什么认识。直到十九世纪五十年代，才发现钨对钢的性能有显著的影响。半个世纪以后，1900年在巴黎第一次世界博览会上，展出了用钨钢制的工具和车刀，引起了世界各国的注意。随着科学技术的发展，钨冶金工业便逐步地发展起来。

一 钨的性质、用途和消费情况

钨冶金工业之所以能迅速发展，正是因为它在今天的各个技术领域里有着广泛的用途，而钨的可贵性能则是使钨获得广泛应用的重要因素。

（一）钨的性质和用途

在钨的性质中，值得特别指出的是它的可贵的高温性能以及它的高硬度。

熔点 金属钨的熔点是 3400°C 左右，比其它元素（除碳外）都高。图1是钨与铁熔点的比较。

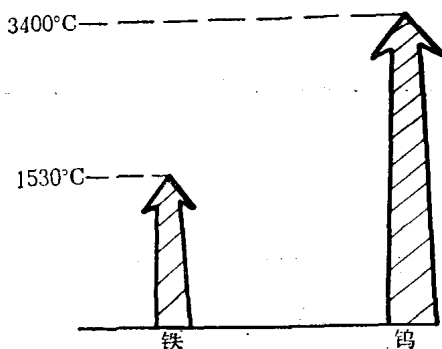


图 1 钨与铁熔点比较

高温强度 钨具有较好的高温强度，即在高温下仍能保持很高的强度，同时有较好的耐蚀性能。例如，在现代的火箭技术中，火箭喷出的火焰温度高达 2700°C ，因而火箭的喷嘴不仅要求能耐高温，而且要具有很好的高温强度和对燃料的耐蚀性。用钨制造的喷嘴，能满足这些要求。

硬度 钨的硬度比其它金属都高。尤其是钨的碳化物所具有的难熔性和高硬度的特点，为硬质合金的制造奠定了基础。

此外，钨还具有较好的导电性，以及在常温下对周围介质（如酸、硷等）的腐蚀有较强的抵抗能力。

由于钨的性质具有这些突出的优点，它已广泛地用于国民经济各部门，不论是上天的宇宙飞船，还是入地的钻探机，钨都起着很重要的作用。现把钨的主要用途归并为以下几类：

钨钢 在钢中加入钨，可提高钢的高温强度，因此钨在

高速钢及其他一些钢种中，都是不可缺少的元素。例如由普通碳素钢制造的车刀，其切削速度每分钟只有几米，而用含钨约 8~20% 的高速钢制造的车刀，其切削速度可以提高至每分钟几十米。

含 1~3% 钨的钢可用于制造炮筒、枪筒等。此外，钨还是磁钢的主要成分。磁钢有很高的磁性，是通讯器材中良好的磁体材料。

硬质合金 利用钨的难熔化合物碳化钨所具有的高硬度、高耐磨性而制造的硬质合金，已广泛地应用在机器制造、采矿、地质钻探以及制造模具和耐磨零件等方面。与其它合金钢工具比较，硬质合金刀具其寿命可以提高 5~80 倍，量具可提高 20~150 倍，模具可提高 20~200 倍。由于工具寿命的大幅度提高，大大地减少了工具的消耗量，从而降低了产品成本。

此外，一种以碳化钨（或碳化钛）为基体的新型耐磨材料——钢结硬质合金，已引起国内外普遍重视。这种材料兼有硬质合金的高硬度、高耐磨性和钢的可加工性，可热处理性，是较理想的模具材料，其使用寿命比工具钢模具要高出几十倍。

电子工业和电气部门 金属钨用于电子管和 X 射线管的各种构件。钨丝除用于制造灯泡外，还用作高温电炉的发热元件，在保护气氛下，工作温度可达 3000°C 左右。这种钨丝炉是科研和尖端材料生产的重要设备。钨银合金和钨铜合金是优良的电接触点材料。

尖端技术部门 近年来，在发展空间技术中，钨以其良好的耐高温性能起着重要作用。例如，钨铍合金由于在高温

下经长时间加热，仍具有高温强度和室温延性，引起人们的注意。在火箭发动机上，用渗银钨制造的喷嘴，能在3300°C的高温下长期使用。钨及其合金还是宇宙飞船、人造卫星等的结构元件材料。

钨化合物的应用 钨酸钠和钨青铜作为优质颜料，用于印刷及橡胶等部门。钨酸钠还用于纺织工业，制造防火、防水织物和作为加重剂、媒染剂等。钨酸、钨酸钠、二硫化钨等在化工部门作催化剂、接触剂等。

(二) 钨的消费情况

随着工业和科学技术的飞速发展，钨在各个技术领域中得到了越来越广泛的应用。近年来，世界各国钨的消费量有所增长。表1列出了一些国家1968年钨精矿消费量。

国外一些国家1968年钨精矿消费量

表 1

(以含钨量计)(单位: 吨)

国 名	钨精矿消费量	国 名	钨精矿消费量
苏 联	6250	奥 地 利	1705
美 国	5409	阿 根 廷	89
加 拿 大	209	英 国	2500
葡 萄 牙	173	西 德	2273
澳 大 利 亚	50	法 国	1227
日 本	1818	瑞 典	773
波 兰	1455	荷 兰	182

表2列出了美国1969~1970年钨精矿的消费分配情况。

从表2中可以看出，美国钨主要用于制造硬质合金，其次用于合金钢、高温合金以及电器工业方面。

美国钨精矿消费分配情况
(以含钨量计)

表 2

消 费 情 况 \ 时 間 (年)	1969	1970
总 消 費 (吨)	5,000	6,810
用 途 (%) :		
碳 化 钨	54	50
合 金 鋼	18	11
高温合金及粉末冶金	5	14
灯 絲, 电 器	18	15
其 它	5	10

二 钨矿资源和生产情况

钨在地壳中的平均含量为十万分之七。钨矿有原生矿床和砂矿矿床。它的特点是结成集合体并含有复杂的矿物成分。单一的钨矿石是很少的。钨矿物常和锡石、辉钼矿、黄铁矿、黄铜矿、毒砂、辉铋矿、闪锌矿、方铅矿以及其它矿物共生。在自然界中已发现有15种不同的钨矿物。但工业价值最大的是黑钨矿和白钨矿二种。

黑钨矿实际上是由钨酸铁和钨酸锰二种成分所组成。矿石呈黑色、褐色或红褐色；比重为7.1~7.9；硬度（莫氏）5~5.5；具弱磁性。

白钨矿几乎是由纯的钨酸钙所组成，呈白色、黄色、灰色或褐色；比重5.9~6.1；硬度（莫氏）4.5~5；无磁性。

一般，开采出的钨原矿品位都很低，最富的钨矿含三氧化钨量也只有2~3%。为了提高矿石的品位，必须将原矿进

行多次精选。

我国钨矿资源极为丰富，分布在中南、华北和西北等地区，主要集中在湘、粤、赣三省，其中又以南岭山脉为主。

世界钨矿资源主要集中于亚洲和太平洋沿岸国家。即我国、缅甸、朝鲜、玻利维亚、美国、澳大利亚、加拿大等。国外一些国家钨矿储量列于表3中。

国外一些国家钨矿储量情况

表 3

国 家	金 属 储 量 (吨)	品 位 ($WO_3\%$)	主要类型	备 注
美 国	61,725	0.3~1.0	白钨矿	据1966年《矿产资源》
澳 大 利 亚	17,237~18,144	0.5	白钨矿	
玻 利 维 亚	37,649	2.0	黑钨矿	
加 拿 大	13,608	1.5~5.0	白钨矿	
葡 萄 牙	13,381	0.4~1.2	黑钨矿	据1966年《矿产资源》
其他资本主义国家	75,538			据1966年《矿产资源》

主要资料来源：1969年3月美国《工程与采矿杂志》。

世界钨矿生产自二十世纪初才逐渐发展起来。在1914年以前，世界钨精矿的产量每年仅数千吨。当时主要生产国家是：澳大利亚、美国、葡萄牙、缅甸、阿根廷等。1914年我国生产少量钨精矿，但至1918年产量即达10500吨，占当年世界产量32,000吨的33%以上，从此我国钨精矿产量常居世界第一位。世界上产钨国家虽然相当多，但产量主要集中在我国、缅甸、朝鲜、玻利维亚、美国、葡萄牙、澳大利亚等国。英国、法国、日本等国钨精矿产量都很少。英国消费的钨精矿几乎全部依靠进口，主要来自葡萄牙、缅甸、澳大利亚

等；西德也是依靠进口来满足对钨精矿的消费，进口主要来自玻利维亚、葡萄牙、法国等；法国国内生产一些钨精矿，同时进口而又出口一些钨精矿，其进口来自南朝鲜、缅甸、澳大利亚、泰国等。美国虽生产一定数量的钨精矿，但不能满足其本国需要，其原料一部分靠掠夺进口。日本钨资源更为缺乏，绝大部分依靠掠夺进口。

表4列出了国外一些国家1965~1970年钨精矿产量。

国外一些国家钨精矿产量 表 4
(按60% WO₃计)(单位：吨)

时 間 (年) 国 家	1965	1966	1967	1968	1969	1970
澳 大 利 亚	948	1,053	963	1,148	1,203	1,473
玻 利 維 亚	867	1,252	1,585	1,815	1,838	2,025
葡 萄 牙	782	951	1,096	1,296	1,362	1,308
西 班 牙	22	48	75	111	190	
扎 伊 尔	102	90	53	39	65	
緬 甸	159	109	153	139	113	
泰 国	263	268	434	449	652	
美 国	3,432	3,847	3,921	4,621	4,304	4,702
苏 联	5,715	5,897	6,169	6,169	6,492	
加 拿 大				1,296	1,589	

国际市场上，钨精矿的价格列于表5中。

钨 精 矿 价 格 表 5

时 間 (年) 单 位	1966	1967	1968	1969
英磅/吨	24.49	29.3	31.3	34.2
美元/吨	41.0	48.3	45.2	49.2

三 钨的生产方法

钨冶金过程的主要任务，是以钨精矿为基本原料，通过各种方法，生产出纯钨粉、钨条、钨丝和钨锭来，而其中又以前两者为主要任务。从上面介绍的已经知道，钨精矿是复杂的原料，而对钨产品要求则是相当纯的。这就要不断地除去各种杂质，而达到最终得到纯钨的目的。

那么，钨冶炼能不能象炼铁、炼铅那样，把钨精矿直接冶炼成金属锭，而使绝大部分杂质分离除去呢？回答是，现代钨冶金工业技术水平还达不到这样要求（即使技术上能达到要求，也是很很不经济的），因为钨熔点高，在高温下又容易和别的物质化合，不能一步就得到纯钨锭。因此，钨冶金的特点之一，就是其冶金过程的多阶段性。

现代工业生产上，一般都是第一阶段生产纯钨化合物，主要是生产三氧化钨（化学符号为 WO_3 ）；第二阶段是用三氧化钨（或其它钨化合物），通过还原反应生产钨粉；第三阶段是用钨粉生产钨条、钨丝、钨锭等。本书就分三个阶段介绍钨的冶金生产过程。

（一）三氧化钨的生产

目前工业上广泛采用生产三氧化钨的方法有碱法和酸法两种。生产实践证明，对黑钨矿宜采用碱法生产，而对白钨矿则采用酸法或碱法生产。

1. 碱法生产三氧化钨

图2是碱法处理黑钨精矿生产三氧化钨的工艺流程图解。

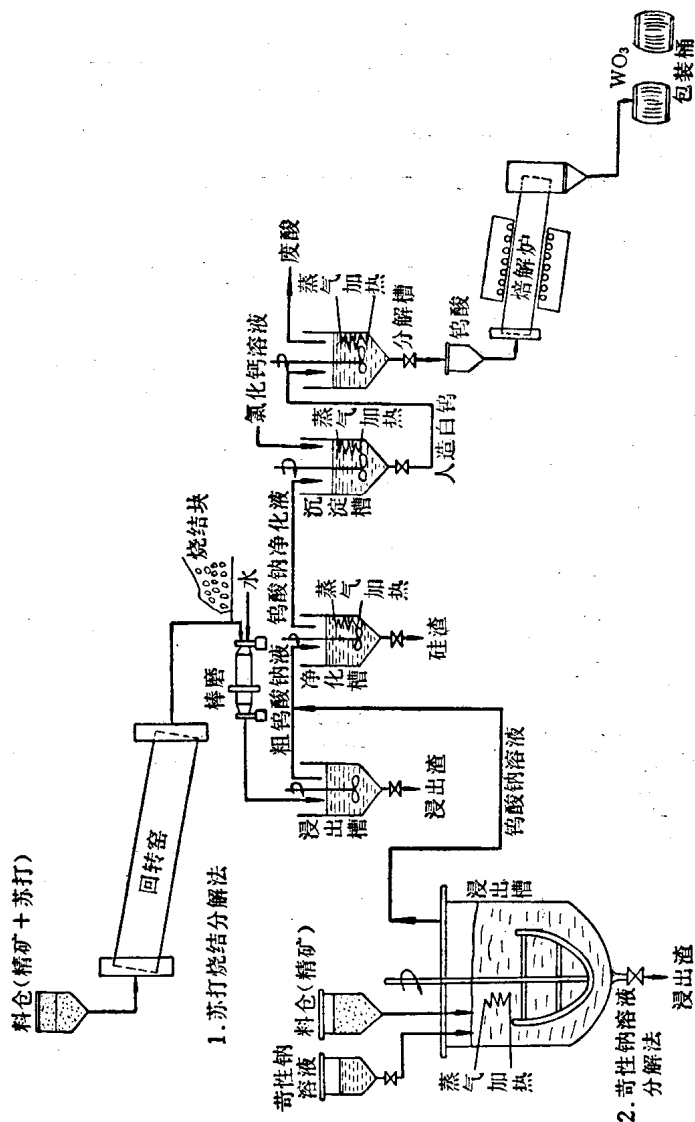


图 2 碱法处理黑钨精矿生产三氧化钨工艺流程图解

图中表示，精矿处理的头一工序是精矿分解。黑钨精矿的工业分解方法一般为两种：苏打（碳酸钠， Na_2CO_3 ）烧结分解法和苛性钠（即氢氧化钠， NaOH ）溶液分解法。苏打和苛性钠都是常用的两种碱，故此两种分解法被称为碱分解法。采用这两种方法首先是通过不同的工艺制得钨酸钠溶液，其后是粗钨酸钠溶液净化工序、制取钨酸工序、钨酸焙解工序。至于为什么需要这些工序，我们将在下面加以阐明。

（1）精矿的分解

黑钨精矿中钨是与铁（Fe）和锰（Mn）化合成钨酸铁（ FeWO_4 ）和钨酸锰（ MnWO_4 ）。按部标准，黑钨精矿含 WO_3 在65%以上，最大量的杂质是铁和锰。精矿分解工序主要就是为了除去铁和锰。由于铁和锰是与钨成化合物状态存在的，要除去它们，就得拆散这个化合物，故这一工序叫做精矿分解工序。

黑钨精矿的分解，国内外工业上广泛应用的是苏打烧结法和苛性钠溶液分解法。

苏打烧结法 苏打烧结法的基本原理是：苏打与磨细的黑钨矿在 $800\sim 900^\circ\text{C}$ 温度下相互作用，生成钨酸钠和铁、锰的氧化物。

产物呈烧结块状。烧结块用水浸洗，烧结块中的钨酸钠溶于水而得到钨酸钠溶液；铁和锰的氧化物不溶于水，经过过滤，就使铁和锰的氧化物留在滤渣中，从而达到了除去铁和锰的目的。

在烧结反应过程中，矿石中的铁锰之所以能变成氧化铁和氧化锰，是由于在高温下空气中的氧的氧化作用。生产中为了增强这种氧化作用，往往向炉料中加入少量的硝石。生

产中苏打的加入量一般为理论计算量的115~150%，目的是为了保证精矿完全分解。

苏打烧结法处理黑钨精矿所用设备联结图见图3。目前，生产规模较大的厂，均采用回转窑作为苏打分解设备。

回转窑的结构可分为窑头，窑身，窑尾三部分。一般回转窑的窑身与水平线呈 $1.5^{\circ} \sim 3^{\circ}$ 左右的倾角。窑壳用普通钢板焊成，内衬耐火砖。

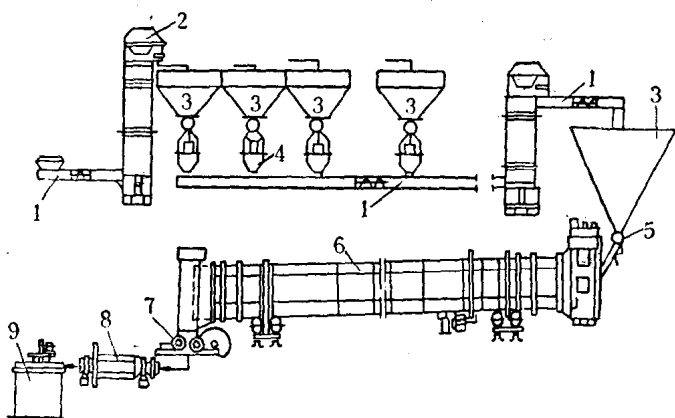


图3 用苏打烧结法处理钨精矿的设备联结图

- 1—螺旋运输机；2—提升机；3—料仓；4—自动秤；5—给料机；
6—回转窑；7—对辊破碎机；8—棒磨机；9—浸出槽

操作时，钨精矿、苏打、硝石等按一定配比混合，经给料机从窑尾送入回转窑。窑身以一定的速度旋转，炉料也相应地在窑中向窑头方向翻滚前进。同时燃料（重油或煤粉）在窑头燃烧，火焰从窑头喷向窑尾。窑中最高温度保持在 $850 \sim 900^{\circ}\text{C}$ 。

反应完全的烧结块由窑头下料口连续不断地流入浸出设备。反应中所产生的气体夹带着部分炉料细颗粒经窑尾排气口进入收尘系统。

在大规模生产厂子中，浸出多在棒磨机或浸出槽中进行（图4）。生产规模较小时，浸出可在浸出槽中进行。浸出后的浆状物料，可采用真空过滤机（图5），或其它设备进行过滤。

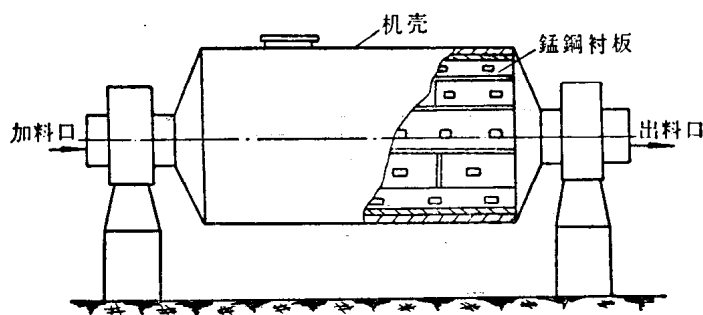


图4 棒磨机

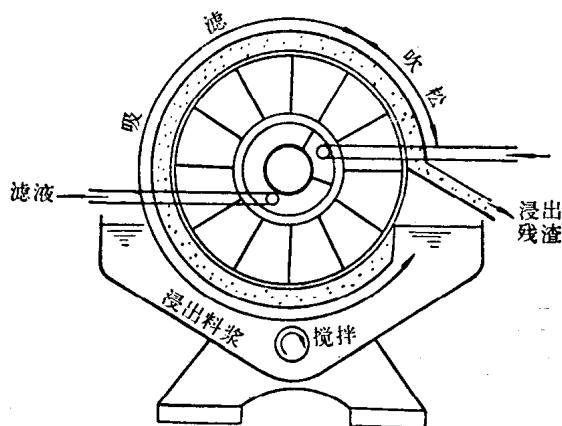


图5 转鼓式真空过滤机

苛性钠溶液分解法 苛性钠溶液分解法的基本原理是：苛性钠水溶液与黑钨精矿共煮（约 $100\sim 110^{\circ}\text{C}$ ），即得到钨酸钠水溶液，而铁、锰变为不溶解的氢氧化物。经过滤，铁和锰的氢氧化物就留在残渣中而与钨分离。

采用苛性钠溶液分解法时也可加入少量硝石，硝石能够使生成的氢氧化亚铁和氢氧化亚锰氧化成更加稳定的氢氧化铁和氢氧化锰，从而使分解反应进行的更加完全。

分解是在装有搅拌器的钢槽中进行。槽壁设有夹套以通入蒸气加热，也有使用煤气加热的。反应和保温的时间为3小时左右。然后加水稀释使溶液的粘度降低，以便于下步过滤。

生产中，多采用压滤机、真空过滤机进行过滤。目前，生产规模较小的厂，多采用苛性钠溶液分解法生产。

（2）粗钨酸钠溶液的净化

由于黑钨精矿的成分非常复杂，除了钨、铁、锰这几种主要成份外还含有如硅、磷、砷、钼、硫等许多杂质。这些杂质在分解时，它们同样可以与苏打（或苛性钠）作用分别生成溶于水的硅酸钠、磷酸钠、砷酸钠、钼酸钠、硫酸钠等。在浸出时，这些杂质便和钨酸钠一起进入溶液。因此，精矿分解所得的钨酸钠溶液还含有不少杂质，称为粗溶液。如果直接用它来生产三氧化钨，纯度将达不到要求，而且造成钨的严重损失。故须除去这些杂质，这一工序称为净化工序。

净化除硅的基本原理是：钨和硅都可以从钨酸钠溶液中沉淀出来，但两者沉淀所需要的条件不同，就两者相对来说，硅的沉淀发生在较低的碱度下（ $\text{pH}=8\sim 9.2$ ），而钨在此条件下实际不产生沉淀。因此，通常是加入稀盐酸将钨酸

钠溶液的碱度控制到刚好使硅产生沉淀，而钨不产生沉淀的程度。这样，经过滤后便可以将硅从钨酸钠溶液中分离出去。

净化除磷、砷的原理是，在除硅后再向溶液中加入氯化镁溶液，这时磷和砷便分别以磷酸镁和砷酸镁的形式被沉淀出来，而钨不产生类似的沉淀，从而达到了钨与磷、砷分离的目的。

生产中除硅和除磷、砷是同时在衬胶槽中进行的。先用蒸气加热钨酸钠溶液至沸腾，然后向溶液中逐步地加入稀盐酸，使溶液的碱度不断下降至 $\text{pH}=8\sim 9$ 为止，再向溶液中加入一定量的氯化镁溶液，最后煮沸2小时，静置12小时即可。经过滤，得到钨酸钠净化液。

煮沸的目的是为了使硅呈大块凝聚下来以易于过滤除去。

(3) 制取钨酸

从钨酸钠净化液得到钨酸沉淀物就是本工序的主要目的。为了达到这个要求，工业上通常有两种方法。一种是将氯化铵加入到钨酸钠溶液中，使钨呈铵钠复盐结晶析出，再用盐酸分解复盐结晶，从而获得钨酸沉淀物。另一种是把氯化钙溶液加到钨酸钠溶液中，沉淀出钨酸钙（即人造白钨），钨酸钙再与盐酸作用得到钨酸沉淀物。

需要指出，第一种方法的缺点是铵钠复盐的结晶率低，使得钨的回收率相应降低，产品成本相应提高。因此，该法在大型企业中未获得广泛采用。

现将人造白钨再制备钨酸的方法简单予以叙述。

人造白钨沉淀的制备 是在钢制搅拌槽中进行。操作时