



普通高等教育“十三五”规划教材

PUTONG GAODENG JIAOYU “13·5” GUIHUA JIAOCAI

稀有金属冶金学

——钨钼钒冶金

主 编 党晓娥

副主编 魏新华 李兴波 马红周 刘成鹏



冶金工业出版社
www.cnmip.com.cn



普通高等教育“十三五”规划教材

稀有金属冶金学

——钨钼钒冶金

主 编 党晓娥

副主编 魏新华 李兴波 马红周 刘成鹏

冶金工业出版社

2018

内 容 提 要

本书主要介绍了钨冶金、钼冶金和钒冶金。全书在介绍各金属及其化合物的理化性质和用途、冶金矿物原料特点以及矿物分布的基础上,结合目前各种金属冶炼新技术,基本上按照金属冶金过程的原理(化学反应、热力学和动力学、伴生矿物在分解过程的化学反应等)以及生产流程和主要设备逐一进行全面介绍。

本书为高等院校冶金及相关专业师生教学用书,亦可供从事稀有金属冶金的生产、科研、设计人员以及管理人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

稀有金属冶金学. 钨钼钒冶金/党晓娥主编. —北京:
冶金工业出版社, 2018. 9

普通高等教育“十三五”规划教材

ISBN 978-7-5024-7848-3

I. ①稀… II. ①党… III. ①稀有金属—有色金属冶金
—高等学校—教材 IV. ①TF84

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 205701 号

出 版 人 谭学余

地 址 北京市东城区嵩祝院北巷39号 邮编 100009 电话 (010)64027926

网 址 www.cnmp.com.cn 电子信箱 yjcbcs@cnmp.com.cn

责任编辑 杨盈园 美术编辑 彭子赫 版式设计 禹蕊

责任校对 王永欣 责任印制 牛晓波

ISBN 978-7-5024-7848-3

冶金工业出版社出版发行;各地新华书店经销;三河市双峰印刷装订有限公司印刷

2018年9月第1版,2018年9月第1次印刷

787mm×1092mm 1/16; 16.75印张; 403千字; 255页

39.00元

冶金工业出版社 投稿电话 (010)64027932 投稿信箱 tougao@cnmp.com.cn

冶金工业出版社营销中心 电话 (010)64044283 传真 (010)64027893

冶金书店 地址 北京市东四西大街46号(100010) 电话 (010)65289081(兼传真)

冶金工业出版社天猫旗舰店 yjgycbs.tmall.com

(本书如有印装质量问题,本社营销中心负责退换)

前 言

随着国家对环保要求的日益严格以及对材料质量要求的日益提高，传统的稀有金属冶炼技术已不适应时代发展的需要。近十几年，我国开发出众多绿色稀有金属冶金新技术，例如，在钨冶金方面有硫磷混酸分解白钨技术、铵盐-氟盐体系分解复杂白钨技术，在钨酸铵溶液净化方面开发出一步离子交换技术、钨酸钠溶液碱性季铵盐萃取技术以及选择性沉淀结合碱式碳酸镁耦合除杂技术，在钨钼分离方面开发出密实移动床-流化床分离钨钼、特殊树脂沉淀法结合密实移动床-流化床以及双氧水络合-TRPO/TBP 混合协同萃取分离钨钼等技术，另外，还有铜钼渣处理等技术。在钼冶金方面有苛性钠-苏打浸出钼焙砂、钼精矿钙化焙烧-硫酸浸出或者硫酸熟化-水浸技术，在钼酸铵溶液净化方面开发出钒酸铵沉淀-离子交换除钒以及离子交换除微量钨等技术。而多数现用教材因内容未及时更新，无法适应冶炼新技术的发展现状，因此急需出版与现有钨、钼、钒提取技术发展相配套的新教材。

本教材在完善传统钨、钼及钒冶炼技术理论与工艺的基础上，增加了目前工业生产上应用较成熟的新理论、新工艺与新技术，按照学生的认知能力，重点从基本理论、工艺、设备等方面进行内容编排，加深学生对基本理论、工艺及设备核心知识体系的理解，并结合可持续发展理念，增加冶金资源综合利用及“三废”治理相关内容。

稀有金属冶金学是冶金工程（本科）专业一门重要专业课。本书作为冶金工程（本科）的专业课教材，全面介绍了稀有金属钨、钼和钒化工产品生产原理及工艺流程，贴近生产实际，工程应用性强。

本书除作为高等院校教材外，也可供从事稀有金属的生产、设计人员及研究生参考，对稀有金属冶金领域的教学、生产、科研等均具有较大的参考价值。

参加本书编写的有西安建筑科技大学党晓娥（第1篇和第2篇第4章）、陕西盛华冶化有限公司魏新华、李兴波（第2篇第1~3章）及马红周（第3篇），全书由党晓娥修改定稿。此外，金锐矿业科技开发有限公司刘成鹏以及研究生

刘安全、孟裕松、王璐等也为本书搜集素材，进行图片、文字编辑以及文稿校订等做了大量工作。本书还得到陕西省黄金与资源重点实验室、陕西省冶金工程技术中心以及陕西盛华冶化有限公司的资助，在此表示衷心感谢。

江西理工大学万林生教授对本书氨盐-氟盐体系分解白钨矿部分内容进行了审阅，并提出宝贵意见，在此表示衷心感谢。

由于作者水平所限，书中不妥之处，敬请读者批评指正。

党晓娥

西安建筑科技大学

2018年5月

目 录

第1篇 钨冶金

1 概论	1
1.1 钨冶金发展简史	1
1.2 钨及其主要化合物的性质	2
1.2.1 金属钨的性质	2
1.2.2 钨化合物的性质	2
1.3 钨及其化合物的用途	7
1.3.1 钢铁工业	7
1.3.2 碳化钨基硬质合金	7
1.3.3 耐热耐磨合金	7
1.3.4 高密度合金及触头材料	8
1.4 钨资源	8
1.4.1 钨矿物种类	8
1.4.2 钨矿物资源	9
1.5 钨矿物原料的预处理	11
1.5.1 焙烧法	11
1.5.2 湿法	12
1.5.3 焙烧-湿法联合处理法	13
1.6 从钨矿物原料制取钨产品工艺概述	13
2 钨矿物原料的分解	16
2.1 氢氧化钠、磷酸盐-氢氧化钠及氟化钠-氢氧化钠分解法	16
2.1.1 苛性钠分解法	16
2.1.2 苛性钠-磷酸钠分解法	33
2.1.3 氢氧化钠-氟化钠分解法	34
2.2 苏打高压分解法	36
2.2.1 基本原理	37
2.2.2 工业实践	43
2.2.3 苏打的回收	44
2.3 苏打烧结-水浸法	46

2.3.1	基本原理	46
2.3.2	工业实践	48
2.4	酸分解法	50
2.4.1	盐酸及盐酸-磷酸络合分解法	50
2.4.2	硫磷混酸协同常压分解法	55
2.5	高温火法冶炼法	60
2.5.1	氯化法	60
2.5.2	高温碳化法从钨精矿直接制备碳化钨	63
3	纯钨化合物的制取	65
3.1	化学沉淀净化法	65
3.1.1	经典化学沉淀法	65
3.1.2	选择性沉淀法从钨酸盐溶液中除钼、砷、锡、铋新工艺	72
3.2	离子交换树脂法	75
3.2.1	经典强碱性离子交换法	75
3.2.2	一步离子交换法	80
3.2.3	特种树脂结合连续离子交换深度除钼技术	85
3.2.4	HCO ₃ ⁻ 型离子交换法	87
3.3	有机溶剂萃取法	89
3.3.1	酸性叔胺萃取法	90
3.3.2	碱性季铵盐萃钨法	93
3.3.3	磷、砷、硅共萃法	98
3.3.4	萃取法分离钨钼	102
3.4	活性炭吸附法	108
3.5	铵盐-氟盐体系分解白钨及绿色冶炼工艺	108
3.5.1	浸出剂 (NH ₄) ₃ PO ₄ 净化除 Na、K 等杂质	109
3.5.2	黑钨转型为白钨	110
3.5.3	铵盐-氟盐体系分解白钨原理	113
3.5.4	钨酸铵溶液的净化	115
3.5.5	除钼渣中有价成分的回收及钨和铜的循环利用	116
3.6	仲钨酸铵的制取	118
3.6.1	结晶理论	118
3.6.2	钨酸铵溶液蒸发结晶过程 P、As、Si 析出机理	120
3.6.3	影响结晶仲钨酸铵物理性质的因素	123
3.6.4	工业实践	125
3.7	APT 结晶母液中钨和氨的回收	127
3.7.1	碱转化法	128
3.7.2	石灰沉白钨法	129
3.7.3	盐酸调酸沉淀法和盐酸调酸-离子交换法	131

3.7.4 压力驱动膜法	133
3.7.5 其他处理方法	137

第2篇 钼冶金

1 概论	139
1.1 钼冶金简史	139
1.2 钼及其主要化合物的性质	140
1.2.1 金属钼的性质	140
1.2.2 钼及其主要化合物的性质	141
1.3 钼及其化合物的用途	147
1.3.1 钢铁工业	147
1.3.2 催化剂工业	147
1.3.3 航空航天	147
1.3.4 电子工业	147
1.3.5 农业	148
1.4 钼冶金原料	148
1.4.1 辉钼矿及钼精矿	148
1.4.2 我国钼资源的主要分布	149
1.4.3 我国钼资源特点	149
1.5 钼冶金的主要方法及工艺	150
2 以钼焙砂为原料生产纯钼化合物	153
2.1 钼精矿的氧化焙烧	153
2.1.1 氧化焙烧基本理论	153
2.1.2 焙烧工艺及焙烧设备	157
2.1.3 焙烧烟气中铼的回收	161
2.2 升华法生产纯三氧化钼	163
2.2.1 基本原理	163
2.2.2 升华法制备 MoO_3 的生产实践	164
2.3 湿法生产钼酸铵	165
2.3.1 经典湿法制备钼酸铵	165
2.3.2 钼酸铵盐的清洁生产	171
2.3.3 钼焙砂钠碱浸出制备钼酸盐	172
2.3.4 钼酸盐的制备	179
2.4 钼酸铵焙解生产纯三氧化钼	183
2.4.1 焙解钼酸铵原理及影响因素	183

2.4.2	影响高纯 MoO_3 的粒度分析	184
2.4.3	工业焙烧炉	185
2.5	酸沉母液或者氨浸渣中钼的综合回收	187
2.5.1	酸沉母液中钼的回收	187
2.5.2	氨浸渣中钼的回收	190
3	钼矿物氧化钙化焙烧生产钼酸盐	196
3.1	钙化焙砂-硫酸浸出-N235 共萃钼铼	196
3.1.1	焙烧过程	196
3.1.2	硫酸浸出	197
3.1.3	钼铼共萃	198
3.1.4	反萃钼铼	198
3.1.5	酸沉回收钼	198
3.1.6	离子交换回收铼	199
3.2	钙化焙烧-低温硫酸化焙烧-水浸提镍钼	199
4	辉钼矿湿法氧化法生产钼酸盐	201
4.1	概述	201
4.2	酸分解法	202
4.2.1	硝酸氧化辉钼矿基本原理	202
4.2.2	氧压煮工业实践	204
4.3	钠碱高压氧浸法	206
4.3.1	基本原理	206
4.3.2	工业实践	207
4.4	次氯酸钠分解法	208
4.4.1	基本原理	209
4.4.2	工业实践	210
4.5	电氧化法和超声波电氧化法	212
4.5.1	电氧化法	213
4.5.2	超声波电氧化法	215
4.6	高压氧氨浸法	217
4.6.1	基本原理	217
4.6.2	工业实践	217

第 3 篇 石煤提钒

1	概论	221
1.1	钒的性质及用途	221

1.1.1 钒的物理性质	221
1.1.2 钒的化学性质	221
1.1.3 钒的主要化合物的性质	222
1.1.4 钒及其化合物的用途	224
1.2 石煤中钒的提取方法	225
1.2.1 钒在石煤中的赋存状态	225
1.2.2 石煤中不同价态钒的溶解性	226
1.2.3 石煤中钒提取的步骤	227
2 石煤焙烧	228
2.1 钠盐焙烧	228
2.2 钙盐焙烧	230
2.3 空白焙烧	230
2.4 焙烧过程各因素的影响规律	231
2.4.1 焙烧温度	231
2.4.2 添加剂及矿物成分	232
2.4.3 焙烧气氛	233
3 钒的浸出	234
3.1 焙烧熟料的水浸	234
3.2 焙烧熟料的酸浸	234
3.3 焙烧熟料的碱浸及碳酸化浸出	234
3.4 含钒石煤的直接浸出	235
3.5 影响钒浸出率的因素	235
3.5.1 钒在矿物中的存在形式	235
3.5.2 浸出剂	235
3.5.3 助浸剂	236
4 含钒浸出液净化及钒的富集	237
4.1 离子沉淀法	237
4.2 溶剂萃取法	237
4.3 离子交换法	239
4.4 钒沉淀法	239
4.4.1 水解沉钒	239
4.4.2 酸性铵盐沉钒	240
4.4.3 弱碱性铵盐沉钒	241
4.4.4 弱酸性铵盐沉钒	242
4.4.5 沉钒工艺过程及设备	243
4.5 钒沉淀物的后处理	246

4.6 金属钒的制取	247
4.6.1 钙热法和铝热法制取金属钒	247
4.6.2 铝热法制取金属钒	247
5 典型石煤提钒工艺	249
5.1 钠盐焙烧提钒工艺	249
5.1.1 石煤钠盐焙烧-水浸提钒工艺	249
5.1.2 钠盐焙烧-酸浸工艺	250
5.2 钙盐焙烧提钒工艺	250
5.3 空白焙烧提钒工艺	251
5.3.1 空白焙烧-酸浸	251
5.3.2 空白焙烧-碱浸	252
5.4 直接酸浸	252
5.5 直接碱浸	253
参考文献	254

钨冶金

1 概 论

1.1 钨冶金发展简史

1758年，瑞典化学家和矿物学家克朗斯泰特发现了钨矿物。1781年，瑞典化学家卡尔·威廉·舍勒发现了白钨矿，并用硝酸从中提取出了钨酸。1783年，胡塞·德卢亚尔和浮士图·德卢亚尔兄弟从黑钨矿中也提取出了钨酸。同年，用碳还原三氧化钨首次得到了钨粉。1841年，英国科学家 Robert Oxland 取得了钨酸钠、钨酸和金属钨生产方法的英国专利权，开了碱法分解黑钨矿的先河，这是钨现代化学史上的一个重大进步，为钨的工业化生产开辟了道路。

18世纪50年代，化学家就注意到了钨的添加对钢性质的影响，然而直到19世纪末和20世纪初，钨钢才开始生产并得到广泛应用。1900年在巴黎世界博览会上首次展出了钨含量达20%的高速钢，高速钢的出现标志着金属切割加工领域的重大技术进步。同年俄国发明家 A. H. Ладыгин 建议在照明灯泡中应用钨。1903年美国的库利吉采用钨粉压制、重熔、旋锻、拉丝工艺制成钨丝，钨丝的出现推动了照明行业的发展，该方法也被认为是近代金属粉末生产的开端。1909年 Кулидж 用粉末冶金法制成了延性钨丝，使钨在电真空技术中得到广泛应用成为可能。1925年施劳特获得发明碳化钨钴硬质合金的美国专利权，这种专利方法于1926年首先在欧洲投入工业生产，这是现代钨工业生产工艺的基础。1927~1928年研制出以碳化钨为主要成分的硬质合金，这是钨的工业发展史的一个重要阶段。这些硬质合金由于其良好的性能而被广泛应用到现代技术中。

1907年，在江西省大余县西华山发现钨矿，1915~1916年，开始开采钨矿。此后在南岭地区相继发现不少钨矿区，生产不断扩大，至第一次世界大战末期，钨精矿产量达到万吨，跃居世界钨精矿产量首位，迄今仍居世界第一位。中国对世界钨业发展作出了举世瞩目的贡献。

我国钨行业的发展大致可以分为三个阶段：第一个阶段是新中国成立后的前30年，

形成了比较完整的钨工业体系；第二个阶段是1981~2000年，钨冶金、加工及硬质合金业发展迅速，单一钨精矿出口的局面因为产品结构的调整而改变；第三个阶段是21世纪后，我国钨行业发展进入了全新时期，生产规模、技术、市场竞争力都已达到一定水平。特别是我国开发了新的钨矿分解技术、钨酸盐溶液净化技术以及钨钼分离技术等。尤其是近十几年来，我国钨冶炼企业面临黑钨资源短缺、环境污染严重、能源日益紧缺（消耗大）及钨产品质量提升的压力，水资源短缺已成为制约钨冶金工业发展的一个重要瓶颈，降低复杂钨矿处理成本、提高钨及伴生金属的回收率、提高杂质分离效果、增加产品附加值、节能降耗及实现水的闭路循环是钨冶炼技术的必然发展方向，这些促使我国的钨冶金企业与各大高校、科研院所相继合作开发出钨矿分解、钨酸盐溶液净化以及钨钼分离新技术等。另外，对钨酸铵溶液结晶基本理论也进行相应完善，使我国钨产业得到迅猛发展，这些新技术的开发使我国的钨冶炼技术走在国际前列。但冶金设备相对落后，冶金设备的大型化、自动化和连续化方面有待改善。另外，深加工技术与国外相比差距也较大。

对于钨行业而言，经过近十年的发展，我国已进入世界钨工业发展先进行列，正向钨工业强国靠近。中国钨产业政策、市场供应和价格走势已成为影响全球钨市场的关键主导因素。

1.2 钨及其主要化合物的性质

1.2.1 金属钨的性质

钨具有银白色金属光泽，在元素周期表中属VIB族，原子序数74，体心立方晶体。钨的熔点高，蒸气压很低，蒸发速度也较小。钨的硬度大，密度高，高温强度高。

常温下钨在空气中比较稳定，400℃开始失去光泽，表面形成蓝黑色致密的三氧化钨保护膜，740℃时，三氧化钨由三斜晶系转变为四方晶系，保护膜被破坏。在高于600℃的水蒸气中，钨氧化为二氧化钨。钨在常温下不易被酸、碱溶液和王水侵蚀，但可以迅速溶解于氢氟酸和浓硝酸的混合酸中。有空气存在的条件下，熔融碱可以把钨氧化成钨酸盐，在有氧化剂（ NaNO_3 、 NaNO_2 、 KClO_3 、 PbO_2 ）存在的情况下，生成钨酸盐的反应更猛烈。室温下钨能与氟反应，高温下能与氯、溴、碘、碳、氮、硫等化合，但不与氢化合。

1.2.2 钨化合物的性质

钨的外层电子结构为 $5d^46s^2$ ，其化合价主要为+6。此外，还有+2、+4、+5等价态。

1.2.2.1 钨的氧化物

钨的氧化物主要为 WO_3 和 WO_2 。此外，还有中间价态的 $\text{WO}_{2.9}$ 、 $\text{WO}_{2.72}$ 等钨氧化物。这些钨氧化物由于氧含量的不同而展现出其各自独特的物理和化学性质。

A 三氧化钨（ WO_3 ）

它是黄色粉末，酸性氧化物，不溶于水，但可溶于碱或氨水生成相应的钨酸盐，不溶于除氢氟酸外的其他无机酸。在600~700℃能被 H_2 还原成W，高于800℃左右能显著升华。

WO_3 由钨精矿与氢氧化钠或苏打高温压煮高温熔融或制成钨酸钠溶液，经离子交换、

化学沉淀、萃取提纯、蒸发结晶制得仲钨酸铵后，在 700℃ 煅烧制得 WO_3 。如果以白钨精矿为原料，也可用盐酸分解制成钨酸，再经氨溶、蒸发结晶制得仲钨酸铵后于 700℃ 煅烧得到 WO_3 ，也可直接煅烧钨酸制得 WO_3 。

B 二氧化钨 (WO_2)

它是棕色单斜晶系粉末状晶体，不溶于水、碱和稀酸。 WO_2 能溶解于热的和浓的无机酸、沸腾的和浓的碱金属氢氧化物溶液中，能迅速溶于稀的或浓的双氧水，同时会被硝酸氧化为 WO_3 。由于 WO_2 不稳定，在空气中容易被氧化为 WO_3 ，在实际工业生产中并没有 WO_2 制品。

WO_2 是 WO_3 生产金属钨粉的重要中间产品，从高价 WO_3 用氢还原制备金属钨粉的过程，往往都会经过 WO_2 的制取阶段。由于 WO_2 的粒度很大程度上决定金属钨粉的粒度，所以在 WO_3 氢还原过程，钨粉的粒度控制主要是通过控制 WO_2 的粒度来完成的。

C 蓝色氧化钨 ($W_{20}O_{58}$ 或 $WO_{2.9}$)

它是蓝色钨氧化物，是由还原剂与钨化合物作用的产物，通常称为蓝钨。工业上的蓝色氧化钨实际上是指指数介于 2.72~2.94 之间的钨氧化物的混合物。

蓝色氧化钨的制取方法主要有 APT 密闭煅烧法、APT 氢气轻度还原法和内在还原法，目前，我国工业上应用较多的是前两种。蓝色氧化钨是制造钨粉的重要原料之一。由于从蓝色氧化钨还原钨粉比较容易控制粒度和粒径分布，有利于在钨粉还原过程中掺入其他元素，所以蓝钨正在逐渐取代 WO_3 成为生产特殊钨材、钨粉的原料。

D 紫色氧化钨 ($W_{18}O_{49}$ 或 $WO_{2.72}$)

以 APT 为原料在一定条件下进行煅烧、分解、还原生成的钨氧化物，是一种紫色细碎晶体状粉末。

紫色氧化钨由强裂变性的八面体构成，紫钨具有与其他几种氧化钨不同的形态和结构，呈现固有晶形的针状和棒状，相互之间形成拱桥，颗粒分布较为松散，它的比表面、平均粒度及松装密度相对于蓝钨、黄钨都要小。因此它的性能也和其他氧化钨有很大的不同。因其独特的结构，在制取细钨粉和细碳化钨粉时，具有生产速度快，颗粒度细等优点，在科技和工业领域中被广泛应用。

1.2.2.2 钨酸

钨酸（通式为 $mWO_3 \cdot nH_2O$ ）是由 WO_3 相互组合后，与水以不同比值、不同形式结合而成的多聚化合物。主要用于制造金属钨、钨丝、硬质合金、钨酸盐类，也可用作印染助剂。已知的钨酸主要有黄钨酸、白钨酸等。

A 黄钨酸

它呈淡橙黄色粉末，密度为 $7.16g/cm^3$ ，熔点 $1473^\circ C$ ，制备条件不同，其组成略有差异。不溶于水，浸渍后，逐渐胶化，溶于氨水、碱性溶液和浓盐酸中。黄钨酸灼烧脱水生成 WO_3 ，由盐酸酸化钨酸钠溶液变成聚钨酸钠溶液，然后在热的溶液中加入过量浓盐酸制备，这种黄钨酸含有钠杂质，近年来已改用离子交换法和溶剂萃取法制备。

B 白钨酸

它呈微晶形的白色粉末，白钨酸比较活泼，稍有光敏性，易于还原，由钨酸钠溶液滴加入稀硝酸中制得。用硝酸分解过氧化钨酸盐水溶液，也能得粉状白钨酸，其活泼性比微

晶型粉状白钨酸差。白钨酸可用于制备多种含钨同多酸和杂多酸，也能用于制备碳化钨、低价钨的原子簇金属化合物等。

钨酸和钼酸性质上的重要差异是：钨酸在水中和盐酸中的溶解度远远小于钼酸，且随着温度的升高，钼酸溶解度增大，利用这一性质可从钨酸中除去部分钼。H₂WO₄与H₂MoO₄在HCl中的溶解度如表1-1-1所示。

表 1-1-1 H₂WO₄ 与 H₂MoO₄ 在 HCl 中的溶解度 (g/L)

HCl 浓度/g · L ⁻¹	20℃		50℃		70℃	
	H ₂ MoO ₄	H ₂ WO ₄	H ₂ MoO ₄	H ₂ WO ₄	H ₂ MoO ₄	H ₂ WO ₄
400	440.0	7.02	551.3	9.45	535.6	6.48
270	192.6	4.32	270.0	4.86	265.0	5.25
200	101.5	1.70	124.5	0.50	135.9	0.16
130	29.2	0.65	18.6	0.69	42.6	0.67
80	10.9	0.25	6.48	0.28	13.0	0.25
40	3.8	0.13	2.46	0.09	4.6	0.01

1.2.2.3 正钨酸盐

碱金属及铵的正钨酸主要有 Na₂WO₄、K₂WO₄、(NH₄)₂WO₄，其特点是在水中溶解度较大。碱土金属（除镁盐外）及铁、锰、铜等金属的正钨酸盐均难溶于水，例如 CaWO₄、BaWO₄、FeWO₄、MnWO₄、PbWO₄，其特点是与酸作用生成钨酸。

白钨矿的主要成分是 CaWO₄，经典化学净化法人造白钨过程的中间产物也是 CaWO₄。CaWO₄ 能被无机酸分解成 H₂WO₄，CaWO₄ 溶解度小，20℃时溶解度为 0.0133g/L，100℃时增加到 0.023g/L。

黑钨矿是 FeWO₄ 和 MnWO₄ 的类质同象混合物，不溶于水，能被无机酸分解成钨酸，与苛性碱反应生成钨酸盐。

正钨酸钠 (Na₂WO₄) 从 Na₂WO₄ 的碱性溶液中可结晶出 Na₂WO₄ · H₂O。

1.2.2.4 钨的同多酸及其盐类

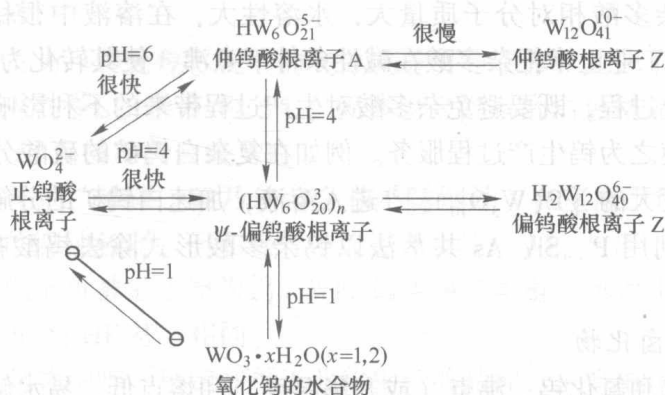
钨的一个重要特点是能以+6价形态形成种类繁多的多酸化合物，包括同多酸和杂多酸两大类，前者涉及同多酸阴离子，后者涉及杂多酸阴离子。

A 同多酸

上面所讲的钨酸盐都是在 pH 值大于 8 的碱性条件下形成的正盐。实际上，钨在水溶液中的性质非常复杂，钨的同多酸是 WO₄²⁻ 在 pH 值小于 8 时，两个或更多的 WO₄²⁻ 聚合成复杂的同多酸根，是 WO₄²⁻ 酸化过程的中间产物，其聚合程度主要取决于 pH 值，还与溶液浓度、温度、酸度等因素有关，一般随着酸度的增大，缩合程度也增加。WO₄²⁻ 的聚合过程及其与 pH 值关系见图 1-1-1。

聚合反应及其平衡常数如下：



图 1-1-1 WO_3^{2-} 的聚合过程及其与 pH 值的关系

偏钨酸又称聚钨酸，属于 12-钨同多酸类，简单结构式为 $\text{H}_6[\text{H}_2(\text{W}_3\text{O}_{10})_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ， n 为 10 或 23，于 50°C 时分解，由钨酸钠、钨酸铵等钨酸盐溶液酸化形成聚合偏钨酸。

偏钨酸及其盐类（包括钙盐、铁盐）的特点是在水中溶解度大，因此，当溶液中存在偏钨酸根离子时，难以用 Ca^{2+} 将其沉淀完全，此时应加碱或煮沸使偏钨酸盐生成正钨酸盐。

在工业上有较大意义的偏钨酸盐是偏钨酸铵（AMT），分子式为 $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 4\text{WO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 。其特点是在水中溶解度大， 20°C 时为 $303.9\text{g}/100\text{g H}_2\text{O}$ 。将仲钨酸铵加热至 $225 \sim 350^\circ\text{C}$ 失去部分氨和结晶水，可转化为 AMT，也可用热分解、调酸法、双极膜电渗析技术、离子交换膜电解等方法制备偏钨酸铵。AMT 主要用于制备钨系石油加氢催化剂。

B 钨的同多酸盐

a 仲钨酸铵（APT, $5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ）

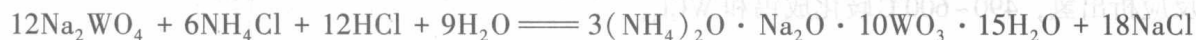
它溶解度小，当温度低于 50°C 时， $n=11$ ，针状结晶；当温度高于 50°C 时， $n=5$ ，片状结晶。工业上常用蒸发结晶、酸中和、冷冻结晶法从钨酸铵溶液中制备 APT。APT 加热至 600°C 以上，失去全部氨和结晶水，彻底转化为黄色的 WO_3 。

b 仲钨酸钠 ($5\text{Na}_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)

它溶于冷水，温度升高，溶解度急剧升高。温度不同， n 不同，室温 $n=28$ ； $60 \sim 80^\circ\text{C}$ ， $n=25$ 。热水中分解，加热至 100°C 开始失去水。

c 铵钠复盐 ($3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot 10\text{WO}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$)

它溶解度小，将 Na_2WO_4 溶液中和至 pH 值为 6.5~6.8 时加入 NH_4Cl 制得。



1.2.2.5 杂多酸及其盐类

杂多酸是由中心原子 P、Si、As 等和多原子 Mo、W、V 等按一定的结构通过氧原子配位桥联组成的一类含氧多酸，具有很高的催化活性和氧化还原性。杂多酸稳定性好，可用作均相及非均相反应甚至相转移的催化剂，对环境无污染，是一种多功能绿色催化剂，常用作芳烃烷基化和脱烷基反应、酯化反应、脱水/化合反应、氧化还原反应以及开环、缩合、加成和醚化反应等的催化剂。

工业钨酸钠溶液中常见的杂质元素的含氧酸根阴离子有 PO_4^{3-} 、 AsO_4^{3-} 、 SiO_3^{2-} ，在酸性、中性和弱碱性条件下，杂原子 P、Si、As 与钨原子以 1:11、2:17、1:12 摩尔比形

成不溶的杂多酸。杂多酸相对分子质量大，水溶性大，在溶液中很稳定，在 pH 值大于 8.5 时才开始离解，工业上常把杂多酸在碱性条件下煮沸，使其转化为正盐。

在钨的湿法冶金过程，既要避免杂多酸对生产过程带来的不利影响，又要充分利用杂多酸的特殊性质，使之成为钨生产过程服务。例如在复杂白钨矿的硫酸分解过程添加少量磷酸，则钨生成溶解度大的 $[P(W_3O_{10})_4]^{3-}$ 进入溶液，加速白钨矿的分解，也可利用杂多酸易被萃取的性质，利用 P、Si、As 共萃法以钨杂多酸形式除去钨酸盐溶液中的 P、As、Si 等。

1.2.2.6 钨的卤化物

它主要有氯化钨和氟化钨。沸点（或升华温度）和熔点低，易水解，有的在高温下还易发生各类歧化反应。

氯化钨分为六氯化钨、五氯化钨、四氯化钨、二氯化钨等，是面向新材料应用领域的重要原料。氯化钨氢还原的特点是存在多种低价氯化物，并伴生一系列分解反应和歧化反应。

A 六氯化钨 (WCl_6)

它是暗紫色结晶，熔点 281.5°C ，沸点 348°C 。 WCl_6 蒸气带黄红色，冷却时即得红色的结晶，但微热时则变为黑色，黑色的产物在干冰温度下冷却，又变为红色。

温度高于 600°C ， WCl_6 明显离解成 WCl_5 和 WCl_4 ，加热时被空气氧化生成氯氧化钨 ($WOCl_4$ 、 WO_2Cl_2) 或氧化钨，含有氯氧化钨的 WCl_6 极易被水汽所分解，高温条件下能被氢气还原析出钨粉。

B 五氯化钨 (WCl_5)

它是墨绿色晶体，熔点 244°C ，沸点 276°C 。与 WCl_6 相似，遇水蒸气也易水解，将 WCl_6 用 H_2 还原或热离解，在一定条件下可得 WCl_5 。

C 四氯化钨 (WCl_4)

它是暗褐色固体，其吸湿性不如 WCl_5 强，但遇水则水解。即使加热也不熔融和升华，但若在真空下加热，达到熔点温度时分解。

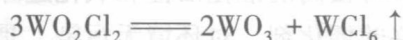
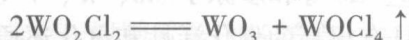


D 二氯化钨 (WCl_2)

它是灰色的无定形非晶粉末，易形成正八面体族群，难挥发，有强还原性，遇水激烈反应析出氢， $490\sim 600^\circ\text{C}$ 歧化成钨和 WCl_4 。

E 二氯二氧化钨 (WO_2Cl_2)

它是黄色片晶，熔点 266°C ，高于 298°C 时易发生分解并升华。



故平衡气相为 WO_2Cl_2 与 $WOCl_4$ 、 WCl_6 的混合物，升华残渣为 WO_3 。

F 四氯氧化钨 ($WOCl_4$)

它是橙红色针状晶，四方晶系，熔点 204°C ，沸点 224°C ，高于沸点局部分解为 WO_2Cl_2 和 WCl_6 。易吸潮，水解时生成钨酸。