第 29 卷第 9 期　　中国有色金属学报　　2019 年 9 月
Volume 29 Number 9　　The Chinese Journal of Nonferrous Metals　　September 2019
DOI：10.19476/j.ysxb.1004.0609.2019.09.07

期刊官网扫码浏览

更多信息扫码浏览

我国钨资源、技术和产业发展现状与展望

赵中伟[1,4]，孙丰龙[1]，杨金洪[2]，方　奇[2]，姜文伟[3]，刘旭恒[1]，陈星宇[1]，李江涛[1]

(1. 中南大学 冶金与环境学院，长沙 410083；
2. 厦门钨业股份有限公司，厦门 361026；
3. 中国五矿集团有限公司·郴州钻石钨制品有限责任公司，郴州 423037；
4. 中南大学 稀有金属冶金与材料制备湖南省重点实验室，长沙 410083)

摘　要：新中国成立 70 年以来，我国钨冶金完成了从无到有、从弱到强的转变。尤其是改革开放 40 年来，我国钨提取冶金理论和技术不断发展，在低品位复杂资源处理、生产过程节能环保等方面均取得了长足进步。早期的钨冶炼主要采用的是苏打烧结法，主体为火法工艺。改革开放后，钨冶金工作者通过长期的理论和实践研究，相继研发了适用于我国资源状况和产业需求的一系列湿法工艺：在矿物分解方面主要有热球磨法和碱压煮法；净化转型方面提出了碱性离子交换和酸性溶剂萃取技术；在相似元素钨钼分离方面，发明了树脂吸附法和选择性沉淀法。这些技术方法的不同组合，形成了各具特色的工艺路线。进入 21 世纪后，又发明了“硫磷混酸工艺”，更加适用于资源、环保的新形势。事实表明，经过钨冶金工作者的共同努力，我国在钨提取冶金方面已处于世界领先水平，未来将朝矿物高效利用、清洁生产、杂质深度分离等方向发展。

关键词：钨；资源；提取冶金；技术进步

文章编号：1004-0609(2019)-09-1902-15　　**中图分类号：**TF841　　**文献标志码：**A

1781 年，钨由瑞典化学家舍勒(Scheele)首次发现，两年后，单质钨被成功提取出[1]。金属钨密度大(19.3 g/cm^3)，且拥有极高的熔点(3422 ℃)和沸点(5930 ℃)，这些性质决定了其首先应用于合金钢和钨丝灯泡领域。1928 年，随着碳化钨类硬质合金的商业化生产，钨在硬质合金上的应用成为了钨最重要的应用领域，至今仍占据钨总消费量的一半以上[1]。除此之外，钨及钨化合物在武器装备、工业催化、电子器件等方面也占有重要的位置[1]。

我国是钨资源大国，钨资源主要集中在江西和湖南。1907 年，德国传教士邬利亨在江西西华山发现钨的矿石，自此中国钨矿被世人所知[2]。20 世纪 30 年代，江西所生产的钨砂为中华苏维埃共和国中央临时政府创造了 70%以上的财政收入，对中国革命的成功起到了关键作用[2]。1918~1949 年，虽然我国钨精矿产量始终占据世界总产量的 40%以上，但钨精矿生产基本处于手工作业阶段[2]，且钨冶炼和加工行业基本处于空白状态。而建国后到改革开放初期，在党和政府的领导下，通过苏联援建，我国基本建立了以苏联技术为基础的中国钨工业体系。一系列钨冶炼企业，如株洲硬质合金厂、自贡硬质合金厂、吉林铁合金厂等相继建成投产，实现了我国从钨原料出口国到钨加工产品生产国的转变，为国民经济发展做出了巨大贡献[3−6]。即使如此，据不完全统计[7−8]，从新中国成立至 1984 年，我国共生产钨精矿 121.89 万 t，其中一半以上(71.99 万 t)用于出口，这表明我国早期钨产业主要以出口钨矿原材料为主，在冶炼加工上仍处于较弱水平。

20 世纪 80 年代以前，世界钨的冶炼加工主要集中在西方[9]。典型的钨矿山有奥地利的 Mittersill 钨矿山(白钨矿)、瑞典 Yxiobery 钨矿山(白钨矿)、以及苏联、澳大利亚、葡萄牙等地的钨矿山；而主要的钨冶炼厂集中在美国、日本、欧洲，如美国 Teledyne Wah Chang Albany、美国 Union Carbide、日本 Nippon Tungsten Co., Ltd.、日本 Toshiba 横滨钨生产线、以及瑞典 Sandvik 的 Coromant 等。这些公司生产所需钨原

基金项目：国家自然科学基金资助项目(51334008)
收稿日期：2019-06-20；**修订日期：**2019-08-10
通信作者：赵中伟，教授，博士；电话：0731-88830476；E-mail：zhaozw@csu.edu.cn

料除少量自产外，大部分钨精矿靠进口。1981 年联合国贸易和发展会议公布的《钨统计》中显示[9]，美国钨精矿消费量 60%靠进口，日本、西德和瑞典等所需的钨精矿 90%靠进口，而我国钨精矿出口量占据了世界钨精矿出口总量的一半左右。

因此，从早期世界钨产业状况中可以看出，20 世纪 80 年代以前，虽然在苏联援建下我国建成了一批钨冶炼企业，但我国的钨冶炼产量并不能匹配钨资源大国的地位，大量钨资源以低价出口，造成了资源的严重浪费。

在钨冶炼技术方向，20 世纪 80 年代以前，苏打烧结、盐酸分解(针对优质白钨精矿)、苏打压煮、NaOH 分解(针对优质低钙黑钨精矿)是国际上主要常用的钨矿分解工艺，其中处理黑钨精矿主要采用 NaOH 分解和苏打烧结法，处理白钨精矿则选用苏打压煮或盐酸分解法。在我国，改革开放之前，矿石中钨的提取主要沿用苏联的苏打烧结法、NaOH 分解法、盐酸分解法等方法[10]。80 年代初至 90 年代末，在我国钨冶金工作者的努力下，以热球磨(机械活化)、碱压煮[11]为代表的 NaOH 分解法取得革命性突破。自此国内几乎全部采用 NaOH 分解法处理钨矿物[12]。近年来，中南大学开发的硫磷混酸协同浸出白钨矿技术，实现了钨矿物的常压分解。

由于技术发展的延续性，很难将不同的技术完全割裂开。因此，李洪桂[12]在《钨冶金学》中大致以钨冶金技术发展最快的 20 世纪 80 年代为界限，将之前的流程统称为传统流程，之后的技术称为现代工艺。

除主浸出工艺的改变外，钨冶炼过程中的净化转型方式也发生了重大转变。由于引进苏联工艺，我国钨冶炼在早期净化除杂方式上基本借鉴国外原流程，即矿物浸出后先经除杂、沉淀人造白钨，再用盐酸分解制备钨酸，从而实现转型与净化。随着技术的发展，这一传统流程已逐渐消失。目前制备氧化钨不再依赖钨酸，而是采用离子交换技术或萃取技术实现转型，进一步获得高纯 APT，流程大大缩短。除此之外，我国在钨钼分离等难题上也取得了关键性突破[13]。

钨行业发展方面，政府对钨业的战略地位给予了高度重视。如 1981 年 11 月，第一次全国钨业科技工作会议在江西西华山钨矿召开，时任国务院副总理的方毅同志，亲笔题词“振兴钨业”(见图 1)；1985 年 12 月，中国钨业协会成立，作为政府与企业间的桥梁纽带，充当钨工业健康持续发展的领航力量；国务院(1991)五号文件，将钨、锡、锑、离子型稀土矿列为国家试行保护开采的矿种；2005 年 12 月，钨主产区赣州市的钨业协会成立；2007 年 11 月，中国钨业百年庆典大会在江西赣州举行；2016 年国务院通过《全国矿产资源规划(2016~2020 年)》，将钨列入战略性矿产目录。

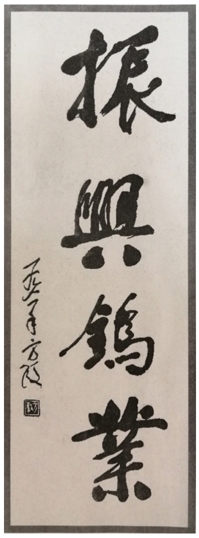

图 1　方毅副总理题词“振兴钨业”

Fig. 1　Revitalize tungsten industry inscription of FANG Yi, former vice premier of China

本文作者将从我国钨冶金冶炼技术发展出发[14]，从钨资源类型转变、产业结构变化和关键技术介绍 3 个方面阐述我国新中国成立 70 年以来在钨冶炼领域取得的进步，为我国钨产业的未来发展提供参考。

1　我国钨产业转变

从新中国成立以来至今，我国钨产业完成了从无到有，从弱到强的转变。与之相对应的一方面是我国钨资源不断开发消耗，钨资源结构也发生了变化；另一方面是我国钨冶炼技术由上游逐渐发展到中下游，并占据技术领先地位。本节将从我国钨资源形式变化和钨冶金技术进步两个方面为出发点，对近几十年来我国钨产业的转变进行分析。

1.1　钨资源形式变化

钨在地壳中的含量较少，目前发现的钨矿物有 20 余种，其中仅黑钨矿和白钨矿具有冶炼价值。世界钨资源主要集中在中国、加拿大、美国和俄罗斯，其中中国是最主要的钨储量国和生产国。据美国地质勘探局(USGS)统计[15]，2016 年全球钨储量 310 万 t，其中中国储量为 190 万 t，占世界总储量的 61%，且中国钨产量占全球的 82%。

我国钨矿品位低且成分复杂(白钨矿占 68.7%，黑钨矿占 20.9%，混合型占 10.4%)，其中白钨矿富矿少，品位低；黑钨矿富矿多，品位高；黑白钨混合矿与其他矿物共伴生，成分复杂难选难冶[16]。经过近百年来的持续开采，尤其是近几十年来中国钨资源的过快开采，易选易冶的优质黑钨矿已基本消耗殆尽，白钨精矿品位也逐年下降。从《中国钨工业年鉴》中 2004 年与 2018 年钨矿山主要技术经济指标对比来看[4]，2004 年钨坑采品位 0.44%，钨露采品位 0.72%，而 2018 年这两者分别下降至 0.32%、0.16%。

钨精矿生产过程中，提高选矿回收率与提高精矿品位是相矛盾的。提高选矿回收率往往导致选矿产品质量下降，即精矿的品位不高；而为了获得较高品位的钨精矿，在选矿过程中则要牺牲一定的选矿回收率。但从我国钨精矿品位与选矿回收率历年趋势上可以看出(见图 2)，近十年的精矿品位和选矿回收率均低于早期水平。事实上，我国的选矿技术一直在不断进步，造成这一结果的原因是我国优质钨矿资源消耗严重，中国的钨资源状况从建国后至今已发生重大转变，即品位越来越低，白钨矿和黑白钨混合矿成为钨矿主流[17−18]。

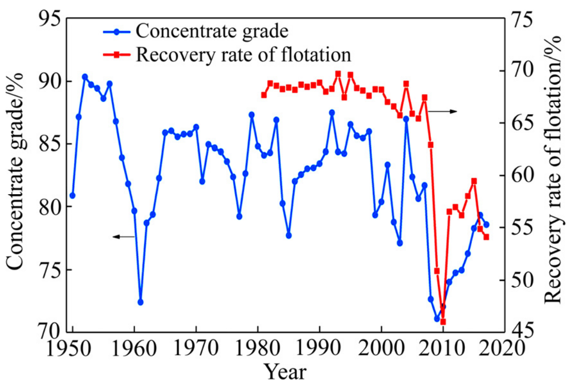

图 2 1950~2017 年中国钨精矿品位与选矿回收率趋势图

Fig. 2 Trend line of tungsten concentrates grade and recovery rate of flotation in China from 1950 to 2017

1.2 钨冶金技术进步

改革开放 40 年里，我国钨产业从初级钨产品逐渐转向高生产附加值的下游产品。从图 3 中的我国 1984~2017 年主要钨产品出口量[19]可以看出，20 世纪 80 年代初期，我国钨出口主要产品为钨矿砂和精矿，其它出口钨产品只有少量三氧化钨；从 20 世纪 90 年代初期开始，钨初级产品出口量大幅度下降，我国出口钨产品逐渐由钨精矿转为钨中间产品(APT)，这一方面是由于出口政策的变化，更重要的是得益于我国自身钨冶炼技术不断发展；而从 20 世纪 90 年代后期

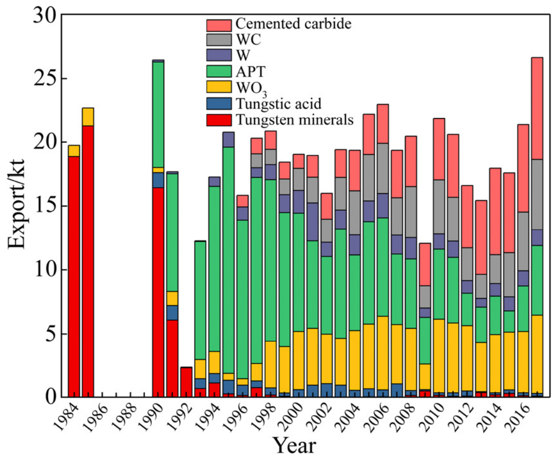

图 3 1984~2017 年我国主要钨产品出口统计

Fig. 3 Statistics of China’s main tungsten products exports from 1984 to 2017

开始，中间产品(APT)的出口量也逐渐降低，转而为具有更高附加值的钨粉、碳化钨粉和硬质合金，这也说明了我国整个钨冶金行业逐步稳固并向下游产业延伸，这成为我国建设钨强国的重要支撑。

另外，根据国家知识产权局统计[20]，从 1964 年至 2016 年钨冶金技术专利年申请量(见图 4)上可以看出，1985 年《专利法》实施前，由于没有建立专门的专利系统，即使有新技术的出现，并无法在专利数量上体现；《专利法》实施后，在 1985~2000 年间，我国钨冶金技术专利申请量少且增长缓慢；进入 21 世纪后，申请数量大幅度增加，并成为世界钨冶金专利申请的主要贡献国，这也侧面见证了我国在钨冶金技术上的发展。

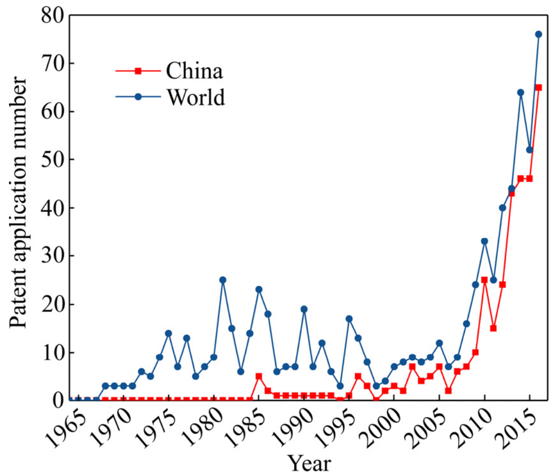

图 4 1964~2016 年钨冶金技术专利申请量的年度分布[20]

Fig. 4 Annual distribution of tungsten metallurgy patent applications from 1964 to 2016[20]

从国内重点申请人员和数量上分析(见图 5)，中南大学、江西稀有金属钨业，崇义章源钨业和江西理工大学占据了总申请量的 80%，这与我国钨资源主要在湖南、江西的地理现状和企业高校人员的创新能力密切相关。值得注意的是，中南大学依托其在矿物开采与加工、冶金提取和材料制备这一完整产业链的学科背景，专利申请量占据总量的 50%以上，在钨冶金新技术的开发与应用领域占据主导位置。

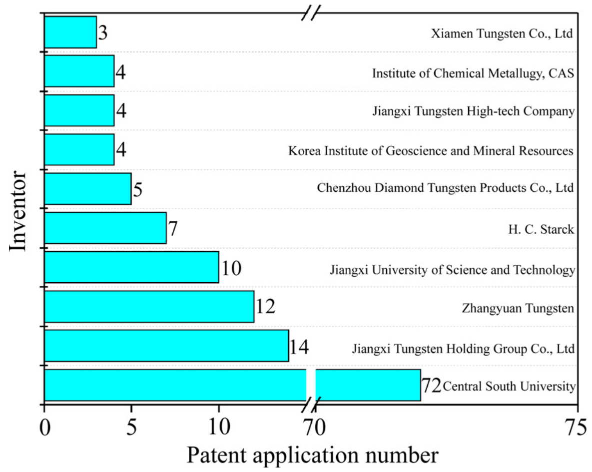

图 5　国内钨冶金重点申请人及申请数量(截止 2016 年)[20]

Fig. 5　Main domestic applicants and patent applications number of tungsten metallurgy (by 2016)[20]

2　钨矿物的分解

国际上，针对黑钨精矿或白钨精矿大致有六种传统分解方法，其中我国黑钨矿多采用 NaOH 浸出或苏打烧结后水浸，白钨矿则主要为盐酸分解后碱溶。在此基础上，我国冶金工作者后续开发了的热球磨、碱压煮、硫磷混酸浸出等工艺。本节对我国建国以来存在钨矿物分解方式进行逐一介绍。

2.1　苏打烧结法

新中国成立初期，我国钨矿的分解有火法、湿法两种，其中火法冶炼主要沿用苏联援建的苏打烧结工艺，该工艺曾是我国分解黑钨矿的主要方法。其操作方法为：将过量的 Na_2CO_3 与黑钨精矿混合后在回转窑中 800 ℃烧结(见反应式(1)和(2))，使黑钨矿中的 Fe/MnWO_4 转变为 Na_2WO_4，Fe 和 Mn 转变为简单氧化物 Fe_2O_3 和 Mn_3O_4；烧结产物中的 Na_2WO_4 经过水溶后进入溶液，Fe/Mn 氧化物则进入渣中，完成矿物分解过程。在烧结过程中，为了避免炉料的熔结，需要配入返渣；若原料中含有白钨矿，还要配入一定量的石英以固定钙，再将得到的烧结块球磨浸出，得到钨酸钠溶液。该分解方法中烧结过程烟气大、热耗量较高，工况环境恶劣，目前已被淘汰。

$$2FeWO_4+2Na_2CO_3+\frac{1}{2}O_2 = 2Na_2WO_4+Fe_2O_3+2CO_2 \tag{1}$$

$$3MnWO_4+3Na_2CO_3+\frac{1}{2}O_2 = 3Na_2WO_4+Mn_3O_4+3CO_2 \tag{2}$$

2.2　NaOH 分解

我国钨湿法冶炼所采用的工艺及其历史沿革则相对较为复杂。早期主要处理黑钨矿，采用 NaOH 浸出。在 150 ℃温度下，用不超过理论量 150%的 NaOH 将矿物彻底分解(见反应式(3))，钨以 Na_2WO_4 的形式浸出并进入溶液，铁、锰则形成氢氧化物进入浸出渣，液固分离后含钨溶液用于后期处理。黑钨精矿 NaOH 分解工艺，设备较为简单，相较苏打烧结法，溶液中杂质含量更低。但由于 $Ca(OH)_2$ 的溶度积远远大于 $CaWO_4$ 的，大量实验和工业数据表明，该方法不能处理白钨矿，甚至当黑钨矿中钙含量稍有增加，钨的浸出率就会显著下降。因此国内外普遍认为 NaOH 浸出法不能用于分解白钨矿。

$$\text{Fe/Mn}WO_4(s)+2NaOH(aq) = Na_2WO_4(aq)+\text{Fe/Mn}(OH)_2(s) \tag{3}$$

由于黑钨矿易选易冶，经过多年开采，黑钨矿日趋消耗殆尽，原料含钙日益升高，钨主要的选冶原料逐渐从低钙黑钨矿转变为高钙黑钨矿，进而转变到黑白钨混合矿，乃至白钨矿，传统的 NaOH 分解工艺难以处理。为解决这一问题，我国科研工作者进行了大量的研究，提出了热球磨工艺[21−23]。这一工艺是利用机械活化的原理，采用边磨边浸的工作方式，成功实现了难处理钨矿的 NaOH 分解，在国内获得了广泛应用，技术覆盖面一度接近 50%。由于其突出的应用效果，该技术获得 1993 年国家技术发明二等奖。

但热球磨工艺需要在专门的反应器中进行，对设备的要求比较高。为此科研人员经过进一步研究，推出了新的 NaOH 碱压煮工艺(见反应式(4))。该工艺采用低液固比、高碱浓度的分解条件[11, 24−27]，使矿物过程由原来的白钨矿浸出平衡转变为产物 Na_2WO_4 的溶解结晶平衡，分解过程以极大的热力学推动力进行[28]。该技术不但可以处理黑钨矿，而且可以处理白钨精矿[29]。处理白钨精矿时，NaOH 用量不超过理论量的 3 倍，温度在 160~170 ℃，浸出率在 98%~99%

之间。该技术最早在厦门钨业实施。由于采用工业上标准的高压釜，使用安全且物料处理量大，NaOH 碱压煮工艺迅速在国内获得广泛应用，并逐渐成为主流工艺，覆盖面最高达 96%，目前仍是国内最主流的浸出工艺。该工艺处理白钨矿时，无论品位高低，渣含钨一般稳定在 1.5%~2.0%，因此所处理精矿品位一般应该在 40%以上，否则就会导致浸出率显著下降。

$$CaWO_4(s)+2NaOH(aq) = Na_2WO_4+Ca(OH)_2(s) \quad (4)$$

2.3 HCl 分解法

盐酸分解工艺是分解白钨矿的有效手段(见反应式(5))，用理论量 200%~250% 浓度为 25%~30%的盐酸，在 60~70 ℃下可彻底分解白钨矿。在此过程中，钨矿转变成固体钨酸进入固相，而钙转变成 $CaCl_2$ 进入液相；液固分离后，经氨溶得到钨酸铵。但是，由于低品位钨矿中往往伴生有磷灰石等杂质，在分解过程中磷灰石同样被分解，生成磷酸进入溶液，而磷又很容易与钨形成杂多酸，一个 P 原子最多可以络合 12 个 W 原子，导致本应进入固相的钨转入溶液，从而造成钨的大量损失，因此，HCl 分解只能处理优质白钨精矿。另外，升高温度可增大扩散系数，降低溶液粘度，加速浸出过程，但温度过高又会导致 HCl 挥发。而早期盐酸分解法使用敞开式浸出槽，盐酸的挥发和腐蚀问题十分严重。之后虽然自贡硬质合金厂开发出密闭酸分解设备，使情况有所好转，但由于这一工艺的先天性问题，自贡硬质合金厂目前已经停用。

$$CaWO_4(s)+2HCl(aq) = H_2WO_4(s)+CaCl_2(aq) \quad (5)$$

2.4 磷酸钠分解法

自贡硬质合金厂还研发了磷酸钠分解白钨矿的工艺[30−31]。该工艺是采用 NaOH 中和磷酸生成磷酸钠，磷酸钠进一步与白钨矿进行反应生成溶解度极低的羟基磷灰石(见反应式(6))，使 $CaWO_4$ 分解。由于这一分解过程的热力学推动力非常大，分解时需要的磷酸钠过量系数较小。但分解过程中生成的磷灰石容易包裹在白钨矿表面，形成阻滞膜，因此需要将原料细磨至 37.4μm 以下，且要在 180 ℃的条件下进行压煮。

$$5CaWO_4(s)+NaOH(aq)+3Na_3PO_4 = 5Na_2WO_4(aq)+Ca_5(PO_4)_3OH(s) \quad (6)$$

2.5 苏打压煮法

苏打压煮法是一种可以处理低品位白钨矿的分解方法。早在二次世界大战之前国外就研究出了苏打压煮分解白钨矿的工艺。分解过程中，矿石中的钨转变为钨酸钠进入溶液，钙则与碳酸根结合生成碳酸钙进入渣相(见反应式(7))。一般苏打用量在理论量的 3 倍以上，温度在 200 ℃以上，渣含钨可以控制在 0.5%以下。但是苏打压煮法不适合处理黑钨矿，如果原料中含有黑钨矿，则还需要按理论量加入分解黑钨所需要的 NaOH。此外，初始苏打浓度对分解具有显著影响。一般来讲，初始 Na_2CO_3 浓度不能超过 230 g/L，否则浸出率就会迅速下降。因此，苏打压煮的单位生产能力较低。并且苏打压煮还会导致高压釜的碱脆问题。改革开放初期，我国装备制造能力相对较低，因此该工艺虽有研究，但未有工业应用。“九五”期间，郴州柿竹园矿一度建有苏打压煮车间，用于处理复杂钨中矿。此外也有人用苏打压煮处理碱压煮钨渣进一步回收钨。近年来，在河南栾川，苏打压煮用来处理选钼尾渣的低品位白钨矿[32−34]。

$$CaWO_4(s)+Na_2CO_3(aq) = Na_2WO_4(aq)+CaCO_3(s) \quad (7)$$

2.6 硫磷混酸协同浸出

进入 21 世纪以来，随着社会和经济的发展，一方面政府和公民对环境保护的意识进一步增强。2014 年，环保部对钨钼冶炼进行了严格的环保核查；2016 年，碱煮渣被列入危险废弃物名录[35]；2018 年上半年，钨主产区赣州的钨冶炼企业在环保巡视过程中被大面积关停。另一方面化工原料的价格也在逐步升高。钨冶炼碱压煮工艺所需的 NaOH，价格由早期的 1500 元/t 飙升到 5500 元/t 左右，加之近两年实施的环保税制度，企业的生产成本极大增加。而且多年开采，白钨矿已成为主要的钨矿物资源，且原矿品位下降，导致选冶愈加困难。

中南大学推出的硫磷混酸协同处理白钨矿技术[36]，以价格低廉的硫酸作为主浸出剂，且无碱煮废渣的产生，市场占有率逐渐升高。浸出时，白钨矿中的钙与硫酸结合形成石膏进入渣相，而钨则与磷酸络合形成磷钨杂多酸进入液相(见反应式(8))。浸出过程中的热力学推动力大，并且浸出产物硫酸钙晶型粗大不易形成包裹，因此该过程在常压条件下就能进行。另外，石膏浸出渣可用作水泥填料，浸出液在提取钨之后补酸返回浸出，从而解决了废渣和废水排放的问题，成为钨的新一代清洁冶炼工艺。

该工艺浸出过程温度仅为 80~90 ℃，不需要压力容器，大大减低了设备投资成本。并且其不仅实现了连续浸出、连续过滤，还具有母液循环废水排放少、钼直接回收不产生除钼渣、钨矿分解率高和渣含钨低等优点。该技术在厦门钨业的通力合作下成功实现产

业化，目前已覆盖全国约 20%的钨产量，并被列入《中国钨工业发展规划(2016—2020)》的工作重点[37]。该技术获得 2018 年国家技术发明二等奖。

$$\mathrm{CaWO_4(s)+H_3PO_4(aq)+H_2SO_4(aq)\longrightarrow CaSO_4\cdot \mathit{n}H_2O(s)+H_3[PW_{12}O_{40}](aq)} \quad (8)$$

2.7　钨的二次资源再生

另外，改革开放后，我国钨二次资源的再生得到重视。事实上，硬质合金再生技术从 1975 年开始起步[38]，目前回收量已经达到硬质合金产量的 30%，其中以河北清河和湖南株洲为代表。钨再生的主要方法为锌熔法[39]，另外还有选择性电化学溶解法[40]、高温破碎法等。随着我国对环境保护和二次资源利用认识的提高，钨的再生产业将得到进一步发展。

3　钨浸出液的净化转型

传统方法获得的粗钨酸钠溶液，通常含有 P、As、Si 等杂质。这些杂质不仅会污染钨制品，在冶炼过程中还会与钨形成杂多酸，从而造成钨的大量损失。因此无论是苛性钠分解黑钨矿，还是盐酸分解白钨矿，在早期钨矿物分解工艺中，工厂甚至会将钨精矿氧化焙烧预先脱除精矿中的磷、砷、硫以及浮选剂等杂质，再进行浸出。

现代工艺中取消了预除杂工艺，钨矿浸出后得到粗钨酸钠溶液，需要深度去除杂质并转型为钨酸铵溶液，才能进一步生产钨的纯化合物，进而用于制备钨粉和其它钨制品。早期的钨冶炼工艺，钨的净化与转型关联性弱。净化主要采用镁盐沉淀法或铝盐沉淀法去除粗 Na_2WO_4 溶液中的磷、砷、硅、氟，再用 $CaCl_2$ 沉淀获得人造白钨，然后盐酸分解人造白钨获得中间产品钨酸。所以，无论是以钨酸直接制备三氧化钨还是先获得 APT 再煅烧制备三氧化钨，其总的生产流程均较长且酸碱等化学试剂消耗量大，废水废渣排放量多，环境污染非常严重。因此，在改革开放初期这些方法就已逐渐被淘汰，取而代之的是离子交换技术和萃取法。其中离子交换技术于 1978 年实现工业生产，萃取法在 1980 年取得试验成功。萃取法又以叔胺萃取剂直接从钨矿苛性钠浸出液中萃取钨的技术最为典型。这两项技术均在改革开放后得到大规模应用，在当时国际上属于领先水平[41]。

另外，随着我国钨资源状况变差，浸出液中的 Mo 含量呈现逐渐增长的趋势，并且由于 W/Mo 化学性质十分接近，Mo 的高效去除成为净化过程的一个重要难题，我国在钨钼分离方面取得突出成果。

3.1　离子交换法

加拿大是最早实现利用离子交换吸附法将 Na_2WO_4 溶液转为$(NH_4)_2WO_4$溶液的国家[9]。加拿大能源矿业局在处理低品位白钨矿的浸出工艺中，用盐酸分解白钨精矿，再用 NaOH 浸出获得粗 Na_2WO_4 溶液，随后用铵型弱阳离子交换树脂将溶液中的 Na^+交换为 NH_4^+，获得钨酸铵溶液；而吸附了 Na^+的树脂再用 NH_4Cl 溶液解吸再生。这一工艺实现了 Na_2WO_4 到 $(NH_4)_2WO_4$ 的转型，但不具备净化除磷、砷、硅的能力。

中国研发的离子交换法在钨冶炼中的应用是一个创举[42]。与国外的阳离子交换不同，该工艺主要是利用了强碱性阴离子交换树脂(季铵盐类)对 WO_4^{2-} 的亲和力强于磷、砷、硅等阴离子杂质的特性，当含钨溶液经过阴离子交换树脂柱时，WO_4^{2-}优先与树脂结合，而磷、砷、硅由于结合能力弱而留在交换母液中，从而实现磷砷硅等杂质的净化(见反应式(9))；上柱后，再利用高浓度的 NH_4Cl 溶液，推动 Cl^-与 WO_4^{2-} 发生交换，从而实现 WO_4^{2-} 的解吸，并与 NH_4^+ 形成 $(NH_4)_2WO_4$ 溶液(见反应式(10))；与此同时，经过解吸，树脂又转变为氯型，树脂实现再生，可重新用于吸附。

$$2\overline{\mathrm{R_4NCl}}+\mathrm{WO_4^{2-}} = \overline{\mathrm{(R_4N)_2WO_4}}+2\mathrm{Cl^-} \quad (9)$$

$$\overline{\mathrm{(R_4N)_2WO_4}}+2\mathrm{NH_4Cl(aq)} = 2\overline{\mathrm{R_4NCl}}+\mathrm{(NH_4)_2WO_4(aq)} \quad (10)$$

从以上技术思路中可以看出，在离子交换过程中，钨同时完成了从粗钨酸钠溶液到钨酸铵溶液的转型与净化，无需再处理，且解吸过程实现了树脂的再生。该工艺由于简单实用，迅速在国内得到广泛应用[42]。但是离子交换法工作时，原液的钨浓度不能高，否则会导致其工作容量下降。究其原因，一方面是由于反应过程是等当量交换，越高的 WO_4^{2-} 浓度致使解吸下的 Cl^-浓度也高，而产物 Cl^-浓度升高使 WO_4^{2-} 从树脂上解吸下来的趋势加大，因此处理常规料液 WO_3 浓度不能超过 25 g/L；另一方面，溶液中钨的浓度越高，则密度越大，因此高浓度离子交换时容易提前漏穿。在实际生产中，一般浸出液中钨的浓度在 200 g/L 以上甚至更高，为了进行离子交换需要将浸出液进行稀释，导致大量废水的产生。通过采用逆流加料防止料液漏穿、串柱操作提升单柱吸附容量、调整含钨离子的富存状态以增加对树脂的亲和力[43−44]等措施，可实现较高浓度的离子交换，使废水排放大幅度减少。

以上离子交换工艺主要衔接的是 NaOH 压煮法。如 2.5 节中苏打压煮法所述，我国曾研究过苏打压煮低品位钨矿的工艺，并建立过生产线。为这一工艺的配套，何立新用季铵盐强碱性阴离子交换树脂处理苏打压煮浸出液，发现季铵盐型树脂对 WO_4^{2-} 的亲和力大于 CO_3^{2-}，因此提出，吸附了钨的离子交换后液可再补足苏打返回压煮[45−47]，可以降低 Na_2CO_3 消耗。

3.2 溶剂萃取法

萃取过程的机理本质上与离子交换相同，它们的功能团都是季铵或叔胺，只是所链接的烃基骨架有所不同。当骨架的分子量足够大时呈固相，就是离子交换树脂；当碳链不够长、分子量不够大时呈液相，就是萃取剂。只是液固相能否流动的因素，造成了操作上的差异，也就形成了离子交换工艺和萃取工艺[48−50]。钨的萃取工艺出现较早，在 20 世纪 80 年代初，有机相中的 WO_3 浓度已达 100 g/L，美国的钨冶炼厂，多采用高压浸出−液液萃取工艺。萃取工艺取代了传统冶炼过程中的白钨沉淀、盐酸分解和氨溶三道工序，可减少酸碱试剂的反复使用，降低了废水排放，大大简化了工艺流程[51]。我国钨提取冶金中的萃取工艺应用相对离子交换工艺较晚，但发展和工业应用迅速。目前我国钨冶金采取的萃取工艺主要是叔胺萃取工艺。

叔胺为弱碱性萃取剂，不能直接处理碱性较强的浸出液，只能在酸性体系下工作，因此需要对浸出液进行调酸处理。但酸性体系下，磷、砷、硅等杂质容易与钨酸根形成杂多酸，杂质不但不能分离，还会导致萃取过程中形成有害的第三相，所以需要预先将磷、砷、硅去除。在调酸过程中，当 pH=10 左右时，硅首先形成硅酸沉淀，从而可过滤去除，磷、砷则继续留在溶液中；通过加入可溶镁盐，可使磷、砷形成镁盐沉淀得以去除；再通过调酸至 pH=2.5 左右，钨此时以同多酸根离子形式存在。钨同多酸根的电价高、半径大，与有机相的亲和力远大于溶液中 SO_4^{2-}、Cl^-等其它阴离子，即可用叔胺萃取。萃取液经氨水反萃，可得到钨酸铵溶液，经进一步蒸发结晶得到高纯化合物—仲钨酸铵(APT)。

季铵盐萃取剂是强碱性萃取剂，可以在碱性条件下萃取。季铵盐萃取钨最早由苏联人发明。与国内不同，苏联一直有苏打压煮工艺处理钨矿的流程。苏打压煮时，钨矿中的钨以 WO_4^{2-} 形式进入溶液。由于苏打压煮工艺需要使用大大过量的苏打，浸出液中还剩有相当量的 CO_3^{2-}，造成有害排放。为了改变这一现象，80 年代末，苏联冶金学家开发了季铵盐碱性萃取的方法[52]。由于季铵盐对阴离子的亲和力顺序由大到小 次为 HCO_3^-、WO_4^{2-}、CO_3^{2-}，因此，可采用负载了 CO_3^{2-} 的季铵盐萃取剂与溶液接触，使得 WO_4^{2-} 被萃取进入有机相，交换下的 CO_3^{2-}进入萃余液，萃余液补足苏打就可返回进入下一步的压煮(见反应式(11))，从而大幅减少了有害盐的排放。下一步将负载钨的有机相与 NH_4HCO_3 溶液接触，由于 HCO_3^-与有机相的亲和力大于 WO_4^{2-}，钨被反萃下来，形成钨酸铵溶液(见反应式(12))。随后，萃取剂则需要与碱性溶液接触，使有机相负载的 HCO_3^-被 NaOH 中和成为 CO_3^{2-}。而由于 CO_3^{2-} 与有机相的亲和力比 WO_4^{2-} 弱，有机相又恢复了萃取钨的能力，进入下一周期操作(见反应式(13))。进入 21 世纪后，国内在此基础上也进行深入研究，该工艺在目前河南栾川实现了工业化应用[34]。

$$(R_4N)_2CO_3(org)+Na_2WO_4(aq)=(R_4N)_2WO_4(org)+Na_2CO_3(aq) \tag{11}$$

$$(R_4N)_2WO_4(org)+2NH_4HCO_3(aq)=2R_4NHCO_3(org)+(NH_4)_2WO_4(aq) \tag{12}$$

$$2R_4NHCO_3(org)+2NaOH(aq)=(R_4N)_2CO_3(org)+Na_2CO_3(aq)+2H_2O \tag{13}$$

3.3 钨钼分离

钨冶金过程中另外一个重要的工序是钨钼分离，这一工序的重要性随着改革开放以来钨业的发展而日益凸显。

如前所述，钨的工业矿物主要有黑钨矿和白钨矿两种。由于成矿地球化学和结晶矿物学的原因，在黑钨矿的晶格中，相似元素 Mo 基本上不能形成类质同象取代，这导致黑钨精矿中 Mo 的含量很低，或者基本不含 Mo；而白钨矿晶格中，Mo 十分容易类质同象取代 W，从而形成高 Mo 白钨矿，极端的含 Mo 过高者，甚至称为钼钨钙矿。早期的钨冶炼主要处理易选易冶的黑钨矿，对除 Mo 工艺的需求很低或者没有。而早期在处理白钨矿方面(如自贡硬质合金厂处理高品质白钨矿)，因采用盐酸浸出，此过程中部分钼以可溶形式进入溶液，钨以钨酸形式沉淀，因此除钼的问题也不突出。但随着钨业的迅速发展，黑钨矿日益消耗殆尽，更多的白钨进入钨冶炼体系，也导致溶液中钼的含量迅速上升，除钼的任务越来越重。

早期面对除钼问题时，主要通过控制仲钨酸铵的结晶率抑制产品中的钼含量，或者采用国外经典的三硫化钼沉淀法除钼。三硫化钼沉淀法是在弱碱性溶液

中加入硫化剂(Na_2S, NaHS 等)，由于钼比钨更亲硫，钼酸根(MoO_4^{2-})转变为硫代钼酸根(MoS_4^{2-})，而钨仍保持为含氧酸根(WO_4^{2-})，再通过调酸使 MoS_4^{2-} 生成 MoS_3 沉淀后去除。但该方法钨损失大且会释放有毒 H_2S 气体。

硫代钼酸根与季铵盐萃取剂的亲和力远远大于钨酸根，故可采用萃取法将硫代钼酸根除去[53]。且因为季铵盐树脂与季铵盐萃取剂的功能团相同，也可以用离子交换法吸附去除溶液中的硫代钼酸根。1988 年，陈洲溪[54−55]的固定床离子交换除钼技术在广东四圈化工厂获得成功应用。2001 年，肖连生等[56−58]开发了“密实移动床−流化床离子交换技术”。负钼树脂采用流化床解吸，解吸速度快，亦获得成功应用[58]。无论是萃取还是离子交换，硫代钼酸根与有机相的结合能力都极强，因此，只能使用次氯酸钠或双氧水进行破坏性反萃或解吸，容易造成萃取剂或树脂的损坏。将季铵盐树脂换成叔胺或伯胺等弱碱性阴离子交换树脂，可大幅降低硫代钼酸根的结合能力，这为不用氧化剂破坏性解吸创造了条件，但同时会造成树脂对 Mo 的吸附容量的降低[59]。

受 Mo(W)-Cu(Ag)-S 簇合物化学研究的启发[60]，冶金工作者提出了“选择性沉淀法从钨酸盐溶液中深度除钼”的新工艺。仍然通过硫化，使 Mo 转化为 MoS_4^{2-} 而 W 仍以 WO_4^{2-} 存在[61−64]；再加入 Cu^{2+}或 $Cu(OH)_2$，使 Mo 以硫代钼酸盐形式沉淀除去(式(14))。

$$MoO_4^{2-} \xrightarrow{S^{2-}\text{ or }HS^-} MoO_{4-x}S_x^{2-} \xrightarrow{Cu^{2+}} \text{Mo-S-Cu}\downarrow \tag{14}$$

该方法不仅能除钼，同时还能使溶液中的砷、锡、锑等以硫代酸盐沉淀的形式除去[65−66]。因此，此技术一经推出，即在全国获得广泛应用，成为钨提取冶金的“标配”工艺[67−68]，获得 2001 年国家技术发明二等奖。

4　我国钨湿法冶炼流程演变

如前所述，我国早期的钨冶炼工艺主要为引进的盐酸分解法和苏打烧结法。在此基础上我国钨冶金工作者开发了一系列技术，以适应新的钨资源形势和环境保护要求。在演变过程中，钨冶炼发明的不断涌现推动了我国钨产业的整体发展，也获得了一批国家级奖项。本节将对我国钨冶炼的传统工艺和现代工艺的主流程进行概述，并对该转变过程中我国钨提起冶金的发展重要节点和所取得的成就进行总结。

4.1　传统工艺与现代工艺

依据技术发展变化，新中国成立以来，我国主流的钨提取冶金方法主要可分为传统流程和现代流程，归纳如图 6 和 7 所示。

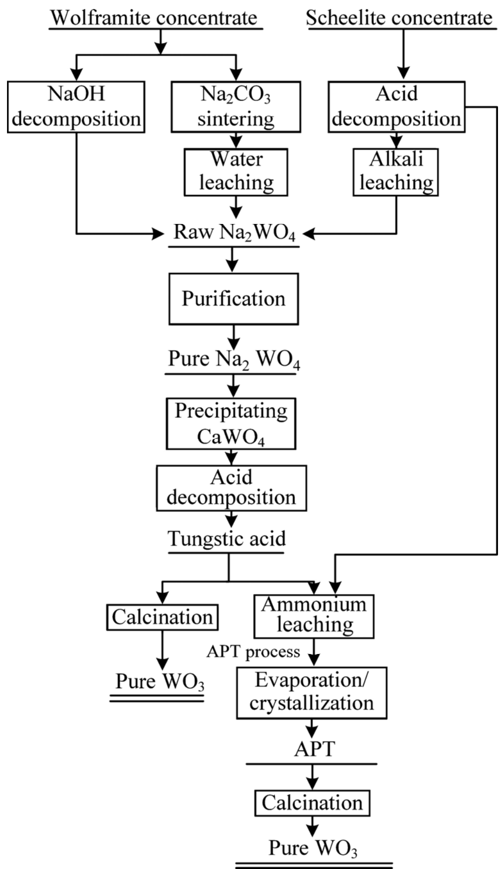

图 6　我国钨提取冶金传统工艺流程

Fig. 6　Flow chart of conventional tungsten extractive metallurgy process of China

与传统流程相比，现代提取冶金工艺流程更为简短。在处理矿物方面，高能耗的烧结工艺和专门处理黑钨精矿的浸出方法已经消失，目前已不再专门区分黑/白钨精矿，浸出工艺对原料具有更好的适用性。对于不同的浸出方式，采用了离子交换与有机萃取工艺，浸出液的净化与转型结合更为紧密。除此之外，现代工艺更加注重环保性，在生产源头上减少三废排放，降低对环境的影响。经过近 70 年不断的发展，一系列相关技术不断进步和完善，我国在钨提取冶金的理论、技术、生产上均居于世界领先地位。

4.2　我国钨提取冶金发展重要节点

表 1 列出了建国 70 年以来钨冶金发展过程中的重要时间节点。从早期苏联援建的株洲硬质合金厂，到

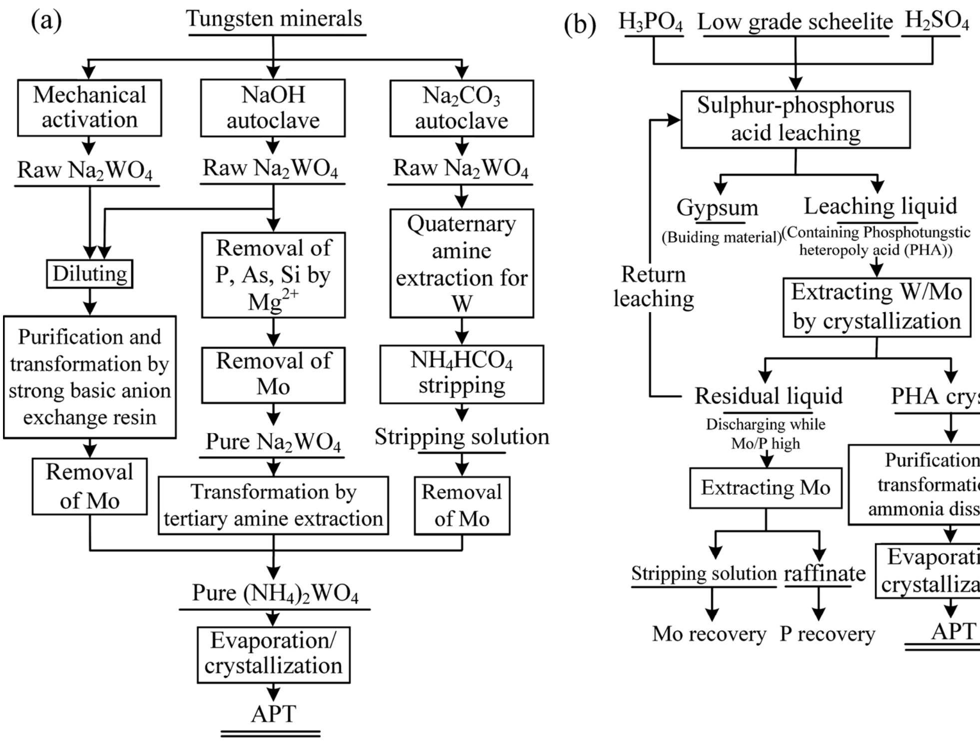

图 7　我国钨提取冶金现代工艺流程

Fig. 7　Flow chart of modern tungsten extractive metallurgy process of China: (a) Alkali process; (b) Acid process

表 1　建国 70 来钨提取冶金发展的重要时间节点

Table 1　Tungsten extractive metallurgy development within 70 years since 1949

时间段	重要事件	重要技术	科技奖励
1949 年~1958 年	株洲硬质合金厂 株洲八〇一厂	苏联引进的 HCl 分解白钨、 Na_2CO_3 烧结法分解黑钨、 NaOH 分解黑钨	
1959 年~1968 年	自贡硬质合金厂 南昌硬质合金厂	苏联引进的 HCl 分解白钨、 Na_2CO_3 烧结法分解黑钨、 NaOH 分解黑钨	
1969 年~1978 年		苏联引进的 HCl 分解白钨、 Na_2CO_3 烧结法分解黑钨、 NaOH 分解黑钨	
1979 年~1988 年	方毅副总理题词“振兴钨业” 厦门钨品厂 《中国钨业》	离子交换法 萃取法 离子交换除钼 热球磨	
1989 年~1998 年	钨定为保护开发矿种 赣州华兴钨制品有限公司	选择性沉淀法	白钨矿与黑白钨混合矿碱分解方法及设备(国家技术发明二等奖)
1999 年~2008 年	崇义章源钨制品有限公司	碱压煮 密实移动床/流化床离子交换 高浓度离子交换 共沉淀法除锡	选择性沉淀法从钨酸盐溶液中除钼、砷、锡、锑新工艺(国家技术发明二等奖) 白(黑)钨矿洁净高效制取超高性能钨粉体成套技术及产业(国家科技进步二等奖)
2009 年~2018 年	碱压煮废弃物危废 战略性矿产目录	季铵盐萃取苏打浸出液 硫磷混酸协同浸出	难冶钨资源深度开发应用关键技术(国家科技进步一等奖) 铵盐体系白钨绿色冶炼关键技术和装备集成创新产业化(国家科技进步二等奖) 基于硫磷混酸协同浸出的钨冶炼新技术(国家技术发明二等奖)

自建的自贡硬质合金厂，再到 20 世纪 80 年代厦门钨品厂，这些企业的建立见证了我国钨冶炼的发展历程；从 1993 年的“白钨矿与黑白钨混合矿碱分解方法及设备”到 2018 年“基于硫磷混酸协同浸出的钨冶炼新技术”，钨冶炼行业共获得 6 次国家科技奖励，这些荣誉既是对钨冶金工作者的奖励，又是钨产业技术发展的里程碑。

从表 1 中可以看出，20 世纪 80 年代以前，我国钨冶炼行业基本建立在株洲、赣州、自贡等地的钨冶炼企业，技术主要依靠苏联引进；20 世纪 80 年代热球磨的出现，是我国钨产业的转折，从此我国钨业开始较大规模地处理低品质非标钨矿；选择性沉淀法的提出，使钨钼分离的问题得到较为彻底的解决，行业对钨精矿中的钼含量基本上放开了限制；碱压煮工艺的推出又进一步放开了对浸出设备的要求，易于扩大生产规模；硫磷混酸工艺的出现，顺应了社会经济发展对环保的要求，解决了废渣、废水排放问题，取得了良好的应用效果。

5 结语

我国是钨资源的大国，伴随着改革开放的进程，在钨冶金技术不断发展的推动下，钨产业由低端钨资源开采逐步发展为高附加值钨产品生产。随着钨资源不断被开采，我国钨冶炼的原料品质逐渐下降，钨矿的浸出技术、浸出液的净化与转型技术也不断发展演变。新中国成立以来，我国钨冶金工作者紧追资源状况变化趋势，不断提升钨冶金技术以满足国家和社会发展需求，从而支撑了我国钨行业的可持续发展。从新中国成立以来，钨资源形式转变、钨冶炼技术发展进步和目前的钨产业现状可以预测，未来我国钨冶金将朝以下 4 个方向发展。

1) 低品位钨资源的高效利用。资源的日益消耗导致矿品位下降，为保证资源的总利用率，需结合选矿技术和矿物分解方法的特点，根据资源特点选择最佳技术路线。

2) 清洁生产。生态环境保护形式十分严峻，环保成本占据生产总成本的比例逐渐升高，新工艺新技术的推出需考虑安全环保性，如废渣废水的排放量，是否有危险废弃物产生等。

3) 杂质元素的深度分离。高新技术产业对钨产品的高纯化提出了更高要求，深度分离杂质元素有助于提升钨产品的高端化。

4) 二次资源回收。钨二次资源种类多，成分复杂，回收困难。回收技术应同时注重不同钨废料的适应性、回收产品质量以及回收成本等方面。

新形势下，环境保护对钨冶金流程的排放更为严格，高品质钨产品对净化除杂又提出了新要求。居安思危是时代赋予钨冶金人的使命，我们相信在新中国成立 70 年以来的钨冶金基础上和我国钨冶金工作者继续努力下，中国钨冶金将步入一个新的阶段。

REFERENCES

[1] 李洪桂. 稀有金属冶金学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1990: 54−56.
LI Hong-gui. Rare metal metallurgy[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1990: 54−56.

[2] 谭炎泮, 中国钨工业年鉴 2008[M]. 北京: 中国钨业协会, 2008.
TAN Yan-pan. The yearbook of tungsten industry of China 2008[M]. Beijing: China Tungsten Industry Association, 2008

[3] 李洪桂, 赵中伟. 中国钨冶金技术的进步 ——纪念中国钨业 100 年[J]. 中国钨业, 2007, 22(6): 7−10.
LI Hong-gui, ZHAO Zhong-wei. Progress of China's tungsten metallurgical technology in commemoration of the 100 years of China's tungsten industry[J]. China Tungsten Industry, 2007, 22(6): 7−10.

[4] 姚珍刚. 论中国钨冶炼工业的技术升级[J]. 中国钨业, 2004, 19(6): 15−18.
YAO Zhen-gang. Discussion on technical escalation of tungsten smelting of China[J]. China Tungsten Industry, 2004, 19(6): 15−18.

[5] 张启修. 再论钨冶炼技术的第二次革命[J]. 中国钨业, 1995(11): 9−13.
ZHANG Qi-xiu. Further discussion on second revolution of tungsten metallurgy[J]. China Tungsten Industry, 1995(11): 9−13.

[6] 李洪桂. 浅谈 15 年来我国钨精矿分解金属的进步和今后努力的方向[J]. 中国钨业, 1996(12): 46−49.
LI Hong-gui. A brief view on the progress of decomposing metals from tungsten concentrates in China in the past 15 years and the direction of future efforts[J]. China Tungsten Industry, 1996(12): 46−49.

[7] 王军. 关于我国钨业发展中若干重大问题的研究[J]. 中国钨业, 1999, 14(5/6): 3−6.
WANG Jun. Research on the important problems in the development of tungsten industry in China[J]. China

Tungsten Industry, 1999, 14(5/6): 3−6.

[8] 祝修盛. 中国钨工业年鉴 2005[M]. 北京: 中国钨业协会, 2005.
ZHU Xiu-sheng. The yearbook of tungsten industry of China 2005[M]. Beijing: China Tungsten Industry Association, 2005.

[9] 国外钨业调研[M]. 北京: 冶金部情报研究总所. 1981.
Investigation of abroad tungsten industry[M]. Beijing: General Institute of Information Research and Ministry of Metallurgy, 1981.

[10] 彭少方. 钨冶金学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1981.
PENG Shao-fang. Tungsten metallurgy[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1981.

[11] 方　奇. 苛性钠压煮法分解白钨矿[J]. 中国钨业, 2001, 16(5/6): 80−81.
FANG Qi. Decomposition of scheelite by caustic sodium pressure leaching[J]. China Tungsten Industry, 2001, 16(5/6): 80−81.

[12] 李洪桂. 钨冶金学[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2010.
LI Hong-gui. Tungsten metallurgy[M], Changsha: Central South University Press, 2010.

[13] 王文强, 赵中伟. 钨提取冶金中钨钼分离研究进展[J]. 中国钨业, 2015, 30(1): 49−55.
WANG Wen-qiang, ZHAO Zhong-wei. Progress in separation of tungsten and molybdenum from tungsten extraction metallurgy[J]. China Tungsten Industry, 2015, 30(1): 49−55.

[14] 赵中伟, 陈星宇, 刘旭恒, 李江涛. 新形势下钨提取冶金面临的挑战与发展[J]. 矿产保护与利用, 2017(1): 98−102.
ZHAO Zhong-wei, CHEN Xing-yu, LIU Xu-heng, LI Jiang-tao. The challenge and development for the tungsten extraction technique under new situation[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2017(1): 98−102

[15] 张洪川. 世界钨资源供需形式分析[D]. 北京: 中国地质大学, 2017.
ZHANG Hong-chuan. Analysis of the supply-demand situation of the world’s tungsten resources[D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 2017.

[16] 高玉德. 我国钨矿资源特点及选矿工艺研究进展[J]. 中国钨业. 2016, 31(5).
GAO Yu-de. The characteristics and research advances of mineral processing technologies of Chinese tungsten resources[J]. China Tungsten Industry, 2016, 31(5).

[17] 姚珍刚. 氟化钠压煮分解白钨精矿工艺研究[J]. 中国钨业, 1999, 14(5/6): 167−170.
YAO Zhen-gang. Research on NaF autoclave process for scheelite leaching[J]. China Tungsten Industry, 1999, 14(5/6): 167−170.

[18] 赵中伟, 李江涛, 陈星宇, 刘旭恒. 我国白钨矿钨冶炼技术现状与发展[J]. 有色金属科学与工程, 2013, 4(5): 11−14.
ZHAO Zhong-wei, LI Jiang-tao, CHEN Xing-yu, LIU Xu-heng. Technology status and development of scheelite metallurgy in China[J]. Nonferrous metals Science and Engineering, 2013, 4(5): 11−14.

[19] 刘良先. 中国钨工业年鉴 2014/2015/2016/2017[M]. 北京: 中国钨业协会, 2014/2015/2016/2017.
LIU Liang-xian. The yearbook of tungsten industry of China 2014/2015/2016/2017/2018[M]. Beijing: China Tungsten Industry Association, 2014/2015/2016/2017.

[20] 黄秀娇, 刘国宝. 钨冶金专利技术综述[J]. 中国科技信息, 2018(2): 24−25.
HUANG Xiu-jiao, LIU guo-bao. Overview of patent technology for tungsten metallurgy[J]. China Science and Technology Information, 2018(2): 24−25.

[21] 李洪桂, 刘茂盛, 思泽金, 戴朝嘉, 何雅康, 李　军, 何光兰, 龚春香, 刘　静, 李　良. 白钨精矿与黑白钨混合矿碱分解方法及设备: 中国, CN85100350A[P]. 1986−08−27.
LI Hong-gui, LIU Mao-sheng, SI Ze-jin, DAI Chao-jia, HE Kang-ya, LI Jun, HE Guang-lan, GONG Chun-xiang, LIU Jing, LI Liang. Alkali decomposition method and equipment for scheelite concentrate and scheelite mixed ore: China, CN85100350A[P]. 1986−08−27.

[22] 何利华, 刘旭恒, 赵中伟, 梁　勇. 钨矿物原料碱分解的理论与工艺[J]. 中国钨业, 2012, 27(2): 22−27.
HE Li-hua, LIU Xu-heng, ZHAO Zhong-wei, LIANG Yong. Theory and technology on the alkali decomposition of tungsten ores[J]. China Tungsten Industry, 2012, 27(2): 22−27.

[23] ZHAO Z W, Li H G. Thermodynamics for leaching of scheelite-pseudo-ternary-system phase and it’s application[J]. Metallurgy and Materials Transaction B, 2008, 39B: 519−524

[24] ZHAO Z W, LIANG Y, LIU X H, CHEN A L, LI H G. Sodium hydroxide digestion of scheelite by reactive extrusion[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2011, 29(6): 739−742.

[25] 李洪桂, 刘茂盛, 孙培梅, 李运娇, 苏鹏抟. 适应钨资源形势的变化开拓钨冶金的新工艺[J]. 中国钨业, 1999, 14(5/6): 136−139.
LI Hong-gui, LIU Mao-sheng, Sun Pei-mei, LI Yun-jiao, SU

Peng-tuan. Adapting to the change of tungsten resources situation and developing new process of tungsten metallurgy[J]. China Tungsten Industry, 1999, 14(5/6): 136−139.

[26] 李洪桂, 李运娇, 孙培梅, 刘茂盛. 钨矿物原料 NaOH 分解过程中抑制杂质的研究[J]. 中国工程科学, 2000, 2(3): 59−61.
LI Hong-gui, LI Yun-jiao, SUN Pei-mei, LIU Mao-sheng. Studies on the inhibition of impurities in caustic decomposition of tungsten concentrates[J]. Engineering Science, 2000, 2(3): 59−61.

[27] 李洪桂, 刘茂盛, 孙培梅, 李运娇, 苏鹏抟. 白钨精矿与黑钨精矿混合矿碱分解的方法与设备[J]. 中国科学基金, 1997: 210−212
LI Hong-gui, LIU Mao-sheng, Sun Pei-mei, LI Yun-jiao, SU Peng-tuan. Introduction of a new achievement: process and equipment of caustic decomposition of low-grade scheelite and scheelite-wolframite mixed concentrates[J]. China Science Foundation, 1997: 210−212

[28] 涂松柏. 碱法分解白钨矿的热力学研究[D]. 长沙: 中南大学, 2011.
TU Song-bai. Thermodynamic study on alkaline decomposition of scheelite[D]. Changsha: Central South University, 2011.

[29] 李裕芳, 赖道玉. 高碱浸出含高白钨黑钨矿的试验研究[J]. 中国钨业, 1991(5): 17−19, 37.
LI Yu-fang, LAI Dao-yu. High alkaili leaching of wolframite containing high scheelite[J]. China Tungsten Industry, 1991(5): 17−19, 37.

[30] 赵本福, 肖新志, 董旭彪. 以含钙钨矿粉为原料生产钨酸钠溶液的方法: 中国, CN03117868.5[P]. 2003−05−16.
ZHAO Ben-fu, XIAO Zhi-xin, DONG Xu-biao. Method of producing Na_2WO_4 from calcium-containing tungsten ore: China, CN03117868.5[P]. 2003−05−16.

[31] 杨幼明, 万林生, 张子岩. 碱性条件下磷酸盐分解白钨试验研究[J]. 中国钨业, 2006, 21(5): 32−36.
YANG You-ming, WAN Lin-sheng, ZHANG Zi-yan. Decomposition of scheelite using phosphate on alkali condition[J]. China Tungsten Industry, 2006, 21(5): 32−36.

[32] 张贵清, 张启修. 一种钨湿法冶金清洁生产工艺[J]. 稀有金属, 2003, 27(2): 254−257.
ZHANG Gui-qing, ZHANG Qi-xiu. A new clean production technology for tungsten hydrometallurgy[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2003, 27(2): 254−257.

[33] 关文娟, 张贵清. 用季铵盐从模拟钨矿苏打浸出液中直接萃取钨[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(7): 1756−1762.
GUAN Wen-juan, ZHANG Gui-qing. Extraction of tungsten from simulated autoclave-soda leaching liquor of scheelite with quaternary ammonium salt[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(7): 1756−1762.

[34] 张贵清, 关文娟, 张启修, 肖连生, 李青刚, 曹佐英. 从钨矿苏打浸出液中直接萃取钨的连续运转试验[J]. 中国钨业, 2009, 24(5): 49−52.
GUAN Wen-juan, ZHANG Gui-qing, ZHANG Qi-xiu, XIAO Lian-sheng, LI Qing-gang, CAO Zuo-ying. Continuous-running experiment for direct solvent extraction of tungsten from autoclave-soda leaching liquor of scheelite[J]. China Tungsten Industry, 2009, 24(5): 49−52.

[35] 国家危险废物名录(2016). 中华人民共和国固体废物污染环境防治法[S].
National Hazardous Waste Category (2016). Law of the people's republic of China on the prevention and control of solid waste pollution[S].

[36] 杨凯华, 张文娟, 何利华, 李永立, 郭福亮, 陈星宇, 李江涛, 刘旭恒, 赵中伟. 硫磷混酸浸出黑钨矿动力学[J]. 中国有色金属学报, 2018, 28(1): 175−182.
YANG Kai-hua, ZHANG Wen-juan, HE Li-hua, LI Yong-li, GUO Fu-liang, CHEN Xing-yu, LI Jiang-tao, LIU Xu-heng, ZHAO Zhong-wei. Leaching kinetics of wolframite with sulfuric-phosphoric acid[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2018, 28(1): 175−182.

[37] 中国钨业协会. 中国钨工业发展规划(2016−2020 年)[J]. 中国钨业, 2017, 32(1): 9−15.
China Tungsten Industry Association. Development plan of tungsten industry in China (2016−2020)[J]. China Tungsten Industry, 2017, 32(1): 9−15.

[38] 周新华, 王力民, 彭英健. 我国硬质合金再生产业现状与发展[J]. 硬质合金, 2016, 33(5): 356−364.
ZHOU Xin-hua, WANG Li-min, PENG Ying-jian. Status and development of cemented carbide recycling industry in China[J]. Cemented Carbide, 2016, 33(5): 356−364.

[39] 邝海. 锌熔法回收废旧硬质合金的研究进展[J]. 稀有金属与硬质合金, 2016, 44(5): 79−82.
KUANG Hai. The latest development of waste cemented carbide recovery with zinc melting method[J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2016, 44(5): 79−82.

[40] 谭翠丽, 许开华. 一种从废弃硬质合金回收碳化钨的方法: 中国, CN201010210020.3[P]. 2010−06−25.
TAN Cui-li, XU Kai-hua. A method of recovering tungsten carbide from waste cemented carbide: China,

CN201010210020.3[P]. 2010−06−25.

[41] 胡兆瑞. 离子交换法冶炼钨工艺的诞生和发展[J]. 中国钨业, 1997(Z1): 41−43.
HU Zhao-rui. Birth and development of ion exchange process for tungsten metallurgy[J]. China Tungsten Industry, 1997(Z1): 41−43.

[42] 胡兆瑞. 离子交换法在钨冶炼中的应用[J]. 中国钨业, 1994(5): 1−4.
HU Zhao-rui. Application of ion exchange method in tungsten metallurgy[J]. China Tungsten Industry, 1994(5): 1−4.

[43] 赵中伟. 用于处理高浓度钨酸钠溶液的离子交换新工艺[J]. 中国钨业, 2005, 20(1): 33−35.
ZHAO Zhong-wei. A novel ion exchange process for treating thick solution of sodium tungstate[J]. China Tungsten Industry, 2005, 20(1): 33−35.

[44] 刘旭恒, 胡　芳, 赵中伟. 大孔型树脂处理高浓度钨酸钠溶液[J]. 中国有色金属学报, 2014, 24(7): 1895−1900.
LIU Xu-heng, HU Fang, ZHAO Zhong-wei. Treatment of high concentration sodium tungsten with microporous resin[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2014, 24(7): 1895−1900.

[45] 何立新, 李洪桂, 任鸿九. 离子交换法处理钨矿物原料苏打压煮母液的研究[J]. 中南工业大学学报, 1995, 26(6): 761−765.
HE Li-xin, LI Hong-gui, REN Hong-jiu. A study on the treatment of soda digestion solution of tungsten concentrate by ion-exchange process[J]. Journal of Central South University Technology, 1995, 26(6): 761−765.

[46] 何立新, 李洪桂, 任洪九. 离子交换法处理苏打压煮钨矿母液的研究[J]. 中国钨业, 1996(1): 16−20.
HE Li-xin, LI Hong-gui, REN Hong-jiu. A study on the treatment of soda digestion solution of tungsten concentrate by ion-exchange process[J]. China Tungsten Industry, 1996, (1): 16−20.

[47] 何立新. 离子交换发处理柿竹园难选钨中矿苏打业主液的工艺研究[D]. 长沙: 中南工业大学, 1993.
HE LI-xin. A study on the treatment of soda digestion solution of Shizhuyuan tungsten middling by ion-exchange process[D]. Changsha: Central South University of Technology, 1993.

[48] 李会强, 唐忠阳, 何利华, 陈星宇. 离子交换技术在钨冶金中的应用与进展[J]. 中国钨业, 2014, 29(5): 34−39.
LI Hui-qiang, TANG Zhong-yang, HE Li-hua, CHEN Xing-yu. Applications and developments of ion exchange technology in tungsten metallurgy[J]. China Tungsten Industry, 2014, 29(5): 34−49.

[49] 张启修, 肖连生, 龚柏凡. 一步离子交换法生产 APT 新工艺的沿革与现状[J]. 中国钨业, 2000, 15(1): 23−25.
ZHANG Qi-xiu, XIAO Lian-sheng, GONG Bai-fan. The development course and status of producing apt with one-step ion exchange process[J]. China Tungsten Industry, 2000, 15(1): 23−25.

[50] 罗　军, 袁喜振. 溶剂萃取法提取钨研究现状[J]. 中国钨业, 2017, 32 (2): 56−59.
LUO Jun, YUAN Xi-zhen. Research status of tungsten extraction by solvent method[J]. China Tungsten Industry, 2017, 32(2): 56−59.

[51] 钱景贤, 薛饶伯. 钨冶金学[M]. 北京: 中国工业出版社. 1961.
QIAN Jing-xian, XUE Rao-bo. Tungsten metallurgy[M]. Beijing: China Industry Press. 1961

[52] ZAITSEV V P, IVANOV I M, KALISH N K, US T V. Scientific foundations of a new extraction technology for the processing of tungsten containing solution[C]// Proceedings of the Second International Conference on Hydrometallurgy (ICHM). Changsha: International Academic Publishers, 1992: 768−772.

[53] 黄蔚庄, 龚柏凡, 张启修. 溶剂萃取硫代钼酸盐分离钨钼[J]. 中国有色金属学报. 1995, 5(1): 45−47.
HUANG Wei-zhuang, GONG Bai-fan, ZHANG Qi-xiu. Separation of tungsten and molybdenum by solvent extraction of thiomolybdate[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1995, 5(1): 45−47.

[54] 陈洲溪, 黄芍英, 周良益, 龚柏凡, 黄蔚庄. 离子交换法分离钨酸盐溶液中的钼: 中国, CN88105712.6[P]. 1988−05−16.
CHEN Zhou-xi, HUANG Shao-ying, ZHOU Liang-yi, GONG Bai-fan, HUANG Wei-zhuang. Separation of molybdenum from tungstate solution by ion exchange: China, CN88105712.6[P]. 1988−05−16.

[55] 陈洲溪. 离子交换法从钨酸盐溶液中除钼新工艺已通过鉴定[J]. 中国钨业, 1993(1): 35.
CHEN Zhou-xi. Identification of a new process for removing molybdenum by ion exchange[J]. China Tungsten Industry, 1993(1): 35.

[56] 肖连生, 曹佐英, 张贵清, 李青刚, 龚柏藩, 张启修. 树脂吸附沉淀法除钼的工业实践[J]. 中国钨业, 2009, 24(5): 53−55.
XIAO Lian-sheng, CAO Zuo-ying, ZHANG Gui-qing, LI

Qing-gang, GONG Bai-fan, ZHANG Qi-xiu. Molybdenum removal by the functions of adsorption and precipitation of resin[J]. China Tungsten Industry, 2009, 24(5): 53−55.

[57] 肖连生, 张启修, 龚柏藩, 黄芍英. 密实移动床−流化床离子交换技术从钨酸盐溶液中除钼试验研究[J]. 矿冶工程, 2001, 21(3): 66−71.

XIAO Lian-sheng, ZHANG Qi-xiu, GONG Bai-fan, HUANG Shao-ying. Separation of molybdenum from tungstate solution by a combination of moving packed bed and fluid bed ion exchange technique[J]. Mine Engineering, 2001, 21(3): 66−71.

[58] 肖连生, 张启修, 龚柏藩, 黄芍英. 密实移动床−流化床离子交换除钼技术在工业上的应用[J]. 中国钨业，2001, 16(2): 26−29.

XIAO Lian-sheng, ZHANG Qi-xiu, GONG Bai-fan, HUANG Shao-ying. The industrial application of removing molybdenum technology in packed moving bed by fluid bed ion-exchange[J]. China Tungsten Industry, 2001, 16(2): 26−29

[59] 霍广生, 彭　超, 陈星宇, 廖春华, 陈　静. 利用弱碱性阴离子交换树脂从硫化后的钨酸钠溶液中吸附除钼[J]. 中国有色金属学报, 2014, 24(6): 1623−1628.

HUO Guang-sheng, PENG Chao, CHEN Xing-yu, LIAO Chun-hua, CHEN Jing. Removal of Mo from sulfurized tungsten solution by using alkalescent anion exchange resin[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2014, 24(6): 1623−1628.

[60] 忻新泉, 郎建平, 郁开北, 周忠远, 陈民秦, 郑培菊, 康北笙, 蔡进华. 低热固相反应合成 Mo(W)-Cu(Ag)-S 簇合物[J]. 无机化学学报, 1992, 8(4): 472−480.

XIN Xin-quan, LANG Jian-ping, YU Kai-bei, ZHOU Zhong-yuan, CHEN Min-qin, ZHENG Pei-ju, KANG Bei-sheng, CAI Jin-hua. Synthesis of new cluster compounds by solid state reaction at low heating temperature[J]. Journal of Inorganic Chemistry. 1992, 8(4): 472−480.

[61] 李洪桂, 赵中伟, 霍广生. 相似元素的深度分离[J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(1): 234−239.

LI Hong-Gui, ZHAO Zhong-wei, HUO Guang-sheng. Deep separation of resemble elements[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2003, 13(1): 234−239.

[62] 张家靓, 赵中伟, 陈星宇, 刘旭恒. W-Mo-H_2O 体系钨钼分离的热力学分析[J]. 中国有色金属学报，2013，23(5): 1463−1469.

ZHANG Jia-liang, ZHAO Zhong-wei, CHEN Xing-yu, LIU Xu-heng. Thermodynamic analysis for separation of tungsten and molybdenum in W-Mo-H_2O system[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2013, 23(5): 1463−1469.

[63] 霍广生, 赵中伟, 李洪桂, 孙培梅, 李运娇. 不同金属硫化物从钨酸盐溶液中除钼的效果[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(2): 302−305.

HUO Guang-sheng, ZHAO Zhong-wei, LI Hong-gui, SUN Pei-mei, LI Yun-jiao. Removing molybdenum from tungstate solution with metal sulfides[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(2): 302−305.

[64] 霍广生, 李洪桂, 孙培梅, 李运娇, 苏鹏抟. 弱碱性阴离子交换树脂在钨钼分离中的应用[J]. 中南工业大学学报, 2000, 31(1): 30−33.

HUO Guang-sheng, LI Hong-gui, SUN Pei-mei, LI Yun-jiao, SU Peng-tuan. The application of alkalescent ion exchange resin in the process of separating tungsten and molybdenum[J]. Journal of Central South University Technology, 2000, 31(1): 30−33.

[65] 李洪桂, 孙培梅, 李运娇, 赵中伟, 苏鹏抟, 刘茂盛. 钼酸盐溶液中除钼砷锑锡等杂质的研究[J]. 中国有色金属学报, 2000, 10(4): 539−541.

LI Hong-gui, SUN Pei-mei, LI Yun-jiao, ZHAO Zhong-wei, SU Peng-tuan, LIU Mao-sheng. Removal of Mo, As, Sb and Sn from tungsten solution[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2000, 10(4): 539−541.

[66] 李永立, 赵中伟. 钨酸盐体系中锑的硫化行为与分离[J]. 中国有色金属学报, 2017, 27(12): 2598−2604.

LI Yong-li, ZHAO Zhong-wei. Sulfidation and separation of antimony in tungsten solution[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2017, 27(12): 2598−2604.

[67] ZHAO Z W, GAO L L, CAO C F, LI J T, CHEN X Y, CHEN A L, LIU X H, SUN P M, HUO G S, LI Y J, LI H G. Separation of molybdenum from tungstate solution—scavenging thiomolybdate by copper compound[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2012, 43(6): 1284−1289.

[68] 孙培梅, 李洪桂, 李运娇, 苏鹏抟, 霍广生, 赵中伟, 刘茂盛. 选择性沉淀法从钨酸盐溶液中除钼的工业试验[J]. 中国有色金属学报, 2001, 11(3): 499−502.

SUN Pei-mei, LI Hong-gui, LI Yun-jiao, SU Peng-tuan, HUO Guang-sheng, ZHAO Zhong-wei, LIU Mao-sheng. Commercial scale test of selective precipitation method for Mo removal from tungsten solution[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2001, 11(3): 499−502.

Status and prospect for tungsten resources, technologies and industrial development in China

ZHAO Zhong-wei[1, 4], SUN Feng-long[1, 4], YANG Jin-hong[2], FANG Qi[2], JIANG Wen-wei[3],
LIU Xu-heng[1], CHEN Xing-yu[1], LI Jiang-tao[1]

(1. School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, China;
2. Xiamen Tungsten Co, Ltd., Xiamen 361026, China;
3. China Minmetals Corporation Chenzhou Diamond Tungsten products Co., Ltd., Chenzhou 423037, China;
4. Hunan Key laboratory for Metallurgy and Material Processing of Rare Metals,
Central South University, Changsha 410083 China)

Abstract: With the continuous development of tungsten metallurgy during the last 70 years, China tungsten industry has transformed from small and weak to big and strong. Especially, in the last forty years since the China's reform and opening-up, China has achieved substantial progress in refractory tungsten minerals decomposition, energy conservation and environmental protection. The tungsten metallurgy was used to pyrometallurgy due to the imported technical fundamentals of sintering soda method. Since the China's reform and opening-up, through the long-term theoretical study and the practice research, Chinese metallurgists have developed a series of hydrometallurgical processes which are suitable to domestic resources status and industrial demands, including mechanical activation and alkali autoclave in alkaline decomposition, the alkali ion exchange and acid solvent extraction for purification and transition, resin adsorption and selective precipitation in separation of tungsten and molybdenum similar elements. Different combinations of technical methods have resulted in different process routes. After entering the 21st century, the "mixture of sulfuric and phosphoric acid process for the extraction of tungsten" started to be applied because of the resource utilization and environmental protection. Through the combined efforts of tungsten metallurgists, China's extractive metallurgy of tungsten is at the world's leading level now, and it would develop towards efficient utilization of minerals, cleaner process and deep separation of impurities.

Key words: tungsten; resources; extractive metallurgy; technological progress

Foundation item: Project(51334008) supported by the National Natural Science Foundation of China
Received date: 2019-06-20; **Accepted date:** 2019-08-10
Corresponding author: ZHAO Zhong-wei; Tel: +86-731-88830476; E-mail: zhaozw@csu.edu.cn

(编辑　李艳红)