



MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud
de

PATENTE DE INTRODUCCION

formulada el 31 de Diciembre de 1966, con el nº 335.147

e n

E S P A Ñ A

por DIEZ años

a nombre de LESTER D. SUPIRO, de nacionalidad norteamericana,
residente en 320 South Harrison Street, East Orange, Nueva
Jersey, Estados Unidos de América, por+

"UN METODO PARA OBTENER WOLFRAMIO O MOLIBDENO DE GRAN PUREZA"

=====

La presente invención se refiere en general a la prepara-
ción de wolframio relativamente puro, en forma esponjosa o
en polvo. Más específicamente, la presente invención se refie-
re a la descomposición y reducción simultánea de la mena o mi-
neral scheelita.

Uno de los objetos de la invención es el uso de scheeli-
ta tanto natural como artificial, o ambas en combinación, en
la manufactura de wolframio esponjoso y en polvo, sin la etapa
intermedia de formar ácido wolfrámico, u óxido wolfrámico, o
compuestos asociados.

25.11.67



Otro objeto de la invención es formar wolframio esponjoso o en polvo, de pureza relativamente grande, a partir de wolframato sódico o wolframato cálcico. El wolframato sódico y wolframato cálcico de pureza adecuada se pueden derivar, por
5 medios usuales, de wolframita y scheelita presentes en la naturaleza.

Aún otro objeto de la invención es eliminar la necesidad de purificar discreta e independientemente el ácido wolfrámico u óxido wolfrámico, como es necesario en los métodos usuales.
10

Aún otro objeto de la presente invención es conseguir economías en la formación de wolframio en polvo o esponjoso de pureza relativamente grande, por eliminación de numerosas etapas independientes en el procedimiento de formación, siendo
15 costosas y exigiendo tiempo tales etapas independientes, y por eliminación completa de pérdidas de wolframio durante la etapa térmica del procedimiento.

Otro objeto de la presente invención es evitar, como etapa intermedia, la formación de ácido wolfrámico, que es de naturaleza coloidal y ocluye impurezas fácilmente; tal ácido wolfrámico coloidal requiere métodos tediosos y costosos para eliminar las impurezas, antes de que se puedan seguir otros métodos.
20

Aún otro objeto es proporcionar un procedimiento en el que no hay requisitos de grandes cantidades de energía, ni en forma de calor ni de electricidad.
25

Otro objeto es utilizar un material del que se dispone fácilmente, o que se puede derivar fácilmente a partir de materiales que tienen bajo contenido de wolframio.



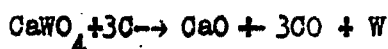
Todavía otro objeto es formar wolframio esponjoso o en polvo, de gran pureza, a partir de wolframato sódico, en un procedimiento térmico en una sola etapa, que implica descomposición, reducción y volatilización.

5 Aun otro objeto es formar wolframio esponjoso o en polvo, de gran pureza, a partir de wolframato cálcico, sometiendo el wolframato cálcico a un procedimiento pirometalúrgico, haciendo así posible efectuar la separación total del componente de óxido cálcico, por lixiviación con un ácido mineral.

10 Otro objeto es refinar wolframio sin usar equipo costoso.

Otro objeto es refinar wolframio a partir de materiales relativamente baratos, con reactivos relativamente baratos.

En el pasado, el wolframio reducido con carbono se ha venido preparando por reducción de wolframato cálcico con carbono; análogamente, el wolframato sódico se puede reducir con carbono:



20 La reducción se puede efectuar también con una sal amónica, tal como cloruro amónico:



25 Esta reacción puede requerir tanto como 15 horas, y se efectúa a temperaturas de 1000 a 1150°C. La pureza relativa del wolframio en polvo puede ser del orden del 90%. En contraste, la presente invención produce un wolframio en polvo o esponjoso que tiene purzas del 99,5% y mayores, y no implica pérdidas de wolframio durante la etapa térmica del procedimiento. Además, el tiempo requerido para la etapa térmica del

30



presente procedimiento es solo de 30 min, en contraste con las muchas horas requeridas por el procedimiento anterior.

5 También se ha producido usualmente wolframio en polvo por reducción de óxido wolfrámico con carbono. Para llegar a un producto que tenga un grado de pureza relativamente alto, es necesario recurrir a una calidad de óxido wolfrámico relativamente cara; de lo contrario, el producto final no sería adecuado para muchas aplicaciones. La reacción se efectúa a temperaturas relativamente altas y durante largos periodos de tiempo. Se ha de observar que el wolframio en polvo producido por reducción con carbono está invariablemente contaminado con cantidades considerables de carburo de wolframio. Es preferible el método de reducción con hidrógeno, debido al mayor grado de pureza conseguido.

15 En el procedimiento usual se obtiene primero ácido wolfrámico tratando scheelita o wolframato sódico con ácido clorhídrico hirviente. Sin embargo, el óxido wolfrámico así obtenido puede contener contaminantes, en cantidades comprendidas entre 1 y 20%. Estos contaminantes pueden consistir en mena no descompuesta, sílice, silicatos, estaño, hierro, calcio, etc. En este estado, el óxido wolfrámico es completamente inutilizable para la manufactura de wolframio, debido a que si ya es difícil de trabajar el metal incluso cuando está puro, esta dificultad aumenta enormemente cuando hay presentes muy pequeñas cantidades de ciertos elementos. El wolframio que contiene 0,1% de hierro, por ejemplo, prácticamente no se puede trabajar, debido a su fragilidad, teniendo un efecto similar las pequeñas cantidades de níquel y cromo. Por tanto, estas y otras impurezas han de ser eliminadas antes de que se pueda reducir el óxido a metal de la pureza requerida. Tal purificación implica la disc-

20

25

30



lución y precipitación reiteradas de óxido wolfrámico (ó ácido wolfrámico), o la conversión del óxido de wolframio o ácido wolfrámico en parawolframato amónico, siendo costosos ambos métodos.

5 En el presente procedimiento se eliminan todas estas etapas intermedias, costosas y que requieren tiempo, y el wolframio en polvo o esponjoso obtenido no requiere más purificación. Repetidos análisis químicos y espectrográficos han revelado unas impurezas totales menores del 0,2% y un contenido de materia no volátil menor del 0,02%. Materia no volátil es un
10 término general en el que se incluyen calcio, sílice y metales alcalinos, que permanecen persistentemente en el óxido wolfrámico durante el procedimiento usual de manufactura.

 Cuando se pone wolframato cálcico en una atmósfera de
15 hidrógeno, y se lleva a una temperatura de 750°C o más, el wolframato cálcico es reducido parcialmente a óxidos inferiores de wolframio, y algo de metal. La reducción del wolframato cálcico a wolframio esponjoso o en polvo no se consigue, como sería de esperar, posiblemente debido a que la masa de wolframato
20 cálcico es impenetrable para la atmósfera de hidrógeno; otra razón por la que no es completa la reducción puede ser porque el óxido cálcico componente del wolframato cálcico se resiste a ser separado del wolframio componente del wolframato cálcico. Además, el propio wolframato cálcico puede ser inherentemente
25 impenetrable para el hidrógeno, y los productos de descomposición pueden formar una barrera impenetrable adicional, que impide que se complete la reducción. Sin embargo, independientemente de que esté implicado un revestimiento físico o un enlace químico, se pensó que la clave para romper el enlace de
30 afinidad existente entre el óxido cálcico y el óxido wolfrámico



componente del wolframato cálcico era un agente de adición.

Los esfuerzos para hacer que el wolframato cálcico fuera accesible para el hidrógeno, por adición de carbonato cálcico, gelatinas, cloruro sódico, cloruro amónico, carbonato de magnesio, y otros materiales, resultaron infructuosos. La teoría en que se basaba el uso de estos agentes de adición (agentes de esponjamiento) era que no solo harían que la totalidad de la masa de wolframato cálcico quedara penetrado por innumerables huecos, haciéndola así accesible al hidrógeno, sino que también podrían romper el enlace de afinidad entre el óxido cálcico y el óxido wolfrámico componentes del wolframato cálcico, pero ellos mismos no contaminarían a los productos finales, sino que dejarían un residuo fácilmente eliminable, o ningún residuo en absoluto.

A temperaturas normales, el wolframato cálcico tiene forma pulverulenta. Sin embargo, a temperaturas elevadas se convirtió en un conglomerado relativamente sólido, y los agentes de adición antes mencionados no hicieron nada para comunicar un carácter que permitiese la reducción por hidrógeno. Se crearon numerosos huecos interiores. La afinidad del componente wolframio para el óxido cálcico componente del wolframato cálcico pareció existir todavía sin disminución.

A pesar de aumentos de temperatura, a pesar de combinaciones de los agentes de esponjamiento antes mencionados, a pesar de la presencia cuantitativa de los agentes de esponjamiento, no se obtuvieron reducciones completas del wolframato cálcico a wolframio esponjoso o en polvo, relativamente puro. No se consiguió el objeto de conseguir un wolframio relativamente puro, mezclado con óxido cálcico como entidad independiente, que se pudiera eliminar fácilmente; los productos de la reducción

21 FEB



persistieron aún como cantidades de wolframato cálcico más óxidos inferiores de wolframio, y cantidades de óxido cálcico.

5 Otro ataque sobre el wolframato cálcico fué por uso de ácidos minerales, con la esperanza de que el wolframato cálcico se descompondría en ácido wolfrámico y la sal cálcica del ácido mineral, en la creencia de que esta masa se podría reducir a wolframio metálico en polvo y sal cálcica del ácido mineral. Si se pudiera conseguir esta reducción, la sal cálcica del ácido mineral se podría eliminar por un procedimiento adecuado de lixiviación, pero, de nuevo, permaneció sin destruirse el enlace de afinidad entre el calcio componente del wolframato cálcico y el componente wolframio.

10

Se hizo un doble ataque sobre la unidad de wolframato cálcico, usando los agentes de adición antes mencionados más los ácidos minerales, pero, de nuevo, no se consiguió la descomposición deseada ni se consiguió la reducción. Se añadieron al wolframato cálcico combinaciones de cloruro amónico y ácido clorhídrico, que son respectivamente el agente de adición (esponjamiento) y el ácido mineral, en cantidades variables y a temperaturas variables, en atmósfera de hidrógeno; no tuvo lugar la reducción.

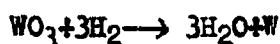
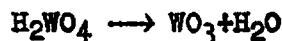
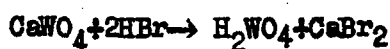
15

20

Otra forma de abordar la desintegración fué el intento de utilizar un solo agente de adición que, por su naturaleza, compartiese el carácter de agente de esponjamiento y agente de descomposición. El ácido bromhídrico sería un material que podría formar los huecos deseados en la masa en descomposición, de manera que los productos de desintegración se podrían reducir a wolframio en polvo, o wolframio esponjoso, por acción del hidrógeno:

25

10.2.67

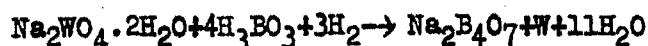


5 Se esperaba que cuando la temperatura de reacción se ele-
vase por encima de 810°C (punto de ebullición del CaBr_2), el
bromuro cálcico se separaría por ebullición, dejando ácido wol-
frámico que se desintegraría a agua y óxido wolfrámico, y que
luego sería reducido por el hidrógeno, a más agua y wolframio
metálico. No sucedió tal cosa.

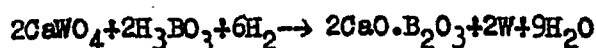
10 Se siguieron métodos idénticos con wolframato sódico, con
idénticos resultados.

Se tomó en consideración otra forma de abordar el proble-
ma, la de formular un producto de descomposición del que se pu-
diera esperar que se volatilizase fácilmente si la temperatura
fuese lo suficientemente alta. Para este fin se escogió el áci-
15 do bórico, esperando que se formaría borato sódico o cálcico.
El ácido bórico parecía ser ideal, debido a que su componente
agua actuaría como agente de esponjamiento, su afinidad para el
óxido sódico o cálcico provocaría con bastante facilidad la for-
20 mación de borato sódico o cálcico, que se separarían por vola-
tilización bajo las condiciones adecuadas de temperatura.

Al usar ácido bórico con wolframato sódico, se formaría
borato sódico, que se volatilizaría completamente.



25 Al usar el ácido bórico con wolframato cálcico, tuvo lu-
gar la siguiente reacción principal:



El wolframato cálcico reaccionó con el ácido bórico en



atmósfera de hidrógeno, formando principalmente diborato dicálcico, agua y wolframio. Entre otros compuestos de óxido cálcico y ácido bórico que se pueden formar, en cantidades ligeramente variables, en la fusión de ácido bórico y óxido cálcico, se encuentran el ortoborato cálcico ($3\text{CaO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$), metaborato cálcico ($\text{CaO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$), tetraborato cálcico ($\text{CaO}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$), y sesquiborato cálcico ($2\text{CaO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$). Todos estos compuestos son completamente solubles en ácido diluído o concentrado. El diborato dicálcico es solo escasamente soluble en agua. El ácido clorhídrico diluído o concentrado disolverá fácilmente al diborato dicálcico, dejando el wolframio esponjoso o en polvo, con un grado de pureza de aproximadamente 99,8%. Se ha de entender que la eliminación del diborato dicálcico y los demás compuestos de óxido de calcio y ácido bórico no está limitada a lixiviar con ácido clorhídrico, ya que es adecuado cualquier ácido que forme una sal soluble de calcio y/o borato soluble.

Se ha hecho referencia a la lixiviación con ácido clorhídrico. Se ha de entender que la elección del ácido es simplemente cuestión de elección, siempre que el ácido escogido no ataque en grado apreciable al wolframio esponjoso o en polvo.

Se ha hecho referencia a una atmósfera de hidrógeno como agente reductor. Se ha de entender que también se puede usar monóxido de carbono, así como mezclas de hidrógeno y monóxido de carbono, para la atmósfera reductora. La elección de agentes reductores no está limitada a sustancias gaseosas, ya que se puede usar carbono y compuestos carbonosos. Si se escoge carbono como agente reductor, el carburo de wolframio no es factor importante como contaminante, ya que la reducción se completa antes de que se formen cantidades sustanciales de carburo de wolframio. En técnicas anteriores que implicaban el uso de



5 carbono sin intervención de ácido bórico, la reducción era tan prolongada que se formaban grandes cantidades de carburo de wolframio, que contaminaban al producto final. Además, con ácido bórico, como ya se ha indicado, los compuestos de calcio y sodio se pueden eliminar fácilmente, dando un wolframio producido con pureza del 99%, o mayor, a diferencia de la pureza del 90% del método viejo.

10 Se ha de observar además que si las condiciones de reacción se mantienen durante un periodo de tiempo suficientemente largo, y a temperatura suficientemente alta, todo el diborato dicálcico acabará pasando a la fase vapor y será arrastrado, dejando como residuo wolframio en polvo o esponjoso puro. Sin embargo, en interés de la economía, cuando se ha completado la reacción, con formación de wolframio en polvo o esponjoso y boratos cálcicos, se interrumpe la reducción y se eliminan económicamente los boratos cálcicos, usando el ácido, como se ha mencionado antes.

20 Cuando se usa wolframato sódico los resultados son igualmente buenos. Sin embargo, se ha de observar que los boratos sódicos son mucho más volátiles que los boratos cálcicos, y son mucho más numerosos. Los boratos sódicos, en general, son mucho más volátiles cuando se calientan, y no dejan residuo. También se debe observar, además, que debido a la mayor solubilidad de los boratos sódicos en agua, se puede prescindir del uso de ácido diluido o concentrado, para eliminar los boratos sódicos no volatilizados, y se puede usar agua para lixiviar estos boratos residuales, si los hubiera. Dado que muchos boratos sódicos pueden ser solo escasamente solubles en agua fría, y dado que su solubilidad aumenta mucho con la temperatura del agua, es conveniente el uso de agua a temperatura elevada, para lixiviar

25
30



viar los boratos sódicos no volatilizados, si permaneciese algo de ellos.

Habiéndose separado los boratos del wolframio metálico, el producto final es una esponja que se puede machacar fácilmente a polvo, si se desea la forma de polvo. La pureza del producto final puede ser del 99,5% o mayor. En la presente reacción, el ácido bórico no actúa simplemente como fundente, para absorber y separar un compuesto separado independiente implicado con el wolframato cálcico, sino que reacciona realmente con el wolframato cálcico, provocando su desintegración en componentes, con formación de compuestos nuevos. Portanto, no está implicada una acción como fundente. Si el ácido bórico fuese para separar óxido cálcico que estuviera presente además del wolframato cálcico, se diría que su reacción sería una acción de fundente, pero el ácido bórico entra en reacción con el propio wolframato cálcico; esto no es la típica acción de fundente, sino, al contrario, una reacción en la que tiene lugar un intercambio de radicales entre los agentes reaccionantes. Además, la velocidad con que tiene lugar la reacción apunta claramente hacia la posibilidad de que el ácido bórico, o sus compuestos con óxido cálcico, actúe como catalizador. La operación de usar un fundente, conocida corrientemente como tratamiento con fundente, es aquella en que se eliminan impurezas, dejando como residuo el compuesto metálico finalmente deseado. Este compuesto se ha de reducir subsiguientemente a su estado metálico relativamente puro, como producto final.

Uso de B_2O_3

Una investigación sobre el mecanismo de la reacción reveló que la acción del ácido bórico no se limitaba solamente a des-



componer a la scheelita. La hipótesis de que se necesitaba un agente de esponjamiento, y de que el agua componente del ácido bórico podría suministrar este requisito, se confirmó completamente mezclando scheelita con óxido bórico, en proporciones adecuadas, y sometiendo la mezcla al método normal de operación descrito en el siguiente Ejemplo 1. La recuperación de wolframio en polvo fué de solamente 81,35%, por término medio, en comparación con una recuperación del 96,34% cuando se usó ácido bórico.

Se ha hallado que una temperatura de trabajo de 1200°C da la mayor recuperación posible de wolframio en polvo, que posee el mínimo tanto por ciento de impurezas. Cuando se hicieron experiencias según el método descrito en el Ejemplo 1 (véase más adelante), y se varió la temperatura del horno, una comparación de las recuperaciones y purezas del wolframio en polvo dió los resultados siguientes:

	<u>Temperatura del horno, °C</u>	<u>% de recuperación de wolframio en polvo</u>	<u>% de impurezas no volátiles en el wolframio en polvo</u>
20	700	17,70	1,48
	800	61,14	0,79
	900	68,47	0,71
	1.000	87,62	0,28
	1.100	94,52	0,08
25	1.200	96,34	0,02

No solo fué mayor la recuperación, sino que además el producto a 1200°C poseía una estabilidad superior, y tenía propiedades físicas superiores para fines de aleación y para la manufactura de ciertos carburos de wolframio.



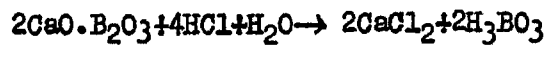
En los procedimientos usuales, el ácido wolfrámico se recupera llevando la suspensión o lodo de wolframato cálcico a una mezcla hirviente de 50% de ácido clorhídrico comercial y 50% de agua. La eficacia de la extracción por este procedimiento varía con la mena; puede ser tan baja como 60%, con menas de mala calidad, o mayor que 90% con menas de gran pureza. El óxido wolfrámico obtenido contiene hasta aproximadamente 95,5% de WO₃, siendo el resto principalmente sodio, calcio y sílice, con trazas de hierro y alúmina.

Sin embargo, en el presente procedimiento, el valor medio de las recuperaciones de wolframio en 6 experiencias fué el siguiente:

	Wolframio en polvo	96,34%
15	Wolframio recuperado del efluente residual, por precipitación	3,04%

Además, en los procedimientos usuales no es infrecuente que un tanto por ciento determinado, o más, de la mena, permanezca inatacado por el ácido o álcali. El wolframio de este residuo de mena solo se puede recuperar con las mayores dificultades y gran coste. Sin embargo, en el presente procedimiento, el wolframio contenido en el efluente de residuo se puede recuperar como wolframato cálcico por un simple método de precipitación que produce una recuperación global de wolframio mayor del 99%. También es digno de ser observado que el ácido bórico se puede recuperar del efluente de residuo, por el método de cristalización fraccionada, y volver a usar.

La principal reacción que tiene lugar durante la etapa de lixiviación se puede expresar por la ecuación siguiente:



El peso de ácido clorhídrico usado se determinó por las siguientes consideraciones: la solución concentrada de ácido clorhídrico tenía una densidad relativa igual a 1,20, y contenía 37%

20 FEB. 1967

en peso de ácido clorhídrico.

5 Se deseaba la concentración más alta posible de ácido clorhídrico, para acelerar la disolución del diborato dicálcico, según la anterior ecuación; además, para conseguir economías en la manipulación, es importante mantener en el mínimo los volúmenes de solución. Sin embargo, cuando la concentración de ácido clorhídrico fué mayor que la correspondiente a una densidad relativa igual a 1,0943, el wolframio tendió a oxidarse. Por tanto, se usó un ácido de concentración correspondiente a una densidad relativa igual a 1,0943; se eligió la cantidad de forma que se proporcionase un exceso del 47% sobre los requisitos estequiométricos, derivados de la anterior ecuación, para acelerar más la disolución del diborato dicálcico, y para proporcionar un buen exceso de trabajo, para compensar las pérdidas durante la ebullición.

10

15

En el wolframato cálcico o sódico pueden encontrarse impurezas tales como sílice, azufre, fósforo, óxido cálcico libre, hidróxido cálcico, carbonato cálcico, estaño, arsénico, antimonio, cobre y molibdeno (véase el Ejemplo 4 más adelante). Muchas de estas impurezas son volatilizadas en presencia de hidrógeno, y expulsadas de los reaccionantes, debido a la elevada temperatura. Sin embargo, el ácido bórico puede desempeñar en esta reacción una doble función, no solo como uno de los agentes reaccionantes, sino también como agente fundente, para combinarse con las impurezas antes mencionadas, provocando la formación de compuestos solubles en ácido y agua, y/o permitiendo el acceso de hidrógeno a estas impurezas, de forma que se puedan volatilizar fácilmente.

20

25

Por ejemplo, la sílice se elimina, muy probablemente, como compuesto complejo de silicio y boro, que se separa del re-

30



siduo de wolframio, por disolución, durante las etapas de lixiviación y lavado. A continuación se presenta una comparación de los tantos por ciento iniciales y finales de impurezas.

	<u>Impurezas iniciales en la scheelita, %</u>	<u>Impurezas finales en el wolframio en polvo, %</u>	
5			
	Fósforo	0,09	0,02
	Azufre	0,18	0,09
	Estaño	0,25	0,11
10	Molibdeno	0,40	0,37

Ejemplo 1

Ingredientes

10 partes en peso de wolframato cálcico (76,74% de óxido wolfrámico, 0,02% de molibdeno, 0,02% de fósforo, 0,0002% de arsénico, 0,05% de antimonio, trazas de cobre, siendo el resto óxido cálcico); grado de finura preferido, 149 micras o más fino.

2 partes en peso de ácido bórico; grado de finura preferido, 149 micras o más fino.

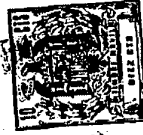
20

Método

Los ingredientes se mezclan íntimamente y se ponen en un crisol o navecilla de níquel, u otro recipiente metálico adecuado, y se sitúan en un horno tubular, y se llevan a una temperatura de 1200°C. Se deja que la reacción que tiene lugar continúe durante media hora, en una corriente de hidrógeno. Se deja que el crisol y su contenido vuelvan a la temperatura ambiente, estando constantemente en atmósfera de hidrógeno.

Luego se lixivia el contenido del crisol con 2,19 partes en peso de ácido clorhídrico de densidad relativa igual a 1,0943 (a 16°C). El ácido clorhídrico debe estar hirviendo, y la lixi-

10.2.67



viación debe continuar durante aproximadamente 10 min. Al cabo de este periodo se añade agua caliente, para llevar el volumen total hasta aproximadamente cinco veces el volumen inicial. El residuo se filtra y se lava con agua caliente, hasta que se observa en el efluente la ausencia de calcio. En el caso de que cualquier cantidad del residuo de wolframio sea oxidada en el curso de la acción de lixiviación, se puede eliminar por lavado con una solución, a de 60 a 70°C, de 1% en peso de hidróxido sódico. El lavado debe continuar hasta que el efluente esté exento de cualquier traza de wolframio. El hidróxido sódico del residuo se debe eliminar por lavado con agua caliente, hasta que el efluente sea sustancialmente neutro. Una vez secado el wolframio se ha completado el procedimiento. Si se recurre a secado por aire, la temperatura del aire debe ser de aproximadamente 90 a 95°C.

Ejemplo 2

Ingredientes

10 partes en peso de wolframato sódico (70,30% de óxido wolfrámico); grado de finura preferido, 149 micras o más fino, Y 8,25 partes en peso de ácido bórico; grado de finura preferido, 149 micras o más fino.

Método

Los ingredientes se mezclan íntimamente y se ponen en un crisol de níquel, u otro recipiente adecuado, y se sitúan en un horno tubular, y se llevan a una temperatura de 1200°C. Se deja que la reacción que tiene lugar continúe durante media hora, en una corriente de hidrógeno. Se deja que el crisol y su contenido vuelvan a la temperatura ambiente, estando constantemente en atmósfera de hidrógeno.



Iuego se lixivia el contenido del crisol en 10 partes en peso de agua hirviendo, durante aproximadamente 10 min. Al cabo de este periodo se lava el residuo con agua caliente, hasta que se observa en el efluente la ausencia de sodio. En el caso de que cualquier cantidad del residuo de wolframio se haya oxidado en el curso de la acción de lixiviación, se puede eliminar por lavado con una solución, a de 60 a 70°C, de 1% en peso de hidróxido sódico. El lavado debe continuar hasta que el efluente esté exento de cualquier traza de wolframio. El hidróxido sódico del residuo se elimina por lavado con agua caliente, hasta que el efluente sea sustancialmente neutro. Una vez secado el wolframio se ha completado el procedimiento. Si se recurre a secado por aire, la temperatura del aire debe ser de aproximadamente 90 a 95°C. Como alternativa, el wolframio se puede secar en atmósfera inerte, o a vacío.

Ejemplo 3 (para scheelita con contenido de óxido wolfrámico menor que 76%, pero no menor que 70%)

Ingredientes

10 partes en peso de wolframato cálcico (70,11% de óxido wolfrámico); grado de finura preferido, 149 micras o más fino.

5 Partes en peso de ácido bórico; grado de finura preferido, 149 micras o más fino.

Método

Los ingredientes se mezclan íntimamente y se ponen en un crisol de níquel, u otro recipiente adecuado. Desde este punto, el método seguido es exactamente el mismo indicado en el Ejemplo 1.



Ejemplo 4 (para scheelita de calidad menor que la normal (aproximadamente 76% de WO_3) y wolframato sódico (aproximadamente 70% de WO_3) que contenga cantidades anormales de sílice, fósforo, estaño, arsénico, antimonio, cobre, y molibdeno).

5

Ingredientes

10 partes en peso de scheelita; grado de finura preferido, 149 micras o más fino.

4 partes en peso de ácido bórico; grado de finura preferido, 149 micras o más fino.

10

Método

Igual que en el Ejemplo 1.

Al llevar a la práctica los métodos antes citados, las cantidades de ácido bórico que parecen ser requeridas no se han de determinar por estequiometría, según la ecuación básica antes indicada, ya que la formación de otros compuestos de óxido cálcico y/o impurezas y ácido bórico puede hacer que se necesite más o menos ácido bórico. Las necesidades exactas se pueden determinar fácilmente por análisis en laboratorio de la tanda concreta de material que se esté tratando.

15

20

A 700°C solo se recupera 17% de wolframio. A 1200°C, la recuperación es de aproximadamente 96%. No es práctico ni útil elevar la temperatura de reacción más allá de 1200°C, ya que, a su tiempo, la reacción transcurre a 1200°C hasta su terminación. Sin embargo, es posible efectuar la reacción por encima de 1200°C. A medida que se aproxima más al punto de fusión del wolframio (aproximadamente 3380°C), aumenta la velocidad de volatilización de los productos secundarios.

25



Aunque hasta ahora se ha hecho alusión al wolframato cálcico y wolframato sódico, que son los materiales de que se dispone más corrientemente, se debe observar que se pueden usar de la misma forma los wolframatos alcalinotérreos y wolframatos de metal alcalino, con resultados satisfactorios.

Hasta ahora se ha hecho alusión al wolframio y sus compuestos. El método anterior se puede aplicar a la formación de molibdeno en polvo o esponjoso, de gran pureza. Los materiales usados serán molibdatos alcalinotérreos y molibdatos de metal alcalino, compuestos que son análogos, en todos los sentidos, a los respectivos compuestos de wolframio, y que reaccionan de forma completamente análoga.

Con la anterior Memoria descriptiva y ejemplos se pretende simplemente ilustrar unas realizaciones específicas de la invención, pero no limitar la misma, ya que se pueden hacer muchos cambios dentro del ámbito de las reivindicaciones adjuntas, sin salir del espíritu de la invención.

- N O T A -

Los puntos de invención propia, no nueva, pero no establecida, practicada, ni divulgada en España, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Introducción por DIEZ años, son los siguientes:

1º.- Un método para obtener wolframio o molibdeno de gran pureza, caracterizado por hacer reaccionar ácido bórico en presencia de un agente reductor a aproximadamente 1200°C con wol-



framatos de metales alcalinoterreos, wolframatos de metales alcalinos o mezclas de ellos para formar wolframio o con molibdatos de metales alcalinoterreos, molibdatos de metales alcalinos, o mezclas de ellos para formar molibdeno.

5 2º.- Un método según la reivindicación 1, en el que el agente reductor es hidrógeno, monóxido de carbono, carbono, o un compuesto carbonoso.

10 3º.- Un método según la reivindicación 1 ó 2, en el que el wolframato de metal alcalinoterreo es wolframato de calcio.

15 4º.- Un método según la reivindicación 3, que incluye separar por lixiviación los compuestos resultantes de calcio del residuo de la reacción con un ácido mineral que forma sales solubles de calcio y boratos solubles y no ataca aprecia-
blemente al wolframio.

5º.- Un método según la reivindicación 3, que incluye lixiviar el residuo de la reacción hasta que sólo permanece el componente de wolframio.

20 6º.- Un método según la reivindicación 4, en el que el agente de lixiviación es ácido clorhídrico.

7º.- Un método según la reivindicación 3, que incluye separar por volatilización los compuestos resultantes de calcio del residuo.

25 8º.- Un método según la reivindicación 1 ó 2, en el que el wolframato de metal alcalino es wolframato de sodio.

9º.- Un método según la reivindicación 8, que incluye separar por volatilización el borato sódico resultante del residuo.

30 10º.- Un método según la reivindicación 8, que comprende separar por lixiviación los compuestos de sodio resultantes



del residuo con agua.

11º.- Un método según la reivindicación 1, en el que la reacción se lleva a cabo en una atmósfera de hidrógeno.

5 12º.- Un método para obtener wolframio o molibdeno de gran pureza, caracterizado por hacer reaccionar ácido bórico en presencia de hidrógeno, carbono o un compuesto carbonoso con wolframato de metales alcalinoterreos, wolframatos de me
10 tales alcalinos o mezclas de ellos para formar wolframio o con molibdatos de metales alcalinoterreos, molibdatos de me-
tales alcalinos o mezclas de ellos para formar molibdeno.

13º.- Un método para obtener wolframio o molibdeno de gran pureza, caracterizado por hacer reaccionar ácido bórico en presencia de un agente reductor con un wolframato metálico para formar wolframio o con un molibdato metálico para fo
15 mar molibdeno.

14º.- Un método según la reivindicación 12 ó 13, en el que se forma un subproducto de borato.

15º.- Un método para obtener wolframio o molibdeno de gran pureza.

20 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de veintiuna hoja escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 30 NOV 1967
P.A.
[Handwritten signature]
Abogado de Kirsbaum