



ES	486063	A1
FECHA DE PRESENTACION		
16.11.79		

PATENTE DE INVENCION

Concedido al Registro de acuerdo con las leyes que figuran en la memoria de la solicitud y según el contenido de la memoria adjunta.

60 PRIORIDADES:		
61 NUMERO	62 FECHA	63 PAIS
78/6478	17.11.78	Sudafrica.
64 FECHA DE PUBLICIDAD	65 CLASIFICACION INTERNACIONAL	66 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C22 B 34/36	
67 TITULO DE LA INVENCION		
UN METODO DE RECUPERACION DE LA RIQUEZA DE WOLFRAMIO DE UN MINERAL O CONCENTRADO DE WOLFRAMIO DE GRAN CALIDAD		
68 SOLICITANTE (S)		
ANGLO AMERICAN CORPORATION OF SOUTH AFRICA LIMITED.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
44 Main Street - Johannesburg, Transvaal - Sudafrica.		
69 INVENTOR (ES)		
George Stephen James; Gwilym James Rees, ambos de nacionalidad sudafricana y Alfred Murray Harris, de nacionalidad británica.		
70 TITULAR (ES)		
El mismo solicitante.		
71 REPRESENTANTE		
D. BERNARDO UNGRIA GOLBURU.		

CADUCADO

1 Esta invención se refiere a la recuperación de la riqueza de wolframio de los minerales o concentrados que contienen wolframio.

5 El wolframio se encuentra generalmente en la naturaleza en minerales del tipo scheelita y minerales del tipo de wolframita. Estos dos minerales difieren sustancialmente en su composición química ya que son un wolframato cálcico y un wolframato de hierro y manganeso, respectivamente. Por consiguiente, en general se han utilizado procedimientos diferentes para la recuperación de la riqueza de wolframio de cada tipo de mineral. En el caso de los minerales de scheelita, el procedimiento clásico de la técnica anterior consiste en tratar el mineral con ácido clorhídrico para producir ácido wolfrámico insoluble. El ácido wolfrámico se recoge en una solución de amoníaco para producir finalmente para-wolframato amónico (PWA). Por su parte, la wolframita se descompone habitualmente fundiendo el mineral con hidróxido sódico/carbonato sódico para extraer el wolframio en forma de wolframato sódico. El producto fundido enfriado se lixivia con agua para extraer el wolframato sódico soluble. Análogamente, éste puede tratarse con ácido clorhídrico para precipitar ácido wolfrámico que se recoge en una solución de amoníaco para producir PWA.

25 La patente británica n° 1.089.913 describe un procedimiento para la recuperación de la riqueza de wolframio de

1 los minerales o concentrados del tipo de scheelita y wolframita. Este procedimiento consiste en fundir los minerales pulverizados del tipo de scheelita y/o wolframita o los concentrados con una mezcla fundente de carbonato sódico, 5 cloruro sódico y nitrato sódico (mezcla que también contiene, cuando el material de partida contiene calcio, material silíceo en cantidad por lo menos suficiente para formar silicato cálcico con aquél), lixiviar el materia fundido, enfriado, con agua y separar una lejía alcalina que contiene 10 wolframio de las impurezas insolubles en agua, acidular la lejía separada y agregarle una cantidad suficiente de un fluoruro o ácido fluorhídrico para formar, con el silicio y fósforo que pueda haber presente, compuestos que son prácticamente insolubles en los medios orgánicos, extraer el material así tratado con una solución orgánica que contiene una 15 amina orgánica capaz de formar un complejo de wolframio y amina orgánica insoluble en agua para transferir el wolframio desde la fase acuosa a la orgánica, separar las fases, tratar la fase orgánica separada con amoníaco acuoso para 20 formar un wolframato amónico soluble en agua y separar la fase acuosa que contiene el wolframato amónico de la fase orgánica. Este procedimiento implica, como etapa esencial, la fusión de los minerales pulverizados del tipo de scheelita y/o wolframita o de los concentrados con una mezcla de carbonato sódico y cloruro sódico. En realidad, se afirma en 25

1 la memoria que debe producirse un fundido fluido. Las tem-
peraturas típicas a las cuales tiene lugar la fusión son
de 698°C a 825°C.

5 En la patente estadounidense 3.800.025 Fox describe un
procedimiento de extracción de la riqueza de wolframio de
los minerales de wolframio de baja calidad, que comprende
las operaciones de tostar un mineral de wolframio en partí-
culas en una atmósfera que contiene agua, en presencia de
10 cloruro sódico y por lo menos un reactivo seleccionado en-
tre carbonato sódico y fosfato sódico, a una temperatura
comprendida aproximadamente entre 600°C y 900°C, durante
1 a 3 horas aproximadamente, lixiviar con agua la masa cal-
cinada resultante para disolver el wolframio soluble y fil-
trar. Este procedimiento solo puede ser aplicado a los mi-
15 nerales de wolframio de baja calidad y requiere una atmós-
fera acuosa para su funcionamiento. Además, generalmente
se utilizan temperaturas de tostación relativamente eleva-
das y cantidades relativamente pequeñas del reactivo sódico.

20 De acuerdo con esta invención, se proporciona un pro-
cedimiento para la recuperación de la riqueza de wolframio
de un mineral o concentrado de wolframio de gran calidad,
que comprende las operaciones de tostar sin fundir el mine-
ral o concentrado en presencia de una composición reacti-
va seleccionada entre un cloruro de metal alcalino, un car-
25 bonato de metal alcalino y mezclas de ambos y extraer el

1 wolframio soluble en agua del producto tostado. Es esencial para el procedimiento que la tostación tenga lugar sin fusión general, es decir, que la mezcla de material y fundente no debe formar un fundido fluído durante la tostación.

5 El hecho de que no se produzca un fundido permite una flexibilidad mucho mayor en el diseño del procedimiento y puede dar lugar a un ahorro de energía. El producto tostado es un material fácilmente manejable.

10 El wolframio en el producto tostado se encuentra en forma de un wolframato de metal alcalino soluble en agua. Este producto puede ser tratado después de forma conocida para recuperar la riqueza de wolframio como wolframio metálico. Por ejemplo, el wolframio puede ser lixiviado de la mezcla tostada con agua y el líquido lixiviado puede ser después tratado en la forma descrita en la patente británica 1.089.913. Estas operaciones de tratamiento son esencialmente una aplicación de la química conocida en este campo.

15 El metal alcalino para el cloruro y el carbonato es invariablemente sodio.

20 El mineral o concentrado de wolframio es de gran calidad, es decir, contiene por lo menos un 20 % en peso de wolframio como óxido de wolframio (WO_3). Estos materiales son generalmente del tipo de scheelita o wolframita y pueden contener hasta 80,5 % de wolframio en forma de óxido de wolframio.

25 La composición reactiva puede ser un cloruro de metal

1 alcalino, un carbonato de metal alcalino o una mezcla de
ambos. Una característica especialmente preferida del pro-
cedimiento es que la composición reactiva esté constituida
exclusivamente por un carbonato de metal alcalino, tal como
5 carbonato sódico. Se ha encontrado sorprendentemente que pue-
den conseguirse excelentes recuperaciones del wolframio, a
temperaturas relativamente suaves, utilizando carbonato
sódico solo.

La temperatura de tostación varía con la naturaleza del
10 mineral o concentrado en tratamiento y con el tipo y la can-
tidad de composición reactiva presente. El punto importan-
te es que debe elegirse una temperatura que no produzca la
fusión del mineral o concentrado pero que todavía sea sufi-
cientemente alta para que tenga lugar la reacción deseada
15 en un periodo de tiempo razonable. Como regla general, se
utilizarán temperaturas comprendidas entre 600° y 800°C.
Para los minerales de wolframita, pueden utilizarse tempe-
raturas más bajas hasta de 500°C, obteniéndose todavía bue-
nas extracciones. Cuando la recuperación es baja, entonces
20 el producto tostado, después de filtrar, puede ser secado y
vuelto a mezclar con el producto reactivo y después tostado
de nuevo. Este ciclo puede repetirse hasta que se haya ex-
traído del mineral la proporción de wolframio deseada. La
retostación del mineral para aumentar la extracción de wol-
25 framio puede utilizarse en especial en el caso de los minera

1 les de scheelita.

La cantidad de composición reactiva presente durante la tostación también varía con la naturaleza del mineral o concentrado. Debe haber presente sodio por lo menos suficiente para combinarse con la totalidad del wolframio y formar wolframato sódico. No obstante, se ha hallado que en general es necesario un exceso estequiométrico de sodio cuando el mineral tratado es un mineral de wolframita.

La tostación debe tener lugar durante un tiempo suficiente para convertir la mayor cantidad posible del wolframio en wolframato sódico. El tiempo de tostación dura típicamente hasta 120 minutos, aunque para muchos minerales no se ha obtenido ninguna ventaja especial por calentar durante un periodo superior a 60 minutos.

15 Cuando sea necesario, de acuerdo con la composición del mineral y/o tipo de equipo calefactor utilizado, la composición reactiva también puede contener un agente oxidante adecuado tal como nitrato sódico. Este agente oxidante es especialmente útil cuando se están tratando minerales o concentrados de wolframita. Cuando el mineral o concentrado de wolframio contiene también una cantidad sustancial de calcio, puede ser conveniente en algunos casos incluir en la composición reactiva una sílice finamente dividida. La sílice reacciona con el calcio para formar silicato tricálcico que posteriormente se separa fácilmente del wolframato sódico.

1 El mineral o concentrado de wolframio y la composición reactiva se utilizan generalmente en estado finamente dividido y se mezclan íntimamente antes de la tostación. Después de la tostación, el producto puede ser lixiviado con
5 agua. Se ha encontrado experimentalmente que en general es suficiente una lixiviación y un lavado de reemplazamiento en condiciones apropiadas. El hecho de que no se produzca fusión durante la tostación significa que la lixiviación puede tener lugar sobre el producto tostado tal como se
10 obtiene, sin someter ese producto a una operación de machacado o similar. Además, la lixiviación puede tener lugar mientras el producto tostado está todavía caliente.

Después de lixiviar, el líquido de lixiviación se trata por los métodos comúnmente conocidos para separar las
15 impurezas como aluminio, magnesio, fósforo, silicio, antimonio, arsénico y molibdeno.

Después de la primera etapa de purificación, el filtrado puede ser purificado de nuevo por tratamiento con un fluo-
20 ruro o ácido fluorhídrico. La solución adecuadamente purificada se somete después a una extracción convencional con disolvente. El wolframio contenido en la fase orgánica puede ser extraído con hidróxido amónico para formar una solución acuosa de wolframato amónico.

25 A partir del wolframato amónico puede producirse wolframio metálico en polvo por métodos conocidos.

1 Varios minerales de scheelita y wolframita y mezclas
de los mismos fueron tratados por el procedimiento de es-
ta invención utilizando diversas composiciones reactivas,
diferentes relaciones de mineral a composición reactiva y
5 distintas temperaturas de tostación. En todos estos expe-
rimentos, el mineral y la composición reactiva se encontra-
ban en forma finamente dividida o en partículas y fueron
tostados en mezcla. Después de la tostación, el wolframato
sódico fué lixiviado con agua, el residuo separado del líqui-
do de lixiviación por filtración y lavado y el líquido de
10 lixiviación tratado en la forma descrita en general ante-
riormente para recuperar la riqueza de wolframio. Los resul-
tados de estos experimentos se encuentran en las tablas da-
das a continuación.

15

EXPERIMENTOS 1 a 4

El mineral utilizado era una wolframita que contenía
68,1 % de óxido wolfrámico; la composición reactiva era
carbonato sódico y la temperatura de tostación 650°C.

TABLA I

20

<u>Experi- mento</u>	<u>Mineral (g)</u>	<u>Na₂CO₃ (g)</u>	<u>Naturaleza del producto tostado</u>	<u>% de wolframio extraído</u>
1	25	25	pulverulento	>99
2	40	20	"	>99
3	40	10	"	88
4	50	8	"	62

25

La relación estequiométrica de óxido wolfrámico (WO₃) a

1 composición reactiva es aproximadamente 2,2.

Estos experimentos ponen de manifiesto la importancia de utilizar un exceso estequiométrico de sodio y la excelente recuperación que puede conseguirse empleando carbonato sódico solo. El producto tostado, de carácter pulverulento, es fácilmente manipulable y puede ser sometido directamente a lixiviación todavía en caliente.

EXPERIMENTOS 5 a 8

El mineral utilizado era una scheelita conteniendo 74,8% de óxido wolfrámico, la composición reactiva era carbonato sódico y la temperatura de tostación 650°C para los Experimentos 5 y 6 y 800°C para los Experimentos 7 y 8.

TABLA II

<u>Experi- mento</u>	<u>Mineral (g)</u>	<u>Na₂CO₃ (g)</u>	<u>Naturaleza del producto tostado</u>	<u>% del wolframio extraído</u>
5	40	10	pulverulento	16
6	50	8	"	15
7	300	48	"	23
8	300	53	"	25

20 Se observará que el porcentaje de wolframio extraído es relativamente bajo. La razón de ello es que se requiere una cantidad inferior a la estequiométrica de carbonato sódico para evitar que tenga lugar la fusión. El producto tostado era pulverulento y podía ser directamente lixiviado, todavía en caliente. El residuo lixiviado, después de seco, puede ser tostado de nuevo en presencia de carbonato sódico

1 y lixiviado para aumentar la extracción de wolframio. Esta
operación puede repetirse todas las veces deseadas para ex-
traer la mayor cantidad de wolframio posible.

EXPERIMENTO 9

5 Unos minerales se tostaron a diversas temperaturas em-
pleando varias relaciones de composiciones reactivas a mi-
neral. En todos los casos la composición reactiva contenía
una parte de carbonato sódico por cada 0,67 partes de cloru-
ro sódico. Los resultados de estos experimentos se encuentran
10 en la Tabla III.

TABLA III

<u>Peso de mi- neral/fun- dente</u>	<u>Temperatu- ra de tos- tación, °C</u>	<u>Naturaleza del produc- to tostado</u>	<u>% de wolframio recuperado</u>
<u>Wolframita (68,7 % WO₃)</u>			
15 1/1,67	500	polvo	71
1/1,25	500	"	76
1/1,0	500	polvo adherente	64
1/1,0	550	aterronado	81
20 1/0,75	550	"	61
1/0,50	550	"	60
1/0,25	550	"	48

25

1

TABLA III (continuación)

<u>Peso de mi- neral/fun- dente</u>	<u>Temperatu- ra de tos- tación, °C</u>	<u>Naturaleza del produc- to tostado</u>	<u>% de wolframio recuperado</u>
<u>Scheelita (71,4 % WO₃) (presente SiO₂)</u>			
1/1,67	500	polvo	32
1/1,25	500	"	24
1/1,0	500	"	36
1/0,5	500	"	19
1/0,75	550	polvo adherente	22

5

10

En todos los experimentos anteriores, el producto tosta-
do podía ser sometido directamente a lixiviación con agua,
todavía en caliente. El producto tostado pulverulento era
fácilmente manejable.

EXPERIMENTO 10

15

En este experimento se mezcló un concentrado de scheeli-
ta conteniendo 74,8 % de WO₃ y un concentrado de wolframita
conteniendo 68,1 % de WO₃ en una relación ponderal de 1:1 y
la mezcla se combinó con carbonato sódico en la proporción
de 1 parte de carbonato sódico por 4 partes de la mezcla.
La tostación se realizó a 650°C durante 4 horas.

20

Así, se mezclaron y tostaron 300 g de scheelita, 300 g
de wolframita y 150 g de carbonato sódico. La cantidad este-
quiométrica teórica de carbonato sódico era 98 g. El porcen-
taje de wolframio extraído ascendió al 58 %.

25

1

EXPERIMENTO 11

5

El residuo del Experimento 10 se mezcló de nuevo con carbonato sódico, se tostó a 650°C y se realizaron dos ensayos con cantidades diferentes con carbonato sódico. Los resultados se encuentran en la Tabla IV.

TABLA IV

10

Residuo (g)	Na ₂ CO ₃ (g)	Cantidad estequiométrica teórica de Na ₂ CO ₃	Porcentaje de wolframio extraído	Porcentaje total de extracción
70	30	14,4	71	90
10	30	2,1	86	95

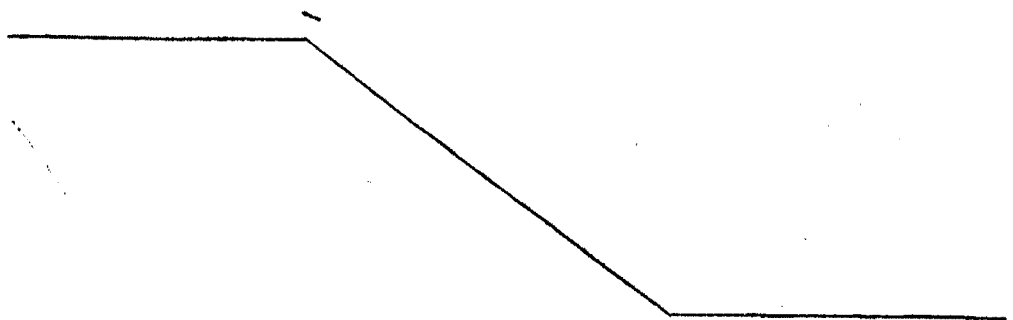
15

El porcentaje total de wolframio extraído es 90 y 95 % a unas relaciones de residuo:Na₂CO₃ de 7:3 y 1:3. La relación particular elegida depende de las circunstancias económicas determinadas bajo las cuales opera cualquier proceso en cualquier momento dado.

20

Que nosotros sepamos, este es el primer procedimiento que ha resultado adecuado para el tratamiento de mezclas de scheelita y wolframita. Esta última actúa reduciendo la tendencia de la scheelita a formar un producto adherente.

25



1 En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

5 REIVINDICACIONES

10 1. Un método de recuperación de la riqueza de wolframio de un mineral o concentrado de wolframio de gran calidad, que comprende las operaciones de tostar, sin fundir, el mineral o concentrado en presencia de una composición reactiva seleccionada entre el grupo formado por un cloruro metálico

15 2. Un método según la Reivindicación 1, donde la fusión se evita controlando la cantidad de composición reactiva utilizada.

3. Un método según las Reivindicaciones 1 o 2, donde la composición reactiva es una mezcla de un cloruro metálico alcalino y un carbonato metálico alcalino.

20 4. Un método según las Reivindicaciones 1 o 2, donde la composición reactiva está constituida exclusivamente por un carbonato metálico alcalino.

5. Un método según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, donde el metal alcalino es sodio.

25 6. Un método según cualquiera de las precedentes rei-

1 vindicaciones, donde la tostación tiene lugar a una temperatura comprendida entre 500° C y 800° C.

7. Un método según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, donde el wolframio en forma soluble en agua se extrae del producto tostado por lixiviación en agua.
5

8.- Un método según la Reivindicación 7, donde el producto tostado es lixiviado estando todavía caliente.

9.- Un método según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, donde el mineral es un mineral de scheelita y la temperatura de tostación está comprendida entre 600° C y 800° C.
10

10. Un método según la Reivindicación 9, donde el producto tostado, después de extraer del mismo el wolframio en forma soluble en agua, es tostado en presencia de la composición reactiva y de nuevo se extrae del mismo el wolframio en forma soluble en agua.
15

11. Un método según cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 9, donde el mineral es un mineral de wolframita y la temperatura de tostación está comprendida entre 500 y 800° C.

12. Un método según la Reivindicación 11, donde la cantidad de composición reactiva empleada es tal que el exceso estequiométrico de sodio está presente en el mineral con relación al óxido de wolframio.
20

13. Un método según cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 9, donde el mineral es una mezcla de wolframita y
25

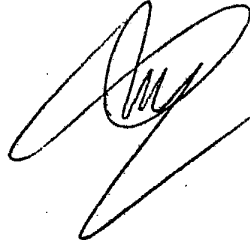
1 scheelita.

14. Un método según la Reivindicación 12 donde el pro-
ducto tostado, después de la extracción de los valores en
forma soluble en agua del mismo, se tuesta en presencia
5 de una composición reactiva y se extraen valores en forma
soluble en agua adicionales, del producto así tostado.

15. Se reivindica por último como objeto sobre el que
ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: UN ME-
TODO DE RECUPERACION DE LA RIQUEZA DE WOLFRAMIO DE UN MINERAL
10 O CONCENTRADO DE WOLFRAMIO DE GRAN CALIDAD.

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente
memoria descriptiva que consta de dieciseis páginas mecanó-
grafiadas.

15 Madrid, 16 Noviembre 1.979
BERNARDO UNGRIA
P.P.



20

25