

Tesis de Posgrado

Estudio de un método industrial de reducción del anhídrido tungstico para la obtención del tungsteno metálico

Wood, Esteban Osvaldo

1943

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Química de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Wood, Esteban Osvaldo. (1943). Estudio de un método industrial de reducción del anhídrido tungstico para la obtención del tungsteno metálico. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0352_Wood.pdf

Cita tipo Chicago:

Wood, Esteban Osvaldo. "Estudio de un método industrial de reducción del anhídrido tungstico para la obtención del tungsteno metálico". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1943.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0352_Wood.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

ESTUDIO DE UN METODO INDUSTRIAL DE REDUCCION DEL ANHIDRIDO
TUNGSTICO PARA LA OBTENCION DEL TUNGSTENO METALICO.-

Trabajo de tesis presentado por el ex-alumno Esteban Osvaldo WOOD de la Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, para optar al título de Doctor en Química de la Universidad de Buenos Aires.

Tesis : 352

Buenos Aires, Diciembre de 1943.-

Señores profesores:

FORNIA

Es el nuestro un país que ocupa un lugar de privilegio en la producción mundial de minerales de tungsteno, hecho que se ha acentuado notablemente, en los momentos actuales, por el conflicto bélico que tenemos que lamentar. Es así que China, el primer productor del mundo ve poco menos que cerrado su mercado a las demás naciones, y la Argentina por esa razón y la de su situación geográfica con respecto a Estados Unidos de Norte América, por ejemplo, que es su primer consumidor puede acrecentar la exportación de dichos minerales tan valiosos para afrontar la producción de guerra.-

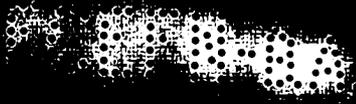
Pero no es solamente el fin comercial, contemplado bajo ese aspecto el que nos debe preocupar, sino la aspiración vehemente de ver satisfechos nuestros anhelos de que la industria sea en nuestra patria no siempre una promesa latente sino una realidad dignificante, un laurel más de nuestro escudo.

Siempre me ha resultado laudable el que los hombres empleen la ciencia en la prosecución de tal fin y con el febril deseo de luchar junto a ellos, es que pretendo enrolarme con este modesto trabajo a ese ejército de paz y de progreso.-

Ha sido mi propósito, al encarar el problema de la industrialización de los minerales de tungsteno, presentar las posibilidades que existen para realizar una nueva industria, reuniendo los distintos procedimientos y estudiándolos detenidamente para llegar a establecer las técnicas que mejor se adapten a la economía de la industria.-

Si tuviera la certeza de que mi esfuerzo no ha sido en vano, habría satisfecho una gran aspiración de mi vida.-

Debo, por último, hacer constar la expresión de mi más sincero agradecimiento al Doctor Carlos Gini Lacorte que con su consejo y apoyo permitió que llevara a feliz término este trabajo.



MISS BACHNER AT FRONTIER AT TERMAAR

1950

1950

1950

H I S T O R I A

La historia del tungsteno⁽¹⁾, está íntimamente asociada con la de un mineral que se pensó contenía estaño, probablemente a causa de su densidad.- Por esta razón J.G.Wallerius llamó a dicho mineral proveniente de Bohemia "lapides stanniferi Spathacei"; C.von Linnaeus, "stannum spathosum subdiaphanum album"; y A.F.Cronstedt "ferrum calciforme, terra quadam incognita intime mixtum".- En Suecia el mineral fué llamado "tungsten" (del sueco "tung":pesado y "sten":piedra) y A.G.Werner lo llamó "schwerstein".- G.Agricola también se refirió a otro mineral de color marrón negruzco que lo llamó "lupi-spuma" o "lapis niger ex quo conflatur candidum plumbum; J.G.Wallerius lo llamó "wolfram" y A. F.Cronstedt "wolfram".-R.J.Haüy designolo con el nombre de "scheelin ferrugine" y por último A.Breithaupt con el de "wolframita" que es el nombre que actualmente lleva.

En 1781, C.W.Scheele escribía en sus memorias "Tungsten bestände-delar" que el mineral de tungsteno (mas tarde llamado "scheelita") era un compuesto de cal y un ácido peculiar. Scheele fundió el mineral con carbonato de potasio, disolvió la masa con agua y añadió ácido nítrico, obteniendo un precipitado que fué lavado y secado. Demostró luego que el producto es el ácido tungstico unido a la cal. Por lo tanto el mineral era tungstato de calcio. D.L.G.Karsten llamó al mineral "scheelerz"; R.J.Haüy, "scheelinoalcaire"; A.Breithaupt, "scheelspath"; y C.C.Leonhard "scheelita" el nombre que lleva actualmente.

J.J/ y F. de Elhuyar, en su "Análisis químico del wolfram y examen de un nuevo metal que entra en su composición" (Vascongada 1783), demuestran que el mineral wolfram contiene al mismo ácido que el del mineral de tungsteno, pero en el wolfram el ácido está asociado con hierro y manganeso en vez de cal. Estos químicos obtuvieron el metal por reducción del óxido con carbón y describieron aleaciones de tungsteno con

///

(1) Inorg. and Theoretical Chem. (J.W.Mellor:Vol. XI

/// oro, plata, plomo y hierro.

WOLFRAM.

Se ha abierto el interrogante de si fueron dichos químicos españoles los primeros en aislar el metal. Realmente uno, al menos, de los hermanos de Elhuyar trabajó bajo la dirección de C.W.Scheele y T.Bergman por algunos años. En sus memorias, ambos hermanos, tal vez por modestia, no hacen alusión de haber sido los descubridores del metal pero podría ser que ya Scheele lo hubiera descubierto. S.Kinman atribuye definitivamente al descubrimiento del metal a Scheele y establece que la aleación con el hierro fué preparada por los hermanos de Elhuyar. J.J. y F. de Elhuyar llamaron al metal "wolframio" o "tungsteno". El término "wolframio" es usado en Alemania; "tungsteno" en Gran Bretaña y Francia. El símbolo W es el generalmente usado aunque en Francia y en Italia se emplea Tu. algunas veces. En mi trabajo emplearé siempre el nombre tungsteno para el metal simbolizándolo con W.

ESTADO NATURAL

El tungsteno no se encuentra libre en forma elemental en la Naturaleza. Sus compuestos se hallan entre los constituyentes más escasos de la corteza terrestre. Según F.W.Clarke y H.S.Washington la proporción media de tungsteno en las rocas ígneas de la corteza terrestre es $5 \times 10^{-5}\%$. Otros autores dan diferentes datos, por ejemplo: $2 \times 10^{-6}\%$, $5 \times 10^{-6}\%$, $5 \times 10^{-5}\%$, etc.

CLASIFICACION DE LOS MINERALES:-

Los minerales mas importantes de tungsteno son: la wolframita $Fe Mn (WO_4)$ y la scheelita $Ca WO_4$.

En general los minerales pueden ser clasificados en primarios y secundarios.

Pertencen al grupo de los primarios los que aparecen en filones, venas, y depósitos de contacto; mientras que los del grupo secundario incluyen depósitos residuales y aluvionales.

Los minerales primarios están generalmente asociados con granito

//////

//// y a menudo acompañados por estaño.-

El tungsteno parece haber sido concentrado en las últimas etapas de la solidificación del magma granítico al borde o margen de la intrusión. Los depósitos secundarios de tungsteno muestran que en algunos casos el mineral se ha descompuesto, mientras que en otros casos el tungsteno ha resistido la acción del tiempo y se ha acumulado en depósitos detríticos como el estaño, oro y platino.

Según F.L. Hess los principales minerales de tungsteno son:

Wolframita	: 20-80% Fe. WO_4 ; 80-20% Mn WO_4
✓ Scheelita	: Ca WO_4
✓ Ferberita	: 80-100% Fe WO_4 ; 20-0% Mn WO_4
✓ Hübnerita	: 0-20% Fe WO_4 ; 100-80% MN WO_4
✓ Reinita	: Fe WO_4
✓ Powellita	: Ca MO (WO_4)
× Stolzita	: Pb WO_4 tetragonal
✓ Raspita	: Pb WO_4 monoclinico
✓ Cuproscheelita	: Cu WO_4 2 H ₂ O
✓ Ocre de tungsteno	: WO_3 H ₂ O
✓ Ferritungstita	: Fe ₂ O ₃ WO_3 6H ₂ O
Tungstenita	: W S ₂

RIQUEZA DE LOS MINERALES

La riqueza de los minerales de tungsteno está basada en el porcentaje de anhídrido túngstico en el mineral concentrado(1), oscilando este valor, generalmente, entre 60-70% de WO_3 .

En Gran Bretaña se adopta como "standard" 65% y en Estados Unidos 60%. Una proporción excesiva de fósforo o arsénico reduce el valor del mineral.

El contenido en tungsteno del mineral bruto varía por lo general entre 0,5-2% aunque esta cantidad puede elevarse en casos muy raros hasta el 6%.

(1) Para determinarlo aconsejo las técnicas seguidas en el libro "The thecnical methods of ore analysis" por Low-Weining-Schoder

Los depósitos mas grandes de tungsteno se hallan en Asia y precisamente en la continuación de las montañas Indo-Malayas, las cuales atraviesan Burma Malaya, China, Japón y Korea.

Sud-América tien grandes depósitos de tungsteno en la Argentina y Bolivia. El tungsteno está ampliamente distribuido en los Estados Unidos, asociado a menudo con oro, hallándose los principales yacimientos en Colorado y California. En Canadá se encuentra en New-Brunswick, Nueva Escocia y Yukon. Australia fué en un tiempo uno de los mas grandes productores del mundo y aún produce mucho de la schelita del mercado.

La producción del tungsteno en Europa representa una pequeñísima proporción de la producción mundial. Los mas grandes depósitos están en Portugal siguiéndole en orden, pero en grado mucho menor, España, Rusia, Alemania y Suecia. En Inglaterra no ha pasado de ser un sub-producto de la industria del estaño.

YACIAMIENTOS EN LA ARGENTINA (1)

El tungsteno es un elemento típico de las soluciones residuales del magma granítico. Tiene gran afinidad por el oxígeno con el que forma un anhídrido que, en combinación con los óxidos de hierro, manganeso y calcio constituye sus principales minerales: wolframita, - $(Fe\ Mn)WO_4$ y scheelita $(Ca\ WO_4)$. Su posición está limitada preferentemente a la faz pegmatítica y en particular a la de la zona termal profunda. En nuestro país debemos citar su escasa presencia en algunos filones con galena de la mina "La Argentina" (Córdoba), donde la wolframita, conjuntamente con mica, se suele observar en las salbandas, mientras el cuarzo, con el sulfuro de plomo, constituyen la parte central de las vetas.

SCHEELITA:-

La scheelita es un mineral acompañante de la wolframita en muchos yacimientos. Su participación frente al tungstato de hierro y manganeso es muy variable llegando a formar depósitos mixtos (minas "Los Cóndores" y "Santa Rita" en San Luis) como también yacimientos propios con escasa o nula presencia de wolframita.

Este mineral de color blanco, amarillo, verde claro, gris, y rojizo, se presenta en granos diminutos diseminados en los minerales de la ganga, en "ojos" en masa o bien en sus característicos cristales bipiramidales de varios centímetros de longitud. A veces aparece manchada de verde por sales de cobre, originando^{en} su alteración cores de wolfram (mina "La Toyita").

Scheelita con feldespato, berilo(raro) y biotita, en ganga de cuarzo, existe en la mina "Los Piquillines" (San Luis) y la presencia de este yacimiento en granito descarta la anterior creencia referente a que los depósitos de scheelita debían encontrarse únicamente en sedimentos.

Con feldespato, berilo(raro), biotita, turmalina y cuarzo, se le halla en la mina "El Valle" en San Luis, donde la scheelita impregna / /

- Los yacimientos de minerales y rocas de aplicación de la República Argentina" (Victorio Angelelli)

/// / fuertemente los sedimentos micáceos de la caja.

Se conocen ya varios yacimientos de tungstato de calcio con fenómenos de metamorfismo de contacto: "El Morro n° 1", "La Aspereza" (cerca de Tilisarao) "Los Reventones" en la provincia de San Luis y "El Salto" "La Carlota" y "Siete Hermanos" en la de Córdoba. En ellos la scheelita se presenta comunmente distribuida en la ganga constituida por actinolita, epidoto, clorita, biotita y microclínico ("Siete Hermanos"), granate, cuarzo y calcita. En las cercanías de todos ellos se nota la existencia de filones o cuerpos pegmatíticos.

Mientras que en casi todas las minas citadas, los depósitos de scheelita se hallan a lo largo de capas lenticulares de calizas, los de "La Esperanza" y "Los Reventones" se presentan intercalados en esquistos micáceos y suarcíticos, constituyendo cuerpos aislados de capacidad reducida.

La disposición de sus principales minerales de ganga (actinolita, epidoto, granate, etc.), según cañitas, induce a pensar de que se trata de una sustitución casi total de los esquistos preexistentes por gases y soluciones portadores de calcio.

Otro tipo de yacimiento es el de scheelita en vetas de cuarzo, asociada a turmalina y a escaso feldespató, cuyo ejemplo se halla en las minas "General Joffre" y "La Florida", y en varios depósitos de la región de San Martín en San Luis donde las vetas se encuentran especialmente a los costados de filones lamprofíricos.-

En general los yacimientos de scheelita los sulfuros son menos frecuentes que en los de wolframita, destacándose en primer término la pirita y la calcopirita.

Blenda se encontró especialmente en "Los Reventones"; bismutita en "Los Avestruces" y otras minas; bismutina en "El Morro n° 1" y arsenopirita en una veta de la mina "El Valle".-

Aún cuando el carácter de las soluciones mineralizadas, portadoras del anhídrido wolfrámico, es ácido, hay que admitir, sin embargo, la existencia del calcio en las mismas para explicar la presencia de scheelita en los yacimientos de wolframita. Este elemento puede ser,

/// / /

///hasta cierto punto, originario de las soluciones o extraído, durante el ascenso de ellas, de los sedimentos y hasta de la destrucción de feldspatos básicos de rocas profundas.

Es creencia general entre los mineros de la provincia de San Luis, conforme a experiencias justificadas en numerosos casos por la génesis de los depósitos, que los yacimientos de scheelita no profundizan. Ello sin embargo, no debe hacerse extensivo a todos los depósitos, puesto que muchos no han sido abandonados por falta de mineral, sino porque el trabajo a profundidades de 20-30 metros no resultaba económico.-

WOLFRAMITA:-

Wolframita en cristales chicos diseminados entre los componentes de una roca de carácter aplítico existe, constituyendo numerosas y pequeñas concentraciones, en la mina "San Esteban", Córdoba.-

La mayor concentración de los minerales de wolfram recae en la zona termal profunda, donde se les observa en la forma mas variada, figurando, en primer término, los yacimientos de wolframita por su importancia económica. En ellos, este tungstato se presenta en vetas de cuarzo que afloran generalmente en esquistos cristalinos o en la roca portadora, y cuya potencia suele variar desde algunos centímetros hasta dos y tres metros (mina "San Vicente", San Luis). Comúnmente no mantienen un espesor constante, y en muchos depósitos se puede observar la tendencia lenticular o "bolsonera" de los filones.

Las wolframitas son mezclas isomorfas, en proporciones variables del tungstato de hierro o "ferberita" ($Fe WO_4$) y del de manganeso o "hübnerita" ($Mn WO_4$) minerales que rara vez corresponden a su fórmula teórica.

Frecuentemente, la wolframita en cristales tubulares aislados o agrupados paralelamente, y en diversos tamaños, se nota dispuesta hacia las salbandas, acompañada de mica en muchos de los casos, pudiéndosele hallar también en la masa central de cuarzo. Agregados de cristales chicos y grandes, dan lugar a concentraciones de wolframita denominados localmente "nidos" "bolsones" o "rosetas", oscilando su capacidad entre

///

pocos kilogramos y toneladas. Así, en la mina "San Virgilio", Córdoba, se explotó hace algunos años un "bolsón" que dió unas 150 toneladas de concentrados; concentraciones menores se manifestaron en "Los Cóndores" (San Luis), "Fischer" (Córdoba) y otras minas.

REGIONES DE MINERALIZACION EN WOLFRAM:

Las regiones del país de mayor mineralización en wolfram, se hallan en las sierras de San Luis y Córdoba, donde existen numerosos yacimientos de wolframita y scheelita.

En la Rioja y Catamarca se conocen ciertos depósitos de wolframita y situados igualmente en las sierras pampeanas. Los de las provincias de San Juan y Mendoza se encuentran en la cordillera oriental, y el de Tusaquilla, el más septentrional, en la puna jujeña.

El conocimiento de la existencia de la wolframita en el país data de fines del siglo pasado, época en que se incian los primeros trabajos en la mina "Los Cóndores", nuestro mayor yacimiento de wolframita, que se explotó hasta el año 1918 y que luego, tras un largo período de abandono, ha vuelto a entrar en plena actividad.

La gran demanda de minerales de wolfram, y alto precio en los últimos años ha motivado el descubrimiento de nuevos yacimientos, en especial de scheelita.

DESCRIPCION DE LA MINA "LOS CONDORES" EN SAN LUIS:

Siendo la mayor parte de los minerales empleados en el presente trabajo provenientes de la mina "Los Cóndores" intercalaré una breve descripción de la misma, por ser además, la más importante fuente de producción.

Esta mina de wolfram, se halla situada a 12 kilómetros al O.S.O de la localidad de Cencarón sobre la margen derecha del arroyo Las Cañas, departamento de Chacabuco, a una altura de 550 metros sobre el nivel del mar.

///

La zona que nos ocupa está constituida principalmente por filitas y esquistos micáceos que contienen venitas de cuarzo y filones de pegmatitas, cuyo rumbo predominante es E - S, aproximadamente, y su inclinación este y hasta vertical.

El yacimiento comprende un sistema de cuatro vetas, de posición vertical, que no pasa del citado arroyo en su extremo oeste, las vetas norte, sur y N° 3 tienen dirección E - O, mientras que la EB es O.N.O - E.S.E. La potencia de ellas es variable: la veta sur, la principal y reconocida en una longitud de 650 - 700 metros, posee un espesor que oscila entre 0,60 y 1,50 metros, llegando en partes hasta 2,50 metros; la norte, con labores en 450 metros de largo, es más delgada pero más rica que la anterior. En ella y en las restantes, la potencia varía desde 0,40 hasta 0,60 metros y llega a alcanzar hasta 1,00 metros. Dichos filones mineralizados se encuentran a escasa distancia uno de otro y están representados, en general, por distintos cuerpos de veta de forma ligeramente lenticular y de varias decenas de metros de longitud, dispuestos escalonadamente hacia el sur y a corto intervalo uno de otro.

En las salvandas, bien definidas por planos derechos y lisos, se observa a menudo un material arcilloso. Los esquistos de la roca de caja contienen frecuentemente turmalina en agujas chicas dispuestas en los planos de estratificación, tal como lo hizo notar BORDENHENDER. Las vetas cortan ciertos filones de pegmatitas, portadoras de turmalina y apatita, intercalados concordantemente en los esquistos.

Comunmente se observa una estructura simétrica del relleno que comienza por una faja de mica grisácea a verdosa, de espesor variable (hasta de 12 cm en algunos sitios), siguiéndole a veces otra de mica con wolframita y, finalmente, el cuarzo como masa central y por lo común con masas wolframita. La wolframita, cuyo tenor en Fe O y Mn O es más o menos igual, se presenta en agre-

///

gados de cristales de diverso tamaño constituyendo concentraciones locales, horizontales y verticales; algunas de ellas han llegado a dar varias toneladas de mineral.

En masas de mica se encuentra a menudo scheelita asociada a wolframita.

Este yacimiento, en la zona termal profunda y relacionado sin duda con el cuerpo de granito que originó las pegmatitas, fue descubierto alrededor del año 1897. Al siguiente año pasó a manos de la Compañía Minera HANSA que trabajó la mina intensamente hasta 1918.

Antes de 1938 se iniciaron los trabajos de reparación y limpieza de las antiguas labores, tratándose el mineral extraído en una pequeña planta que fue sustituida más tarde por otra moderna de una capacidad máxima de 180 toneladas. Los trabajos practicados en esta mina son numerosos y comprenden principalmente los efectuados en el nivel 0, a 60 metros en términos medio de afloramiento, y en los 54, 110 y 137 metros, este último realizado recientemente; todos ellos están unidos por un pique provisto de ascensor. La planta de concentración por gravedad y flotación produce alrededor de 25 - 30 toneladas de concentrados mensuales con una ley promedio de 66 % WO₃, procedentes de mineral cuya ley media oscila aproximadamente entre 0,7 - 0,8 % WO₃. La flotación tiene por objeto apartar la pirita de los preconcentrados finos de mesas, y un electroimán separa la wolframita de la scheelita y bismutita. Por vía química se consigue la separación de estos últimos minerales.

PRODUCCION DE CONCENTRADOS EN EL AÑO 1942
EN LA REPUBLICA ARGENTINA (1)

La producción de los concentrados de tungsteno continuó ocupando el primer término dentro de los valores económicos de la extracción de los minerales metalíferos a que había llegado en el año anterior, y el segundo dentro de la minería total del país después del petróleo. Esta posición, destacadísima en el concierto de las actividades generales de este período, fue debida a la intensificación de las labores ya existentes y a la incorporación de nuevas zonas mineras. El apreciable aumento de producción correspondió casi exclusivamente a la provincia de San Luis, como resultado de la ampliación de la planta de concentración del grupo minero "Los Cóndores", a la mayor extracción de las minas conocidas y a la iniciación de trabajos en muchos yacimientos de scheelita de la región de "El Morro".

La producción total de concentrados de tungsteno en este período, ascendió a 1983 toneladas, con lo cual se registró la cantidad máxima en el país hasta el presente.

Los minerales producidos, fueron prácticamente wolframita y scheelita, y sus leyes medias se estimaron en 68 y 64,5 % WO₃, respectivamente. La relación entre la extracción de wolframita y de scheelita se apreció en 1,5 : 1, es decir, no acusó variantes con respecto a la anterior.

La República Argentina ocupa el séptimo lugar en la producción mundial y el segundo en Sud-América.

Transcribe todos estos datos interesantes para dar a conocer la importancia de este renglón en nuestra producción minera y contemplar el amplio horizonte que se abre ante nosotros, plétorico de posibilidades para la industrialización de ese precioso mineral.

(1) Estadística Minera de la Nación-Año 1942 por S.Fenoglio Preve.

La primera etapa en la manufactura del tungsteno metálico es la obtención del anhídrido tungstico del mineral y su separación de las otras sustancias constitutivas.

Los métodos usados dependen del tipo de mineral, es decir, si éste es scheelita o wolframita, aunque existen métodos comunes para ambos. El tratamiento de estos compuestos tiene una influencia decisiva en las propiedades del producto final: pureza y estado físico son factores importantes que dependen ante todo del método empleado.

Groseramente podemos dividir los métodos de obtención del anhídrido tungstico en: 1) los de fusión alcalina; 2) tratamiento por ácidos.

1) Por fusión con los carbonatos alcalinos:

El mineral finamente dividido se mezcla con el doble de su peso de un carbonato alcalino o de una mezcla de nitrato y carbonato y se hace fundir manteniendo la fusión por lo menos durante una hora. Se trata después por agua caliente, que disuelve el silicato y el tungstato formados y se filtra, para separarlos de los óxidos no disueltos. Se concentra la solución y se agrega ácido nítrico a la ebullición, que precipitará el ácido tungstico y la sílice; se disuelve el ácido tungstico en amoníaco pudiéndosele precipitar nuevamente con ácidos o calcinarlo directamente.

Proceso Fin: Se funde la scheelita con fluoruro de potasio en un horno de reverbero hasta formar tungstato de potasio soluble y fluoruro de calcio insoluble. La solución del tungstato se descompone con ácidos.

2) Tratamiento por ácidos:

El mineral finamente pulverizado se trata en caliente con ácido clorhídrico que precipita el ácido tungstico. Se filtra y lava el precipitado y luego se lo trata con amoníaco que disuelve el ácido tungstico por formación del tungstato de amonio. Se obtiene el anhídrido tungstico por calcinación o precipitación con ácidos y luego calcinación.

////////////////////

///El producto obtenido por la precipitación de un tungstato con un ácido mineral es hidratado, dependiendo la proporción de agua con respecto al anhídrido túngstico, de las condiciones de precipitación y secado. Cuando el producto es secado debajo de 170° C. contiene alrededor de 7 % de agua, cantidad que se acerca a la proporción teórica para el ácido túngstico ($WO_4 H_2$). El óxido anhidro se obtiene por calcinación a 400° - 500° .

Condiciones óptimas de precipitación - Purificación del anhídrido túngstico:

Una de las más grandes dificultades en la purificación es debida al estado físico del ácido túngstico precipitado. Tanto el color como el grado de subdivisión son determinados por las condiciones de precipitación y varían en una amplia escala.

La concentración de la solución, la naturaleza del ácido precipitante, la temperatura y las condiciones bajo las cuales las soluciones son puestas en presencia tienen una influencia destacada en la calidad del producto final.

Vemos así que si se agrega ácido clorhídrico frío (p.e.:1.19)gota a gota a la solución de tungstato de amonio fría, el precipitado primeramente formado se redisuelve en una subsiguiente adición de ácido, dando origen a la formación de una solución coloidal la cual coagula al hervir.

Si se usa ácido nítrico, el precipitado no se redisuelve en exceso de ácido y es insoluble en ácido clorhídrico, mientras que precipitando con clorhídrico el precipitado es algo soluble en nítrico.

Estos resultados indican la necesidad de un examen cuidadoso de las condiciones de precipitación.

Hay que evitar en todos los casos la formación de un precipitado coloidal que adsorbería impurezas y dificultaría la filtración. Se evita ese inconveniente: manteniendo un p.M ácido, usando soluciones concentradas en lo posible, conservando alta la temperatura y agitando constantemente.

//////////

///La velocidad en la mezcla de las soluciones juega un papel importante, pues cuando se hace rapidamente se favorece la formación de un anhídrido grueso.

El color de un anhídrido tungstico hidratado grueso es de un amarillo anaranjado muy intenso. Después de calcinado el color se vuelve amarillo canario y por exposición a la luz se torna verdoso debido tal vez a una acción fotoquímica de reducción.

En todos los casos el precipitado adsorbe ácido que lleva disuelto consigo algunas impurezas, siendo la mas importante el hierro.

Por ejemplo: si una solución de tungstato de amonio conteniendo 0.2 % de hierro se precipita con ácido clorhídrico hirviendo, el ácido tungstico precipitado puede contener aún 0.05 % de hierro a pesar de ser el cloruro férrico muy soluble.

Estas impurezas pueden ser eliminadas parcialmente del precipitado por lavado con agua caliente que contenga hasta 10 % de ácido nítrico o clorhídrico.

METODO DE PURIFICACION POR PRECIPITACION COMO ACIDO TUNGSTICO:

Para obtener un anhídrido tungstico de alto grado de pureza (1), puede usarse el método de redisolución del ácido tungstico obtenido, con amoníaco y posterior precipitación con una mezcla de ácido clorhídrico y nítrico, repitiendo el tratamiento por lo menos cinco veces al cabo de las cuales, las impurezas tales como el hierro, calcio, aluminio, etc. se vuelven despreciables. Este procedimiento general fué expuesto por discípulos del Doctor Smith al preparar sustancias purísimas para la determinación del peso atómico del tungsteno.

RECRISTALIZACION DEL TUNGSTATO DE SODIO:

Otro procedimiento consiste en una recristalización cuidadosa del tungstato de sodio obtenido por fusión o por digestión del mineral de tungsteno con hidróxido de sodio o carbonato de sodio en autoclave a alta presión. La recristalización de esta sal es un medio efectivo de purificación y la solución de la misma es tratada finalmente con ácido clorhídrico caliente para la obtención del ácido tungstico.

(1) Ind. Eng. Chem. Vol. XXI pág. 1002.-



///Debido a que el sodio es un elemento muy difícil de eliminar de los compuestos de tungsteno, aún después de muchos lavados, algunos autores sostienen que la purificación bajo ese método es incompleta.

PRECIPITACION COMO TUNGSTATO DE CALCIO:

El tungstato de sodio obtenido de la wolframita se acostumbra a purificarlo primeramente por precipitación como tungstato de calcio. La solución del tungstato se agita en un tanque de acero abierto agregándole solución de cloruro de calcio, en exceso (D; 1.16). El precipitado blanco formado de acuerdo a la ecuación: $\text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{CaCl}_2 = 2\text{NaCl} + \text{CaWO}_4$ es cuidadosamente lavado por repetidas decantaciones con agua. El ácido tungstico se recupera volcando la masa húmeda en ácido clorhídrico (D; 1.10) hirviente. La operación se lleva a cabo en tinajas de madera inyectando vapor de agua directamente al ácido.

Se lava muy bien el ácido tungstico y se filtra el vacío.

Para este procedimiento Jones da el siguiente análisis del producto final.

W O ₃	99.53
Fe O	0.02
Al ₂ O ₃	0.05
Ca O	0.20
Si O ₂	0.20

PURIFICACION ELECTROLITICA:

Un método ingenioso es el de purificación electrolítica, debido a PEARSON que evita el inconveniente de la presencia de los álcalis.

Una célula electrolítica contiene un vaso poroso lleno de polvo de tungsteno impuro hecho una pasta con el electrolito que en este caso es ácido sulfúrico (D; 1.2).

Un hilo de platino funciona como ánodo y el cátodo puede ser hecho de plomo.

Se hace pasar una corriente de 3 amp., la cual requiere alrededor de 5 volt. En el ánodo hay oxidación y el hierro, manganeso y metales alcalinos se transforman en sulfatos solubles, mientras que el

////////////////////

- 6

///tungsteno es ligeramente oxidado pero permanece insoluble. Una vez lavado el metal se lo pasa a otro vaso poroso que va a ser el catodo de una nueva célula electrolítica que tiene un anodo de plomo.

El arsénico, azufre y la sílice pasan en solución, mientras que los óxidos de tungsteno son reducidos a metal.-

TUNGSTENO PROPIEDADES, USOS Y APLICACIONES

El tungsteno pertenece a la familia del cromo, tiene peso atómico 184 asignándosele cuatro isótopos de 182, 183, 184 y 186.-

PROPIEDADES FISICAS

Color: Depende exclusivamente del proceso seguido en la obtención. Si la reducción del anhídrido tungstico es lenta, a alta temperatura, se obtiene un grano grueso y de color gris metálico, pero reducido a baja temperatura es de grano muy fino y color negro.

Forma cristalina: Los cristales pertenecen al sistema cúbico.

Obtención de lingotes: Los pequeños cristales de tungsteno pueden ser comprimidos a altas presiones con prensa hidráulica y se obtienen así lingotes a los cuales, por pasaje de una corriente eléctrica, se les hace aumentar la temperatura. El tamaño de las partículas no sufren ningún cambio si la temperatura no alcanza a los 1000 - 1050° C. Por encima de esa temperatura el verdadero tamaño aumenta junto con el peso específico del lingote, hasta que a una temperatura dada se alcanza un equilibrio.

Según H. ALTERTRUM el equilibrio verdadero no se alcanza hasta que el lingote consta de un solo cristal formado a expensas de los más pequeños. Esto se consigue si el período de calentamiento se prolonga suficientemente (varios días), a una temperatura justamente debajo del punto de fusión.

Peso específico: Esta comprendido entre 18.6 y 21.4, siendo aproximadamente 70 % mayor que el plomo.

Dureza: Es una de sus propiedades preponderantes, toda vez que es más dura que el ágata.

Puntos de fusión y ebullición: El punto de fusión varía según diver-

////

///sos autores entre 2.800° C y 3.400°, pero donde hay mas discrepancia es en el punto de ebullición, debide a las dificultades de la técnica. Asi, por ejemplo, MOTT dá como punto de ebullición 4.300° C, LANGMUIR 4727° y FINK 3.700°.-

OTRAS PROPIEDADES FISICAS

Su ductibilidad es mayor que la del hierro y níquel, no es magnético y puede existir en estado coloidal.-

PROPIEDADES QUIMICAS

El oxígeno no ataca al metal en frío, pero al rojo lo transforma en óxido tungstico. Esta reacción se aprovecha para estimar la pureza del metal; pues un aumento en peso de 26,08% corresponde a un metal puro. En el presente trabajo denomine particularmente a esta determinación "Valor de oxidación" del tungsteno.-

Además del trióxido ya citado, forma el tungsteno una serie de óxidos, siendo los mas importantes y conocidos el óxido pardo de fórmula WO_2 y el óxido azul violeta llamado también hemipentóxido u óxido intermedio, de fórmula W_2O_5 .-

El agua no tiene acción sobre el metal, salvo a la temperatura del rojo donde el vapor de agua lo oxida a trióxido y óxido azul. Tampoco tiene acción el agua oxigenada en presencia de lejía de soda.

El fluor ataca al tungsteno a temperatura ambiente con incandescencia formándose un fluoruro volátil. El core seco, libre de aire, forma a 250° - 300° el hexacloruro pero si actúa el aire húmedo se forman dos oxiclорuros.

Al rojo vivo es atacado por el bromo formándose el pentabromuro, pero en aire húmedo se forma el oxí-bromuro.-

El iodo lo ataca al rojo formándose di-ioduro.

El cloruro de hidrógeno no lo ataca como así mismo el ácido fluorhídrico ni en frío ni en caliente.-

///////

El azufre, ya sea fundido o hirviendo actúa lentamente sobre el metal; pero el vapor de sulfuro de carbono, en caliente, le transforma en disulfuro de tungsteno.

El ácido sulfúrico no tiene acción sobre el tungsteno, mas así el nítrico concentrado que en caliente lo transforma en anhídrido tungstico.

Con carbón, a la temperatura del arco eléctrico se forma carburo de tungsteno, caracterizado por su gran dureza.

USOS Y APLICACIONES

No existe en el país ninguna industrialización de los minerales de tungsteno. El metal se utiliza en la fabricación de ciertos tipos de acero, a los cuales confiere propiedades especiales de resistencia a la rotura, mayor capacidad de mantener el temple, y por lo tanto dureza, hasta la temperatura del rojo cereza.

Estos aceros han permitido verdaderos adelantos en la construcción de herramientas destinadas al trabajo de los metales, aumentando considerablemente los rendimientos de los talleres modernos.

En la industria bélica es un metal imprescindible en la fabricación de maquinarias de guerra, y en las situaciones como las actuales, la posesión del mismo por los países beligerantes, es de singular importancia.

También se utiliza el tungsteno en la confección de filamentos para lámparas eléctricas en reemplazo del carbón que se usaba tiempo atrás, debido a que la conversión de energía eléctrica en luz es muy superior y mucho menor la energía eléctrica transformada en calor.

Resumiendo, puedo decir que los productos manufacturados a partir de los minerales de tungsteno los clasifico, haciendo una generalización en tres grupos a saber:

///

- a) Compuestos de tungsteno empleados en las artes como mordientes, pigmentos, etc.
- b) Tungsteno metálico, generalmente en polvo, para hacer ferro-tungsteno y aleaciones.
- c) Tungsteno puro, en forma de láminas, varillas ó hilos para filamentos de lámparas eléctricas, válvulas termoiónicas, tubos de rayos X, etc.-

Preparación del tungsteno metálico - Métodos generales. Estudio de las reacciones.-

Para el más alto grado de pureza el anhídrido tungstico es reducido en una corriente de hidrógeno (J.J.Berzelius - Wöhler - Jean - Davis - Siemens - Zettnow - Jones - etc). E. Defacqz obtuvo cristales del metal calentando disulfuro de tungsteno en una corriente de hidrógeno seco. *a la temp. 775 - 1100°C*

L.von Usler obtuvo tungsteno pasando una mezcla de hidrógeno y vapor de $WOCl_4$ ó WO_2Cl_2 a través de un tubo al rojo.

J.L.Gay-Lussac y L.J.Thénard redujeron anhídrido tungstico a tungsteno calentándolo con potasio o sodio.

2) H.Goldschmidt encontró que el anhídrido tungstico se reduce fácilmente por el aluminio en su famoso método térmico. Para ello mezcló intimamente anhídrido tungstico con polvo de aluminio y lo colocó en un crisol con un fundente compuesto de dióxido de sodio o bario y algo de magnesio. Se obtienen además del tungsteno, una aleación de aluminio - tungsteno y tungstato de aluminio C.W.Davis efectuó la reducción tanto con carbón como con hidrógeno.

C.J. Butterfield calentó una mezcla de Scheelita y carbón en un crisol de grafito por 4 - 5 horas a 1100° - 1200° C. La masa fría fué pulverizada y el metal separado por lavado sobre tablas y finalmente lavado con ácido clorhídrico diluido. C.J.Head mezcló tungstato de sodio finamente dividido con cloruro de amonio y carbón de leña, antracita o preferentemente serrín, calentando la mezcla en un crisol de níquel-cromo a 850° - 950° C por 3-5 horas hasta expulsión total del amoniacó. La mitad inferior de la carga fué extraída y calentada a 1000° - 1150° C fuera del contacto con el aire, siendo el anhídrido tungstico reducido a tungsteno. La masa fué enfriada en agua y el tungsteno insoluble lavado en la forma usual. El tungsteno puede ser recuperado de las aguas de lavado por agregado de cloruro de calcio, el amoniaco también se recupera.

H.Moissan redujo el óxido (WO_3) por carbón de azúcar en horno eléctrico.

///.-

E. Zettnow hizo la electrólisis del tungstato de sodio fundido obteniendo un depósito de tungsteno sobre el cátodo de hierro. El metal no ha sido obtenido satisfactoriamente por la electólisis de la solución acuosa de los tungstatos. J.A.M. van Liempt encontró que los tungstatos alcalinos funden sin descomposición entre 450° - 950° C; mientras que la mezcla eutéctica de tungstatos de litio potasio y sodio funde alrededor de 400° C.

L.A. Hallopeau estableció que cuando se electroliza a 3 amperes y 15 voltios el paratungstato de litio fundido, a 1000° C, el producto obtenido después de la extracción con agua caliente, ácido clorhídrico concentrado y solución de hidróxido de litio, consiste de tungsteno cristalizado contaminado con más o menos platino derivado de los electrodos.

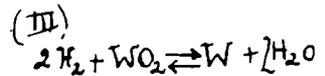
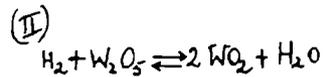
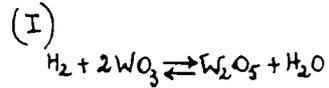
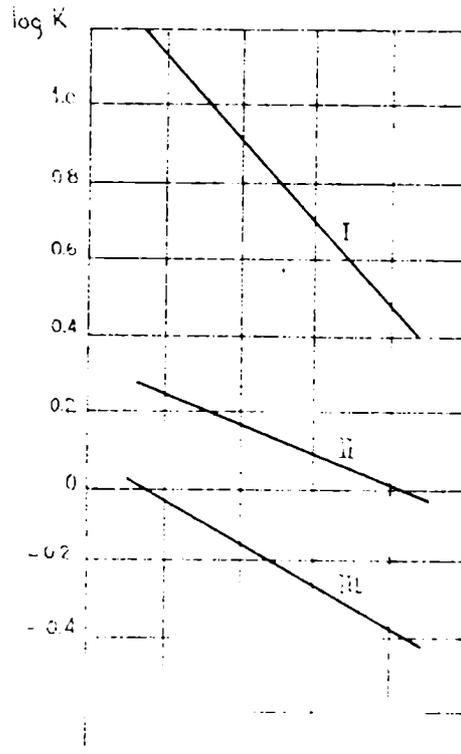
Reducción del anhídrido tungstíco con hidrógeno.-

Condiciones de equilibrio :

Chaudron (1) ha determinado las condiciones de equilibrio entre el hidrógeno, vapor de agua, tungsteno y sus óxidos, a temperatura entre 600-1.100°C introduciendo sucesivamente pequeñas cantidades de hidrógeno dentro de un vaso conteniendo una cantidad conocida de anhídrido tungstíco seco. Después de cada adición fué determinado el equilibrio a distintas temperaturas, T, por medida de la presión parcial del hidrógeno y vapor de agua, obteniendo la constante

$$K = \frac{p(\text{H}_2\text{O})}{p(\text{H}_2)}$$

Colocando el valor de $\log K$ en ordenadas y el de $\frac{1}{T}$ en abscisas, los puntos experimentales caen sobre tres rectas distintas que representan los tres estados de equilibrio indicados por las siguientes ecuaciones :



El calor de reacción, L, para cada cambio de temperatura, $T_1 - T_2$, se calcula de la ecuación

$$L = -4.6 \frac{(\log K_1 - \log K_2) T_1 T_2}{T_1 - T_2}$$

(1) Compt. Rend. 1920, 170, 1.056.-

////////

//////////

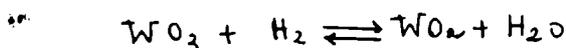
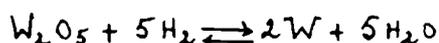
V an Liempt dedujo de los resultados de Chaudron la constante de equilibrio para cada reacción como sigue :

$$\log K_1 = -\left(\frac{2468}{T}\right) + 3.15$$

$$\log K_2 = -\left(\frac{817}{T}\right) + 0.88$$

$$\log K_3 = -\left(\frac{1111}{T}\right) + 0.845$$

Si se prolongan las curvas de la figura, la (I) y la (II) se cortarán a baja temperatura y la (II) y (III) a alta temperatura. A la derecha e izquierda de esos puntos de contacto habrá un equilibrio representado por las ecuaciones



A 900°C. el dióxido deberá ser estable en una mezcla de 40-55 % de H₂, 60 - 45 % de agua; y W₂O₅ en una mezcla de 12 % de hidrógeno y 88 % de agua.

Esto se confirma en tales experiencias, y tales óxidos pueden prepararse en estado de pureza pasando hidrógeno a través de agua a 85°C y 97°C respectivamente, de modo de obtener la proporción correcta de vapor de agua en el gas, y luego hacerla pasar sobre una delgada ^{capa} de óxido túngstico.

En la reducción del óxido túngstico el material pasa a través de todos los estados de oxidación antes de que sea reducido a metal. Se puede escribir la ecuación para reacción total de esta forma: $WO_3 + 3H_2 \rightleftharpoons W + 3H_2O$

y se tendrá la seguridad de haber obtenido el metal puro, libre de óxidos. Si se elimina continuamente el vapor de agua y el hidrógeno es remplazado en forma constante. La reacción procederá en consecuencia de izquierda a derecha.

v

Técnica del proceso

La técnica de la reducción es relativamente simple, pero sin duda, intervienen un número de factores cuya influencia es importante para las propiedades del producto final. Arreglando convenientemente

//////////

////////

las condiciones de reducción, el polvo producido, puede variar desde el polvo fino, negro, pirofórico cuyas partículas tienen un diámetro medio $0,5 \mu$, hasta cristales gruesos de 500μ de diámetro medio y aún más.

El efecto de la temperatura en la reducción lo muestra la tabla siguiente:

Temperatura ° C	Aspecto	Composición aproximada
400	Azul verdoso	W ₃ + W ₂ O ⁵
500	Azul intenso	2 O ₅
550	Azul oscuro	W ₂ O ₅
575	Púrpura marrón	W ₂ O ₅ + W ₂ O
600	Marrón chocolate	W ₂ O
650	Marrón oscuro	W ₂ O + W
700	Gris oscuro	W
800	Gris	W
900	Gris metálico	W
1.000	Cristales gruesos	W

)))

Reducción del anhídrido túngstico con carbón

El tungsteno en polvo se preparó primeramente con este método, pero hoy en día cuando se desea un metal más ~~duro~~ puro se emplea el método con hidrógeno, reservando el de carbón para producción de metal para aleaciones.

C. W. Davis fué el que se ocupó de estudiar las condiciones bajo las cuales el anhídrido túngstico es reducido por el carbón. tomó muestras de uno ^a diez gramos de anhídrido mezclandolas con 10 % en peso de carbón de azúcar calentando en crisoles de porcelana a varias temperaturas, teniendo la precaución de taparlos. El producto obtenido entre 650-850°C era una mezcla de dióxido y óxido azul. En el intervalo entre 900-1.050°C se formó óxido pardo. Para una reducción completa era necesario una temperatura más alta que 1.050°C.-

Estos datos, son por supuestos, solo aproximados, pues el metal durante la reducción pasa sucesivamente por varios óxidos, siendo el producto en cada etapa una mezcla de dos o más.

El estado de subdivisión y el tiempo de calentamiento tienen in-

//////////

/////

fluencia en el buen desarrollo de la operación como en el caso del hidrógeno.

Davis aconseja que el óxido túngstico esté libre de humedad, lo cual se consigue por calentamiento a 500°C en corriente de aire. Luego debe mezclarse íntimamente en carbón, si es posible negro humo, siendo la cantidad de éste teóricamente el 15,5 % del peso del anhídrido túngstico empleando siempre que se forme monóxido de carbono pero si el que se forma es el dióxido, la cantidad de carbón queda reducida teóricamente el valor de 7,7 %.

Otras de las sugerencias de Davis, es la del empleo de colofonia para asegurar la mezcla de los componentes pues por la diferencia de densidad tienden a separarse. La mezcla se coloca en crisoles que son calentados en hornos especiales dependiendo la temperatura y el tiempo de calentamientos de la calidad del producto deseado.

El producto obtenido puede ser purificado por molido y lavado con agua sobre tablas. La densidad alta del túngsteno hace este método efectivo para la separación del carbón y anhídrido túngstico no combinados. Los siguientes datos debidos a Davis indican la variación en la composición del material tratado por este método

		<u>Lavado</u>
W.....	94,5	98,6
C.....	0,89	0,4
Impurezas.....	4,61	1,-

PART I

EXPERIMENTAL

Obtención del anhídrido tungstíco de la scheelita por el método de descomposición con ácidos minerales/)

De los métodos descriptos en la parte general, se ha escogido el presente por ser el más sencillo y bastante económico.

Se toman, por ejemplo, cien kilogramos de mineral scheelita ya concentrado, que ha experimentado una tostación a 900°C para eliminar sustancias volátiles, quemar el azufre, materias orgánicas, etc. Una vez molido y tamizado por 100 mallas para que el ataque del ácido sea más efectivo, se trata con 40 kg. de ácido clorhídrico comercial, calentado cerca de 70°C. Este tratamiento se hace en piletas de gres, pudiéndolo hacer en frío o en caliente. El tratamiento en frío tiene la desventaja que el ataque no es total, teniendo que repetirlo, a veces, hasta cinco veces. Mezclados, que están, el mineral y el ácido, se remueve el mayor tiempo posible para no dejar asentar el mineral de modo de facilitar la acción del ácido, demorando la operación ocho horas. El tratamiento en caliente puede hacerse en distintas formas, pero el empleado en este caso es bastante sencillo. Hay que disponer, ante todo, de un aparato calentador que consta de una resistencia eléctrica recubierta por un tubo de cuarzo, que se introduce en la pileta. Habiendo calentado previamente el ácido a 70°C, el calentador no hace más que mantener más o menos, esa temperatura. Debe cuidarse, naturalmente, no golpear el calentador con las paletas de remoción. A la temperatura indicada el ataque es muy eficiente pudiendo en esta forma evitar otros tratamientos y, hacer que el tiempo de reacción se reduzca a la mitad.

Se decanta, luego el líquido y se lava dos veces con agua fría el lodo donde está el ácido tungstíco. Ahora se trata con 40 kg. de amoníaco comercial en la siguiente forma : Primeramente, 20 kg. y se agita la masa; luego de una hora la mitad del resto, es decir, 10 kg., y despues de otra hora los últimos 10 kg. La agitación se realiza durante la primera hora, para dejar reposar otra hora, luego una nueva hora de agitación y así alternando por espacio de cinco horas en total. De esta manera se ha formado el tungstato de

//////////

//////

amonio, soluble que se filtra y luego concentra, recuperándose el amoníaco. Hay que hacer notar que el amoníaco al combinarse con el ácido túngstico, no forma totalmente tungstato de amonio normal, sino también, paratungstato de amonio, de fórmula no bien definida $5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, ó $3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 7\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, difícilmente soluble, de tal modo, que un nuevo tratamiento con ácido, del residuo de la filtración, recupera el ácido túngstico constituyente de dicha sal.

Toda vez que el tungstato de amonio está concentrado, se precipita en caliente, con, aproximadamente 8 kg. de ácido clorhídrico . . . (20-22°Be) y 100cc. de ácido nítrico concentrado puro, todo diluido al medio.

El Empleo del ácido nítrico junto al clorhídrico tiene por fin eliminar impurezas inorgánicas, especialmente hierro, y orgánicas que pudiera contener la solución, asegurando a la vez, la formación de un mejor precipitado.

Se ha de agitar constantemente durante la operación haciendo burbujear aire, volcar rápidamente la solución ácida y mantener la temperatura por debajo de la ebullición. Cuando ha precipitado todo el anhídrido, se deja una media hora en digestión, filtrando luego, siempre en caliente y al vacío. Se lava varias veces con agua caliente acidulada con ácido nítrico en la proporción (25:1000).

Terminada la filtración se seca el precipitado y calcina a 400-500°C. Finalmente se tamiza por 100 mallas y está en condiciones de pasar a la reducción.

Otro procedimiento aplicado también en este trabajo, es el siguiente. Teniendo en cuenta que el volumen que ocupa una cierta cantidad de anhídrido, o lo que se ha dado en llamar, densidad aparente, es de importancia para el llamado de navecillas o crisoles en los trabajos de reducción que se citan más adelante, se ensayó este proceso con éxito.

Cuando se ha tratado el mineral con ácido y amoníaco el filtrado obtenido que es tungstato de amonio puede ser concentrado y directamente calcinado para llegar al anhídrido túngstico.

/////

O si se quiere un alto grado de pureza, al ácido tungstico obtenido por precipitación del tungstato de amonio, es redissuelto en amoníaco después de haber sido filtrado y lavado. El tungstato de amonio formado de esta manera, es concentrado y calcinado produciéndose un anhídrido tungstico pesado y muy puro.

El volumen ocupado por 100 gr. del anhídrido obtenido por precipitación (liviano) es de : 41 cc. y el que ocupan 100 gr. del obtenido por calcinación directa del tungstato de amonio (pesado): 34 cc.

<u>Liviano</u>	<u>Pesado</u>
W O ₃99,90	W O ₃99,52
Fe ₂ O ₃vestigios	Fe ₂ O ₃ 0,07
Al ₂ O ₃vestigios	Al ₂ O ₃vestigios
Si O ₂0,01	SiO ₂ 0,16
no determinado.....0,09	no determinado 0,05
Pérdida por calcinación :0,38	pérdida por calcinación. 0,20

REDUCCION CON HIDROGENO

Como queda dicho en la parte general, el TUNGST NO obtenido por reducción del anhídrido tungstico con hidrógeno es el más puro y puede ser destinado a usos en que sea requerido o necesario tal pureza, como ser la manufactura de hilos para lamparitas eléctricas.

Para su empleo en la metalurgica del hierro, para la obtención de aceros, es innecesario el uso de este método, aconsejándose el de reducción con carbon.

Naturalmente que el presente método implica una cierta simplificación en las operaciones con respecto al método con carbón, pero que se ven en parte malogrados por el inconveniente que significa el empleo del hidrógeno, gas facilmente inflamable y explosivo en presencia del aire.

Existen dos métodos de reducción con hidrógeno: continuo y discontinuo.-

Pero como el objeto de este trabajo es ofrecer una orientación de las técnicas que reporten economía, simplicidad y rendimiento,

.....

////////

he estudiado y practicado más el método continuo por ofrecer dichas ventajas sobre el discontinuo, el cual puede tener un interés especial en la prosecución de otros fines.-

PROCEDIMIENTO CONTINUO

El horno empleado en este método, según se puede apreciar en los esquemas n°1 y 2, es semejante al usado en la reducción con carbón en lo que se refiere a dimensiones, pero está atravesando a lo largo por tubos de acero inoxidable en número de cuatro, colocados: dos superiores y dos inferiores. Estos tubos tienen las siguientes dimensiones ; largo, 1,30 m.; diámetro interno, 48 mm.; espesor 4 mm. En un extremo tienen aplicado un refrigerante donde se enfriaran las navcillas portadoras del producto reducido. Es conveniente que entre el refrigerante y la pared del horno haya una distancia de 15 cm. El horno se construye con ladrillos refractarios. La calefacción es sin duda más económica con el uso de gas de alumbrado y sobretodo en los tiempos actuales en que el empleo de hornos eléctricos para tan altas temperaturas, resulta costoso por la carencia de alambre de resistencia y además razones obvias.

Se hace entrar el gas por un tubo de dos pulgadas y luego se bifurca en caños de una pulgada que penetran en el horno. En cada uno de estos caños están insertos doce mecheros Teclu que tienen las siguientes dimensiones ; alto 130^{mm}; boca 18 mm. y separados entre sí por un centímetro. Algunos aconsejan inyectar aire a presión para conseguir mayores temperaturas, pero en este caso no ha sido necesario pues con el estudio de las dimensiones del horno, el modelo obtenido hace alcanzar la temperatura hasta los 1.200°C más que suficiente para la reducción. Una temperatura demasiado alta sería perjudicial para los tubos pues ya lo es la citada. Con referencia a los tubos diré que resisten muy poco, son atacados y conviene protegerlos con otros tubos que los recubran, ya sean de material refractario, o más barato pero menos duraderos, de hierro común; pero de todos modos es este uno de los factores que encarece el método.

////////

En verdad, deberían usarse tubos de cuarzo, por su mayor duración y menor peligro de contaminar el metal, pero en los tiempos como el actual es prácticamente imposible disponer de tales elementos de trabajo. Una solución sería el empleo directo de tubos de material refractario pero ellos tienen el inconveniente de la muy probable contaminación del metal, con sílice y hierro proveniente de la arcilla y además la demora del tiempo de calentamiento con el consiguiente mayor consumo de combustible.

Hay que prestar especial cuidado a la integridad de los tubos; cualquier rotura puede ocasionar una explosión debido al contacto del hidrógeno que saldría de los tubos con el aire ambiente.

El hidrógeno es conducido desde el tubo que lo contiene hasta una válvula simple (que sirve para regular el burbujeo del gas al atravesar el ácido sulfúrico contenido en frascos de Woulfe) por un cañito de cobre de 2,5 mm. de diámetro. El hidrogeno llega a dicha válvula a una presión de 2 atmósferas y el objeto del burbujeo en ácido sulfúrico es para secarlo completamente, evitando en esa forma el retraso en la reducción. Después de este burbujeo está en condiciones, el hidrógeno, de penetrar en los tubos haciéndolo por la parte anterior de los refrigerantes circulando por el interior de los tubos en sentido opuesto al avance de las navecillas.

El problema del cierre hermético de la boca del refrigerante fué resuelto por la aplicación de una puertita que cierra a resorte y se adapta perfectamente por medio de una arandela de goma.

Antes de encender el horno se hace circular el hidrógeno por espacio de unos 10 minutos, recogiendo el gas que sale en tubos de ensayo que luego se acercan a la llama de un mechero para probar si hay mezcla explosiva.

Cuando el ensayo es negativo ^{con} ~~para~~ las debidas precauciones se arrima una llamita a la boca de cada tubo de acero, para encender el hidrógeno que arderá si el tubo ha sido bien purgado de aire, con regularidad.

Luego se encienden los mecheros y se espera hasta que la tempera-

////////

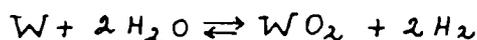
tura en los tubos sea de 1.000°C, para lo cual habrá transcurrido aproximadamente poco más de una hora.

Se cargan las navecillas hasta el borde, con una anhídrido túngstico (más o menos 100-130 gr.), pero no prensado que dificultaría el libre pasaje del hidrógeno. Estas navecillas se construyen de acero inoxidable, con las siguientes dimensiones ; largo 20 cm. ancho 3 cm. y alto 1,5 cm.

El anhídrido túngstico es necesario que esté muy bien seco y tamizado por 70 mallas. Es de hacer notar que si bien se han seguido las directivas para obtención de un anhídrido grueso y pesado, su empleo en la reducción proporcionará siempre un metal grueso. pero si se usa ^{un} anhídrido fino puede obtenerse un metal grueso ajustando las condiciones tales como la temperatura, tiempo de reducción y cantidad de hidrógeno a pasar.

La temperatura influye en tal forma, que si llega a ser alta, es decir, superior a los 1.000°C para un tiempo y cantidad de hidrógeno determinados, se obtienen cristales gruesos y brillantes de color gris metálico. Si es metal fino, el que se quiere obtener, bastará una temperatura entre los 800°C y 1.000°C pero prolongando el tiempo de reducción.

La cantidad de hidrógeno que circula tiene también una influencia notable debido a que si la corriente es rápida y excesiva, ello contribuirá : a un enfriamiento relativo de la zona de reducción arrastre de partículas de anhídrido túngstico ; y poca penetración en el metal reaccionante. Pero una corriente lenta de hidrógeno demora la total reducción debido a que el vapor de agua formado no se elimina inmediatamente, dando lugar a un equilibrio de este tipo.



Las mejores experiencias dieron como cantidad favorable de hidrógeno para circular durante una hora, la de 2.000-3.000 litros; regulándose el burbujeo de modo que pasen de dos a tres burbújas por segundo.

Una vez ajustadas todas las condiciones se comienza a introducir

////////

//////
 navecillas en los tubos de acero, empujándolas 10 cm. cada 15 minutos, siempre que la temperatura haya alcanzado los 1.100°C., En esa forma, el anhídrido túngstico va transformándose en los diversos óxidos, a medida que se acercan las navecillas a la zona de mayor temperatura y de reducción total, donde permanecen aproximadamente una hora. Luego siguen su curso para entrar en el refrigerante a agua y están listas para ser retiradas.

En la operación de retirar una navecilla, la primera precaución es cerrar la válvula reguladora del burbujeo de hidrógeno. Un hombre empuja las navecillas desde el extremo abierto del tubo, y otro hombre, en un movimiento rápido abre la puerta y retira la navecilla pronta a salir. La puerta, por efecto del resorte, se cierra inmediatamente, habiendo sido mínima la entrada de aire pues la operación no puede demorar más de dos segundos. Luego se vuelve a abrir la válvula y el hidrógeno sigue su curso en forma normal.

Cuando se apaga el horno es necesario dejar de circular hidrógeno por espacio de media hora, tiempo suficiente para que la temperatura no alcance a oxidar el metal formado.

El análisis para el tungsteno obtenido por este método :

W.....	99,60 %
Fe.....	0,36
Si.....	0,02
C.....	0,01
Valor de oxidación.	25,98

Procedimiento discontinuo

En el PROCEDIMIENTO DISCONTINUO, el horno empleado, es exactamente igual que en el proceso continuo, pero sólo se observa en aquel la ausencia de los refrigerantes. Los tubos están cerrados en un extremo dejando pasar únicamente el cañito portador de la corriente de hidrógeno.

Se carga cada tubo antes de colocarlo, con un kilogramo, más o menos, de anhídrido túngstico, bien seco y tamizado como en el caso anterior, de modo que ocupe la zona central del tubo, donde la tem-

////////

peratura es más uniforme (1.100°C) La corriente de hidrógeno, ~~tam-~~
~~bién~~ , también seco, es de unos 400 litros por hora y después de
atravesar el tubo, quema en el extremo abierto.

Cuando la reducción es completa, después de transcurridas aproxima-
damente ocho horas, se retiran los tubos y se los deja enfriar a
temperatura ambiente.

El análisis dá para este procedimiento.

W.....	99,58 %
Fe.....	0,40 %
Si.....	0,01 %
C.....	0,01 %

Valor de oxidación..... 25,96

Conclusiones sobre el método de reducción con hidrógeno.-

El procedimiento continuo presenta mayores ventajas, desde el punto
de vista industrial, que el discontinuo. Economía de tiempo, combus-
tible y mayor rendimiento de metal. En cambio el método discontinuo
proporciona la ventaja de la economía de hidrógeno.

En la práctica del método hay que cuidar el cierre hermético de los
aparatos y que el hidrógeno penetre bien seco.

El anhídrido debe estar perfectamente calcinado y tamizado en grano
fino para poder reaccionar mejor. Un anhídrido grueso no dará un me-
tal fino bajo ninguna condición de reducción; aunque un anhídrido
túngstico fino puede dar un metal grueso si es reducido a ésta tem-
peratura y con suficiente tiempo de reacción .

La temperatura, tiempo y cantidad de hidrógeno son las tres varia-
bles de las que depende la cantidad y calidad del producto obtenido.-

Reducción con carbón

La manera más económica de producir tungsteno metálico en polvo pa-
ra aplicarlo a la manufactura de aleaciones y otros usos especiales,
es sin duda alguna, la de reducción del anhídrido túngstico con car-
bón.

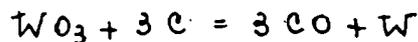
Si el polvo metálico de tungsteno que se agrega al acero fundido,

////////

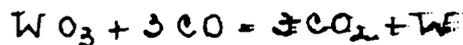
//////////

para la obtención de acero al tungsteno, contiene pequeñas cantidades de hierro o manganeso, no son perjudiciales y si llegara a contener sílice, ésta pasaría a la escoria. De todo esto se infiere que para determinados usos puede presentar el tungsteno, ciertas impurezas.

La forma más conveniente de carbón es el negro de humo, que no posee, prácticamente cenizas y puede conseguirse con él una mezcla satisfactoria. La cantidad a emplear depende, sobretudo, de las condiciones de trabajo. Teóricamente debería usarse 15,5 % del peso de anhídrido tungsticio, teniendo en cuenta la reacción



pero considerando que por la acción reductora del óxido de carbono se puede producir la siguiente reacción



queda, pues, la cantidad de carbón reducida al 7,7 % del peso del anhídrido.

Conforme a la temperatura y tiempos empleados, puede tenerse por seguro la transformación del anhídrido carbónico, que por otra parte fué comprobada experimentalmente. Ahora, bien, la reacción encadenada no es total pues también se desprende óxido de carbono y como hay que considerar también las pérdidas debidas a la técnica, se llegó a la conclusión que el porcentaje de carbono debe estar comprendido entre 7,7 y 15,5, no siendo igual en los dos procedimientos usados. Para reducir el anhídrido tungsticio es necesario primero mezclarlo lo más íntimamente posible con negro humo, usando para ello un molino a bolas, con preferencia de porcelana, considerándose la mezcla formada, solamente cuando el aspecto que presenta sea perfectamente homogéneo.

También pueden distinguirse en este método dos procesos distintos de reducción ; el continuo y el discontinuo.-

*

//////////

Procedimiento continuo.-

El horno utilizado es idéntico al usado en el proceso continuo del método de reducción con hidrógeno, así lo es la técnica que difiere en el reemplazo del hidrógeno por el nitrógeno para asegurar una atmósfera inerte.

La mezcla se ha de preparar de acuerdo a lo antes expuesto, con una cantidad de negro de humo de 11 % del peso del anhídrido tungstico empleado, pues a más de cierta pérdida de óxido de carbono que es arrastrado por el nitrógeno, hay que considerar el oxígeno que en sí lleva este último gas (generalmente 2 %) que quema una cantidad correspondiente de carbón, por todo ello no es posible, entonces utilizar la cantidad teórica de 77 %.

Se llenan las navecillas con esta mezcla, tal como en el método con hidrógeno y se van introduciendo paulatinamente en los tubos, después que estos han sido purgados de aire con la corriente de nitrógeno y alcanzado la temperatura de 1.150°C. La corriente de nitrógeno debe ser sumamente lenta para no desprender muy rápido los gases de la reacción, evitando a la vez un parcial enfriamiento.

Las navecillas, en este caso, se empujan 10 cm. cada 20 - 30 minutos; se consigue en esta forma un metal fino de color gris opaco.

Procedimiento discontinuo.-

La mayor economía entre los procesos ensayados se consigue mediante el empleo de este procedimiento.

El horno se construye con características semejantes a las anteriores, pero como lo demuestran sintéticamente los esquemas n° 3 y n° 4 está cerrado en la parte posterior, posee dos aberturas superiores que sirven de chimeneas y la abertura anterior, por donde se introducen y retiran los crisoles, puede cerrarse por medio de una puerta revestida con ladrillos refractarios.

Los crisoles son de una mezcla de grafito y carborundum, que los hace aptos para soportar altas temperaturas. Los empleados en este proceso tienen 20 cm. de alto por 12 cm. de diámetro interno, pudiendo cargar aproximadamente 2 kg. de mezcla; finalmente se tapan con

//////

tapas de material refractario y están en condiciones de colocarlos en el interior del horno, que por sus dimensiones da cabida a seis. Para la mezcla se han de tener en cuenta las mismas previsiones que en el proceso anterior, pero utilizando en este caso, un porcentaje de negro humo que puede variar entre 12 y 13, cantidades que como se podrá apreciar en el resultado de los análisis, aseguran un metal de muy buenas condiciones.

El colocar la mezcla en forma prensada no conduce a un resultado satisfactorio, por lo que aconsejo hacerlo en forma suelta.

Aquí, el horno no necesita ser encendido previamente, pues una vez colocados los crisoles se encienden de inmediato. Un pirómetro introducido por una abertura dejada al efecto, acusa a la hora de encendido la temperatura de 1.100°C y llega a las 4 horas a los 1.200°C . Los crisoles permanecen en el horno de 8 a 9 horas y para retirarlos se cierra la llave de entrada de gas, se abre la puerta y un hombre provisto de una pinza especial, los retira colocándolos cada uno por separado, debajo de una campana de hierro (esquema n° 5) cerrada hidráulicamente. Estas campanas poseen un pequeño orificio en la parte superior que deja pasar el aire expulsado por la alta temperatura del crisol. Al mismo tiempo se puede hacer circular una corriente de nitrógeno que penetra por debajo de la campana con el fin de obtener una atmósfera inerte que impida la oxidación del metal a tan alta temperatura. Media hora de pasaje de nitrógeno previene toda oxidación porque la temperatura ha descendido lo suficiente.

El tiempo que transcurre entre el retiro de los crisoles del horno y su colocación dentro de la campana no es suficiente para que el aire pueda actuar oxidando, pues más bien se dilata y eleva debido a la alta temperatura, produciéndose un tiraje que hace salir todavía algunos gases de la reacción. Un hecho que podría hacer valer esta hipótesis es la aparición de la llama azul del óxido de carbono que se desprende debajo de la tapa que cierra el cri-

//////

sol. El metal, tampoco puede ser oxidado dentro del horno durante la operación porque impera allí una atmósfera reductora que fué comprobada experimentalmente.

Pero posteriormente ensayé ^{otra} formas de enfriamiento mucho más sencilla y de positivo resultado. En efecto, se trata de un baño de arena fina que suplanta al cierre hidráulico. Se colocan los crisoles directamente sobre la arena y se tapan con la campana. (sin aberturas) que penetra algunos centímetros dentro de la arena. No hay necesidad, en este caso, del empleo de nitrógeno, siendo el resultado como ya lo dije muy satisfactoria. Los análisis que se exponen han sido efectuados con tungsteno obtenido empleando esta forma de enfriamiento.

Para eliminar el carbón, el producto puede ser lavado sobre las tablas aprovechando la diferencia de densidades.-

Resultados de los análisis

Método continuo :

W.....	97,70 %
Fe.....	0,88 %
Si.....	0,68 %
C.....	0,20 %

Valor de Oxidación..... 25,40

Método discontinuo

Con 11% de carbón

.....	97,88 %
Fe.....	0,32 %
Si.....	0,04 %
C.....	0,23 %

Valor de Oxidación.....25,04

Con 11,5 % de carbón

W.....	99,28 %
Fe.....	0,43 %
Si.....	--
C.....	0,25,71

//////////

Con 12 % de carbón

W.....97,38 %
 Fe..... 0,28 %
 Si..... - - -
 C..... 0,31 %

Valor de Oxidación 25,95

Con 13 % de carbón

W.....99,36%
 Fe..... 0,18 %
 Si..... - - -
 C..... 0,44 %

Valor de Oxidación.....25,94 %

Conclusiones sobre este método

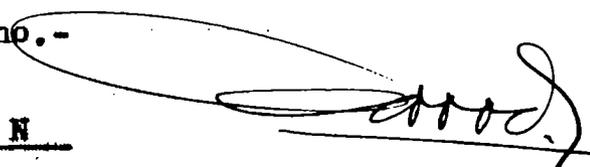
Las impurezas que pudiera tener el tungsteno obtenido por reducción con carbón son despreciables si se tiene en cuenta el uso que se le destinará. La forma más conveniente de carbón es el negro humo : se empleará el 11 % Si el proceso es continuo y 12 -13 si es discontinuo.

Hay que poner especial cuidado en la preparación de la mezcla, no debiendo usarla en ningún caso en forma prensada.

Para el proceso continuo, conviene empezar la reducción cuando la temperatura haya alcanzado los 1.150°C. la corriente de nitrógeno debe ser lenta.

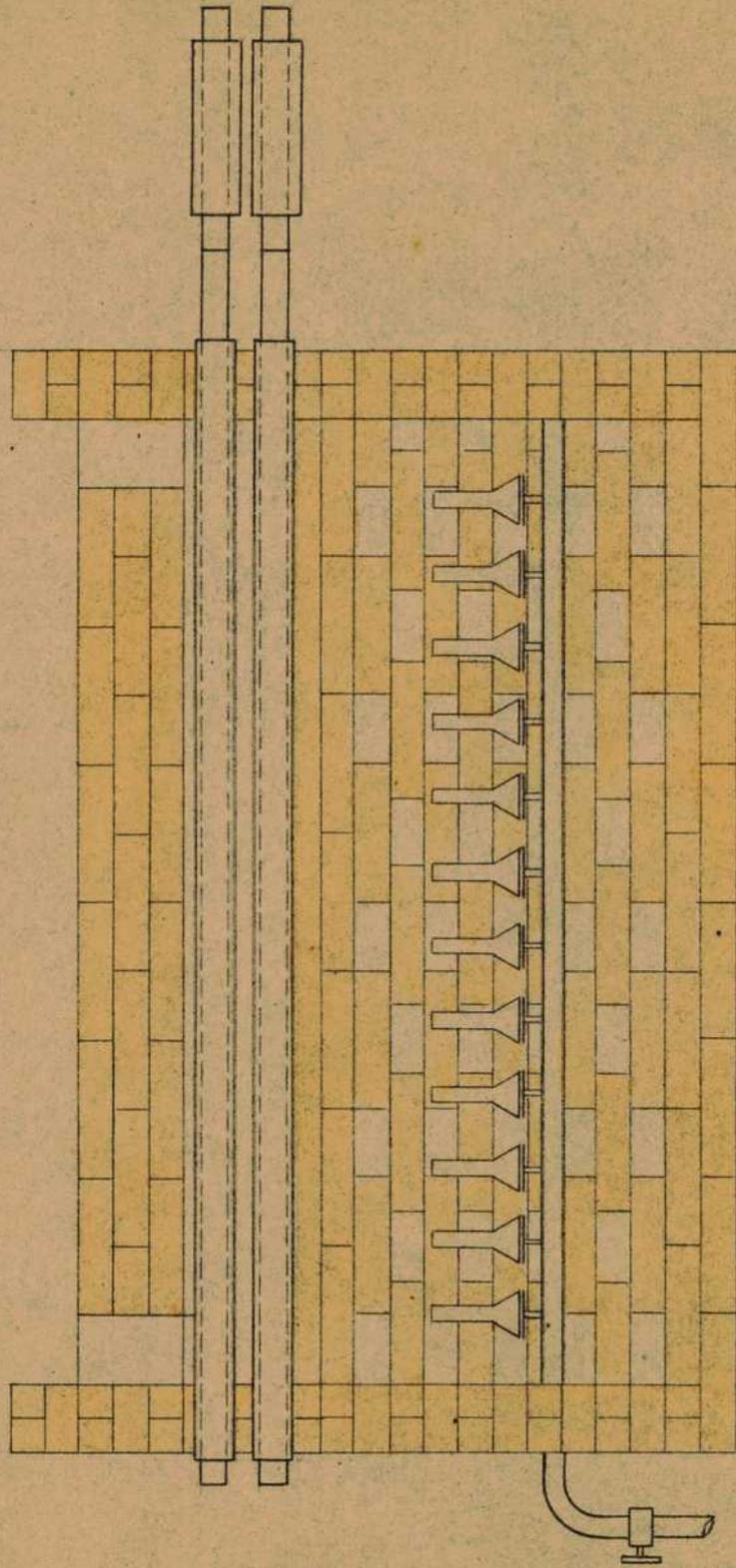
El proceso discontinuo presenta enormes ventajas con respecto al anterior. La gran economía que representa la substitución de los tubos de acero inoxidable, tan valiosos y poco durables, por crisoles de grafito y carborundum, de menor precio y mucho mayor duración. Además la poca atención del horno y el menor empleo o total supresión del nitrógeno.-

FIN



PCFN-BA.

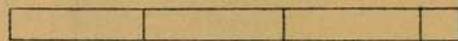
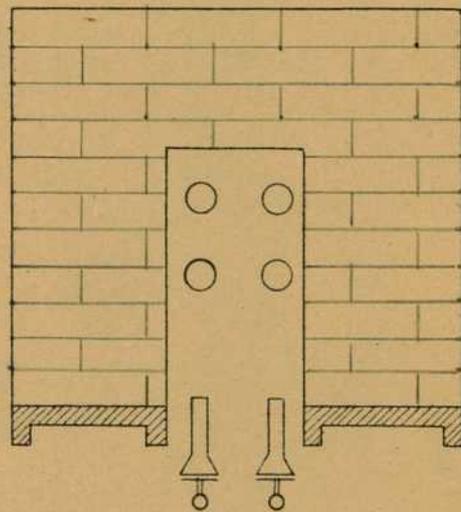
Esquema № 1



Corta longitudinal.

FCEFN-BA.

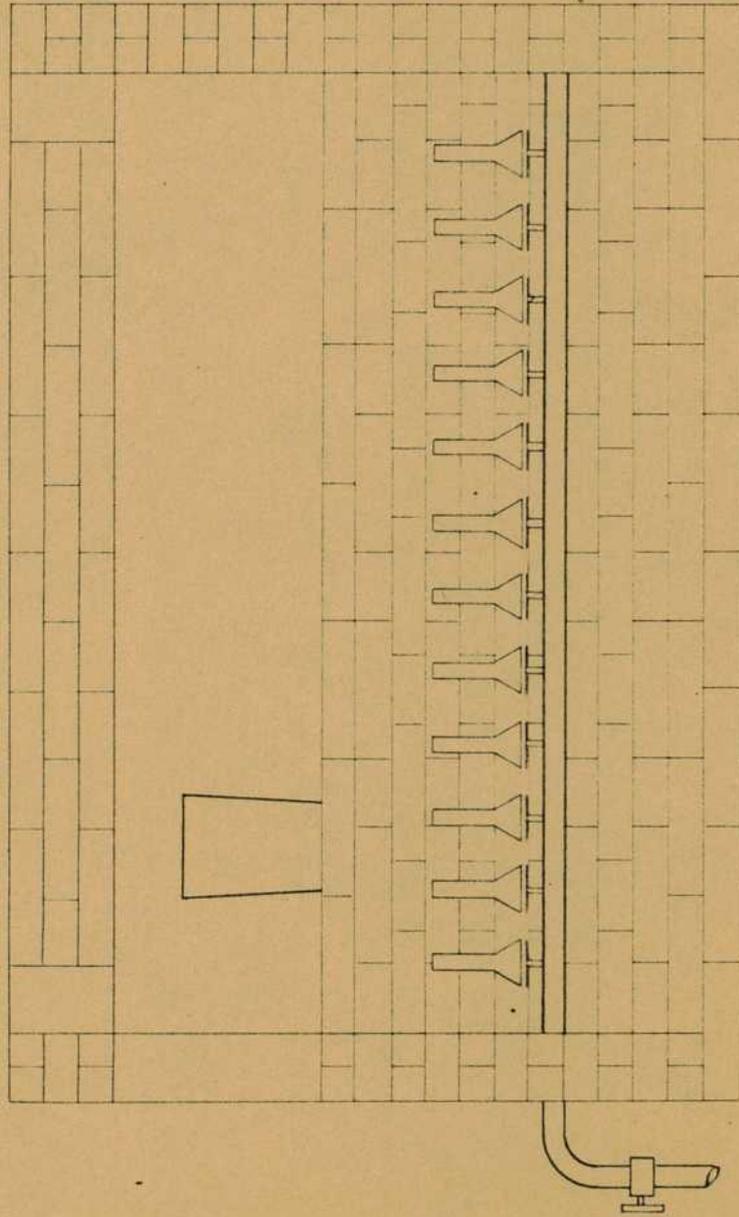
Esquema № 2



Corte transversal

FCEM-BA.

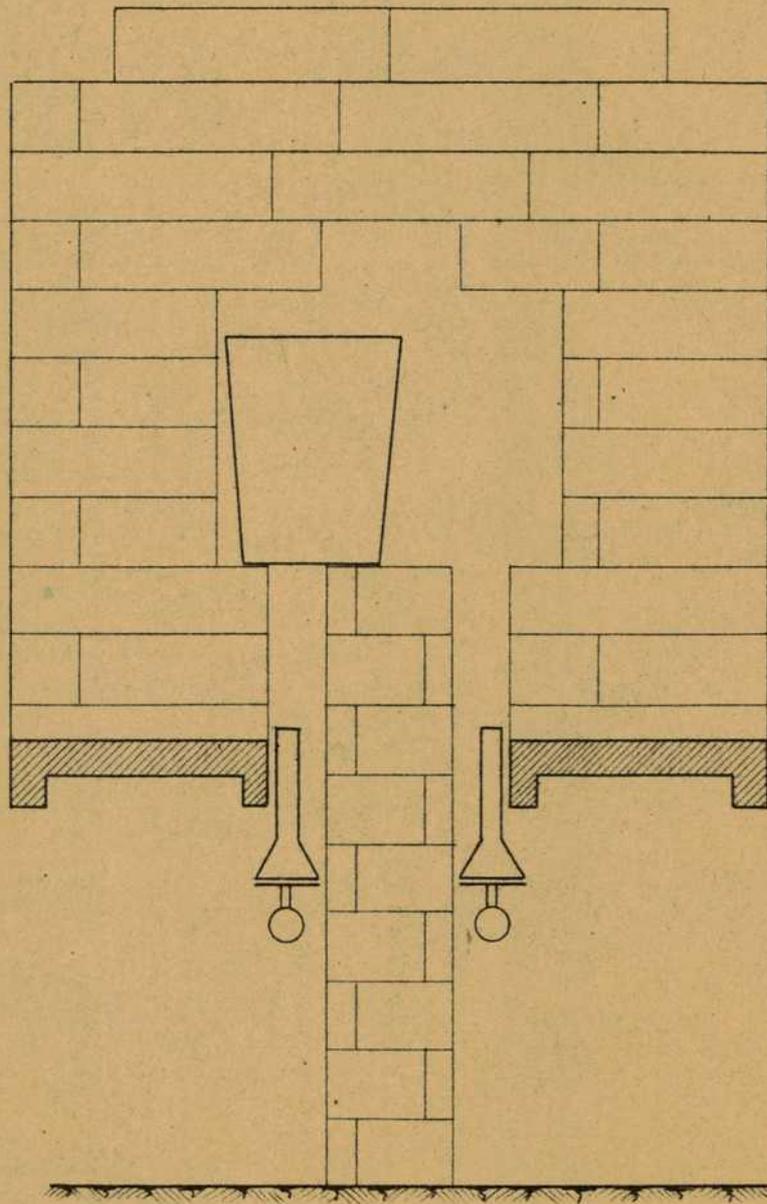
Esquema N.º 3



Corte longitudinal

FCEFR-DA.

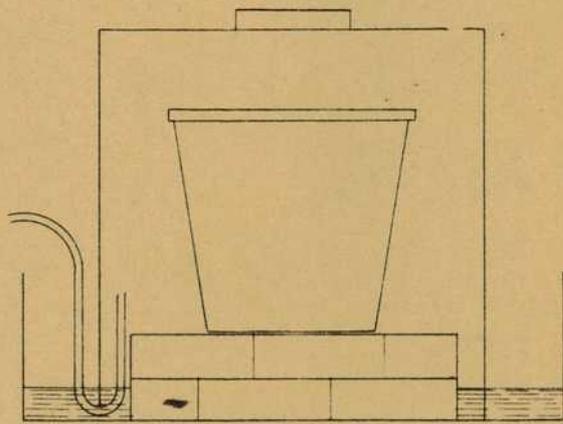
Esquema № 4



Corte transversal

FCEM-DA.

Esquema № 5



~~BIBLIOTECA~~ B. A.

"TUNGSTEN".- A treatise on its metallurgy, properties and applications. Colin J. Smithells.-

"WOLFRAM".- Hans Alterthum.-

JOURNAL OF INDUSTRIAL AND ENGINEERING CHEMISTRY.- Vol. XI pag. 201 G. W. Davis.-

THE TECHNICAL METHODS OF ORE ANALYSIS.- Weinig, Schoder, Low.-

THE MINERAL INDUSTRY.- Its statistics, technology and trade.-

LOS YACIMIENTOS DE MINERALES Y ROCAS DE APLICACION DE LA REPUBLICA ARGENTINA.- Victorio Angelelli.-

ESTADISTICA MINERA DE LA NACION - AÑO 1942.- Simón Fenoglio Prevé.-

J. IND. ENG. CHEM.- Vol. XXI pag. 1.002.-

BOLLETIN DE LA SOCIETE CHIMIQUE DE PARIS.- Tome XXV pag. 65.-

INORGANIC AND THEORETICAL CHEMISTRY.- J. W. Mellor Vol. XI pag. 674 y sig.-

BULL. SOC. CHIM. Tome XXIII pag. 675.-

ESTUDIOS Y APLICACIONES DE LOS MINERALES DE WOLFRAM (TESIS).- Aurelio Mazza.-

COMPT. REND.- Tome 170 pag. 1.056.-