

Electrolito de sales fundidas

Propiedades exigibles

1. **Baja temperatura de fusión**
2. **Temperatura de ebullición elevada**
3. **Conductividad eléctrica elevada**
4. **Estabilidad química frente a la atmósfera**
5. **Carácter no corrosivo**
6. **Ausencia de toxicidad**
7. **Fácil obtención al estado puro**
8. **Al estado fundido, menor densidad que la del metal obtenido**

Aplicaciones de la electrólisis ígnea

Métal	Température de fusion °C	Electrolyte	Etat du métal déposé	Gaz dégagé à l'anode
K	62	KCl - CaCl ₂	Liquide	Cl ₂
Na	97	NaCl - CaCl ₂	"	"
Mg	651	MgCl ₂ - NaCl (KCl, CaF ₂)	"	"
Ca	810	CaCl ₂	solidifié immédiatement	"
Be	1350	BeCl ₂ - NaCl	Solide	"
Al	659	Al ₂ O ₃ - Na ₃ AlF ₆	Liquide	O ₂

Nous avons déjà signalé la consommation très élevée d'énergie électrique qui caractérise l'électrolyse ignée (§ 8-7).

Electrólisis de óxidos

Se realiza muy raramente por las siguientes razones:

- Los óxidos suelen ser muy refractarios
- Conducen mal la corriente al estado fundido
- Algunos de los óxidos, como el Na_2O , no son estables en contacto con la atmósfera
- En el ánodo se desprende oxígeno lo cual crea problemas importantes de diseño
- Algunos metales como el Ti y Zr disuelven oxígeno en concentraciones importantes y se obtienen muy impuros.
- Posibilidad de solubilizar algunos óxidos metálicos como oxisales sódicas.
- Posibilidad de solubilizar la alúmina en sales fluoradas

Electrólisis de cloruros

- Son buenos electrolitos cuando son fijos y estables: cloruros de los alcalinos y alcalinotérreos
- Cuando son volátiles (casos del Al y Be) se estabilizan disolviéndolos en un cloruro alcalino
- Se desprende cloro gaseoso en el ánodo de grafito: problemas muy serios de corrosión de equipos.
- Se obtienen de esta manera los alcalinos y alcalinotérreos

Electrólisis de fluoruros

- Son buenos electrolitos, con buena fusibilidad y buena conductividad
- El ánodo se desprende flúor, que ataca a los electrodos y que se puede transformar en HF en contacto con la humedad del aire. Problema importante que limita su uso

Metalotermia

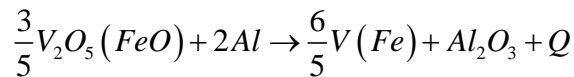
Tipos de reacciones

1. Reacciones exotérmicas entre especies químicas fijas

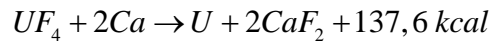
Generalmente, reacciones espontáneas al ser muy exotérmicas.
Se realizan en reactores abiertos a presión atmosférica.

Ejemplos:

- Obtención de varias ferroaleaciones como ferrotántalo, ferromolibdeno y ferrovanadio por aluminotermia



- Obtención de uranio por calciotermia

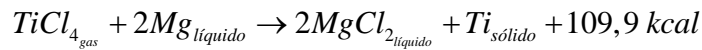


2. Reacciones exotérmicas utilizando un metal volátil

Metales como Na (882° C), Mg (1105° C) y Ca (1420° C) son volátiles a las temperaturas normales de trabajo.

Reactores cerrados para perder el reactivo.

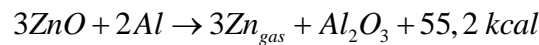
Ejemplo: Proceso Kroll de obtención de Ti y Zr



3. Reacciones exotérmicas produciendo un metal volátil

Son muy peligrosas al producir explosiones por un aumento brusco del volumen.

Ejemplo:



4. Reacciones endotérmicas

Sólo son posibles si hay desprendimiento gaseoso.

Se realizan a vacío.

Se obtienen así algunos metales alcalinos y alcalinotérreos volátiles.

Ejemplo:

