

BIBLIOTECA DEL ELECTRICISTA PRÁCTICO

ELECTROMETALURGIA



2
011

ALLACH EDITOR

23

BARCELONA

S.G. 41
7-54

B.P. de Soria



61121914
D-2 24011

D-2
104

61



ELECTROMETALURGIA





13°-3159

BIBLIOTECA DEL ELECTRICISTA PRÁCTICO

SERIE PRIMERA (Volúmenes 1 a 30)

PUBLICADA BAJO LA DIRECCIÓN

DE

D. RICARDO CARO Y ANCHIÁ

LICENCIADO EN CIENCIAS FÍSICO MATEMÁTICAS, OFICIAL DE TELÉGRAFOS
Y PROFESOR DE ELECTROTECNIA Y TELEGRAFÍA EN LA
ESCUELA INDUSTRIAL DE TARRASA

TOMO XXIII

ELECTROMETALURGIA

— POR —

Eugenio Ferrer Dalmau

Ingeniero químico. — Profesor de Química inorgánica, orgánica
y Metalurgia en la Escuela Industrial de Tarrasa



« **CALPE** »

Compañía Anónima de Librería, Publicaciones y Ediciones

MADRID-BARCELONA

ES PROPIEDAD
Derechos de traducción
reservados



CAPÍTULO PRIMERO

GENERALIDADES

Se sabe ya que la Metalurgia es la ciencia que se ocupa en la extracción de los metales, de sus minerales o menas correspondientes. Esta metalurgia puede operar de dos modos completamente distintos; o valiéndose del calor para llevar a cabo las reacciones químicas fundamentales de la extracción, o bien, efectuándolas mediante el concurso de la energía eléctrica, constituyendo dos ramos distintos de la citada parte de la Tecnología química y que se denominan *Termometalurgia* y *Electrometalurgia*, de las cuales nos corresponde estudiar en este tomo XXIII de la BIBLIOTECA sólo la segunda de las citadas partes de la Metalurgia general, perfectamente diferenciada de la primera, no sólo por la clase de energía consumida, sino por las reacciones que en ella se realizan.

La energía química puede actuar en la Electrometalurgia bajo dos aspectos distintos; o por su acción electrolizante, o como manantial de calor; pues bien sabido es que si la corriente eléctrica

atraviesa un cuerpo líquido, por disolución o fusión, se producen, en ciertas circunstancias, descomposiciones, como hemos visto en los tomos XXI y XXII de esta BIBLIOTECA, al tratar de la Electroquímica y Galvanostegia y Galvanoplastia. En este caso, el que haya leído los citados tomos, podrá ver que la Electrometalurgia sigue procedimientos muy análogos a los citados.

En otros casos la energía química no es más que productora de calor, según la ley de Joule, y entonces la energía química viene a sustituirnos el combustible empleado en la operación metalúrgica, con ventaja para el producto elaborado; pues no recibe la acción perniciosa de las cenizas del combustible que lo impurifican muchas veces.

La corriente eléctrica no solamente puede producir aumento de temperatura por el efecto Joule, al atravesar un conductor, sino que el arco voltaico, al saltar por los extremos de los electrodos, produce elevadísimas temperaturas, aprovechadas por la Electrometalurgia. Los hornos, pues, que se emplearán en esta aplicación de la Electrotecnia a la química de los metales, podrán ser *hornos de resistencia* y *hornos de arco*.

Un tercer modo de actuar tiene la energía eléctrica al ser aplicada a la producción de los metales, y es de un modo mixto de los dos anteriores, o sea, como productora del calor para que el cuerpo adopte la forma o estado líquido y luego se someta a la electrolisis, por acción de la misma corriente.

Si consideramos ahora la Metalurgia desde el punto de vista de las operaciones, veremos fácil-

mente que las aplicaciones eléctricas pueden referirse a la extracción del metal de los minerales que lo contienen, lo que, en realidad, constituiría la verdadera Electrometalurgia; pero además de esta operación fundamental y constitutiva del verdadero cuerpo de la ciencia, debemos indicar que interviene también en las importantes operaciones de *afinación* de los metales brutos, preparados por Termometalurgia con más importancia que los procedimientos químicos, y, en efecto, poquísimos son los metales que no necesitan refinación alguna después de obtenidos; sino que en su mayoría van acompañados de otros metales o metaloides, que les comunican propiedades contrarias a su resistencia, maleabilidad, etc., y que deben ser eliminados antes de entregarlos al comercio.

La Electrometalurgia adquirió importancia en esta *afinación* mucho antes que la alcanzara en la preparación propiamente dicha del metal, y aún son muchos los metales cuya sola afinación ha entrado por las vías de la Electroquímica.

Una tercera clase de operaciones forman parte del cuerpo de doctrina en la Electrometalurgia, nos referimos al aprovechamiento de las aleaciones ya producidas, y de las que se intenta separar los metales constitutivos, o bien, metales viejos de los que se quiere regenerar el metal o metales que los constituían.

Así, de la hoja de lata vieja se separa hoy por métodos electrometalúrgicos el estaño que la recubre, los bronce y aleaciones son descompuestos en sus elementos, etc.

Combinando los métodos de actuar la corriente eléctrica con estas operaciones electroquímicas, obtendremos un esquema de lo que debe ser un tratado de Electrometalurgia, aun reducido a sus elementos, como corresponde a esta BIBLIOTECA, según el cual en el estudio de la electrometalurgia de los distintos metales, se estudiará primero la electrometalurgia de los minerales, o sea, extracción directa del metal, partiendo del mineral; segundo, la aplicación de la electrometalurgia como complemento de la termometalurgia, como sucede en la metalurgia del níquel al separar este metal de las matas producidas en Termometalurgia.

En tercer lugar, se tratará de la afinación de los metales, y en último término del aprovechamiento de metales o aleaciones viejos, cuando tenga caso esta operación.

Como idea general, necesaria a las operaciones metalúrgicas, antes del estudio metalúrgico, se expondrán las propiedades de los metales, los minerales más principales que se encuentran en la naturaleza y, por fin, un resumen de la operación metalúrgica que sirva de indicación para los procedimientos que se pueden seguir.



CAPÍTULO II

METALES ALCALINOS Y ALCALINOTÉRREOS

Los principales metales alcalinos, así denominados por originar los álcalis, son el sodio y el potasio, y los alcalinotérreos, que al par que producen hidratos de acción básica bastante intensa, son fundamento de las denominadas tierras, son; calcio, bario, estroncio y magnesio: de los cuales trataremos en este tomo de Electrometalurgia sólo del *sodio* y del *magnesio* por su importancia.

Sodio. — El sodio es un metal blanco argentino que funde a $95^{\circ}6$ y se volatiliza hacia 900° . Descompone el agua en frío, por lo que se le debe conservar protegido de la humedad, en frascos bien cerrados, o bien, bajo el aceite de nafta. Arde al aire seco con formación de *peróxido* Na_2O_2 . Es un reductor enérgico que desaloja gran número de elementos de sus combinaciones; antiguamente lo empleaban para la obtención del aluminio; hoy día se usa particularmente para la obtención del citado peróxido, con el cual se fabrica el agua oxigenada empleada en el blanqueo de materias textiles, marfil,

hueso, plumas, etc., o en la preparación de la oxilita, que se usa en los laboratorios para la preparación de oxígeno.

Minerales de sodio. — El sodio es uno de los metales más abundantes en la naturaleza, siendo el principal mineral el cloruro de sodio o sal común o de cocina. Esta sal se encuentra en forma sólida constituyendo la sal gema, de la que Cardona constituye uno de los criaderos más importantes del mundo. Se halla también disuelta en el agua del mar, junto con otras sales.

El sodio se presenta también en forma de nitrato, como el nitro de Chile, empleado como abono, de sulfato, etc.

Metalurgia. — El sodio se extrae actualmente por procedimientos electroquímicos, siendo varios los métodos patrocinados, de los que sólo nos ocuparemos de los más importantes.

Electrometalurgia. — *Procedimiento Castner.* — Castner prepara el sodio por electrolisis de la sosa cáustica fundida, empleando el aparato indicado en la figura 1.

Consta el aparato Castner de un vaso de hierro *A*, calentado por un medio cualquiera, generalmente por una corona de mecheros de gas *G*, a fin de que la sosa cáustica se mantenga en fusión. Por la parte inferior penetra el cátodo *y*, para impedir que la sosa fundida se salga por la punta, se hace circular alrededor de la prolongación *K* de la

caldera *A*, aire frío; de este modo, la sosa se solidifica y cierra la salida automáticamente. Por la parte superior entra el ánodo *F*, en forma de cilindro. Entre los dos electrodos hay un cilindro de tela metálica, muy tensa, que sirve de diafragma,

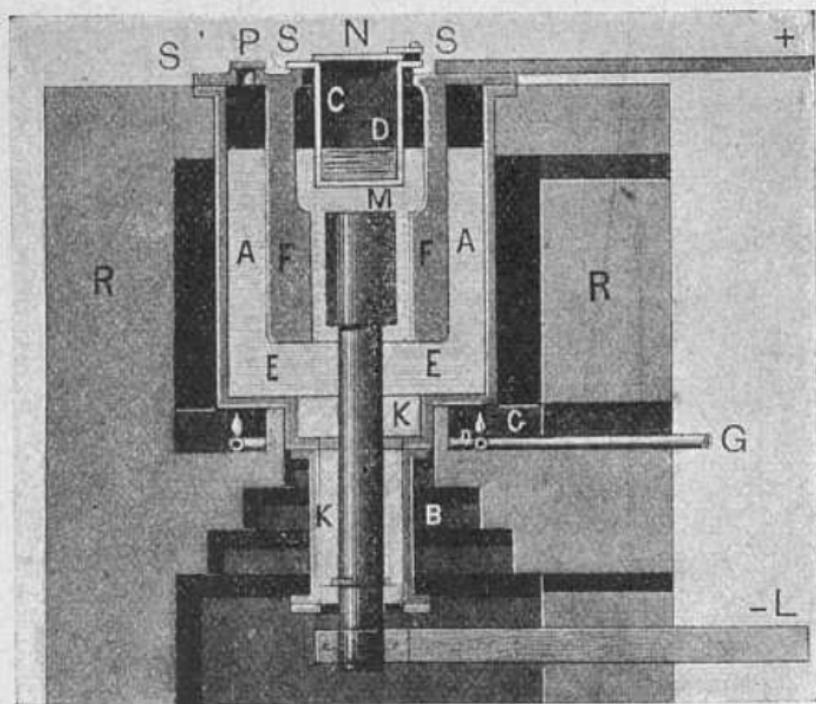


Fig. 1. — Aparato de Castner

el cual se prolonga por la parte superior en el cilindro *C D*, cerrado por la tapadera *N*, para impedir la entrada de aire que quemaría el sodio; pero cerrando imperfectamente para permitir la salida del hidrógeno que se produce. En *P* está la abertura de carga; en *S S* se halla el ánodo aislado de la caldera, y el todo está montado en la mampostería *R*. La corriente entra por *I* y sale por *L*.

Prácticamente, la sosa cáustica debe mantenerse a 315° - 320° , pues una temperatura superior aumentaría su poder disolvente por el metal libre, el cual se difundiría por la masa volviendo a combinarse con el oxígeno que se desprende en el ánodo.

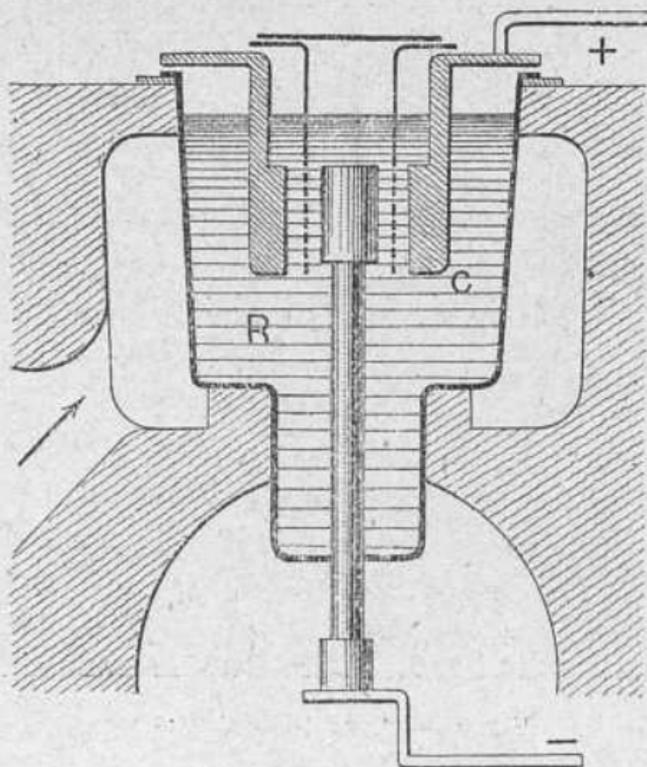


Fig. 2

La *Niágara Electrochemical C.º* usa el método Castner para la preparación del sodio; emplea el aparato indicado en esquema (fig. 2).

El cátodo que se eleva del fondo, es de carbón y se ensancha en su extremo hasta el diámetro de 10 cms. El ánodo C es un cilindro de níquel

de 18 cms. de diámetro, y la tela metálica es también de níquel. La caldera es de 45 cms. de altura y se prolonga 30 cms. para la parte mantenida fría por medio de una corriente de aire, mientras la parte superior queda líquida a la temperatura ya citada, por el calor procedente de un hogar.

Una cuba de las dimensiones citadas recibe una carga de 115 kg. de sosa, y se atraviesa por una corriente de 1200 amperios a 5 voltios, lo que corresponde a una densidad de corriente de 17 amperios por decímetro cuadrado de ánodo y 32 por dcm. cuadrado de cátodo.

En la citada fábrica se producen 2800 kgs. de sodio mediante un consumo de 1000 caballos, y empleando 120 electrolizadores, dispuestos en cuatro series de 30, reclamando, pues, nueve caballos-hora, cada kilogramo de sodio fundido.

La sosa se introduce en la caldera, con algo de humedad, lo que motiva al principio su electrolisis, desprendiéndose hidrógeno. Cuando el agua ha sido eliminada, empieza la producción del sodio, que por ser más ligero que la sosa fundida, viene a sobrenadar, recogiendo en el vaso prolongación del cilindro de tela metálica, que sirve de diafragma.

Método Grabau. — Grabau electroliza el cloruro de sodio NaCl , aunque se hallan mayores dificultades en la descomposición electrolítica del cloruro de sodio fundido, que en la de la sosa cáustica antes indicada, por ser el punto de fusión mucho más elevado, produciéndose sodio en estado de vapor que arrastra sales.

A fin de evitar esta elevación de temperatura, se ha pensado disminuir el punto de fusión, mediante la introducción de cloruro potásico en el baño; pero el sodio resultante tiene en este caso algo de potasio.

La construcción de aparatos para la electrolisis de cloruros mezclados, presenta también dificultades; pues el hierro no puede emplearse por ser atacado por el cloro resultante de la electrolisis, y el sodio, por su parte, hace lo mismo con las paredes silíceas, gravitando los diversos procedimientos en disponer los aparatos para evitar estos inconvenientes.

El aparato Grabau consta de una célula de porcelana o tierra refractaria colocada a baño de aire sobre la caldera *L*, calentada por los gases *G* de un hogar.

Esta célula (fig. 3), está provista de su cubierta *D*, que ofrece superiormente aberturas para el paso de los ánodos *C*, otra, *e*, para la carga, una central para el aparato *H* a fin de impedir la obstrucción del tubo de desprendimiento y dos laterales, una de ellas prolongada en tubo *d*, para la salida del cloro, y otra para dar paso al tubo *a*, por donde se desprende el sodio.

El polo negativo está constituido por la pieza *B*, en forma de bolsa o de campana doble, en cuyo interior se reúne el sodio, que por ser más ligero que los cloruros fundidos, asciende, y por el tubo *a* pasa a la cápsula *S* en donde se recoge bajo una capa de nafta para su conservación. En la campana *M* hay un gas inerte para evitar la oxidación del sodio a medida que se va produciendo.

sujeta por las pinzas *Z*. El cloro se desprende por *C*, y el sodio por *b*, cargándose el aparato por *S*. La entrada y salida de corriente se hace por *VV*.

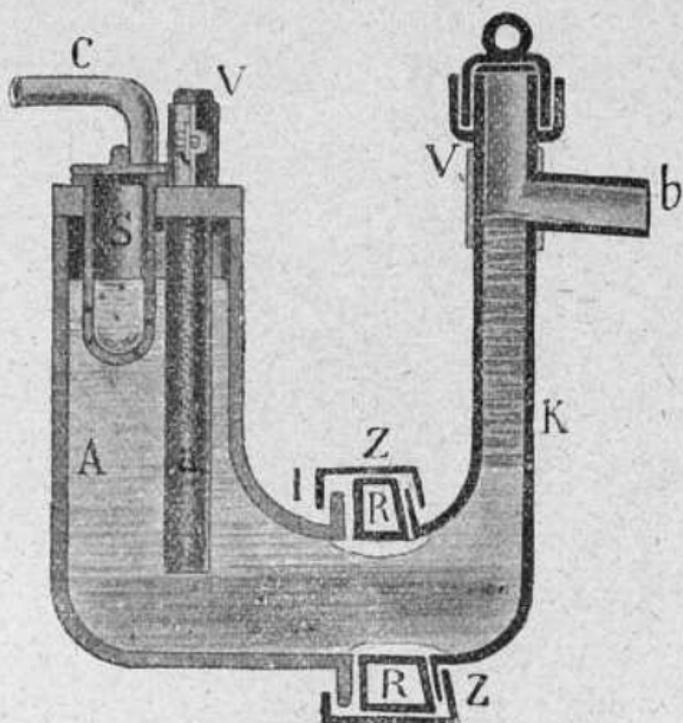


Fig. 4

Borchers ha dispuesto, para producir diariamente 200 kg. de sodio, un aparato montado con un hogar lateral, a fin de impedir que siendo el aparato algo poroso, el oxígeno de los gases del hogar, en unión con el silicio y la sosa, del cloruro, produzcan un ataque del aparato y, por consiguiente, su destrucción rápida. En caso favorable un caballo eléctrico produce en veinticuatro horas 1 kg. de sodio. La dificultad de separación del sodio, del cloruro

fundido, ha hecho pensar en la preparación de aleaciones o amalgamas de las que luego puede separarse el metal por simple destilación.

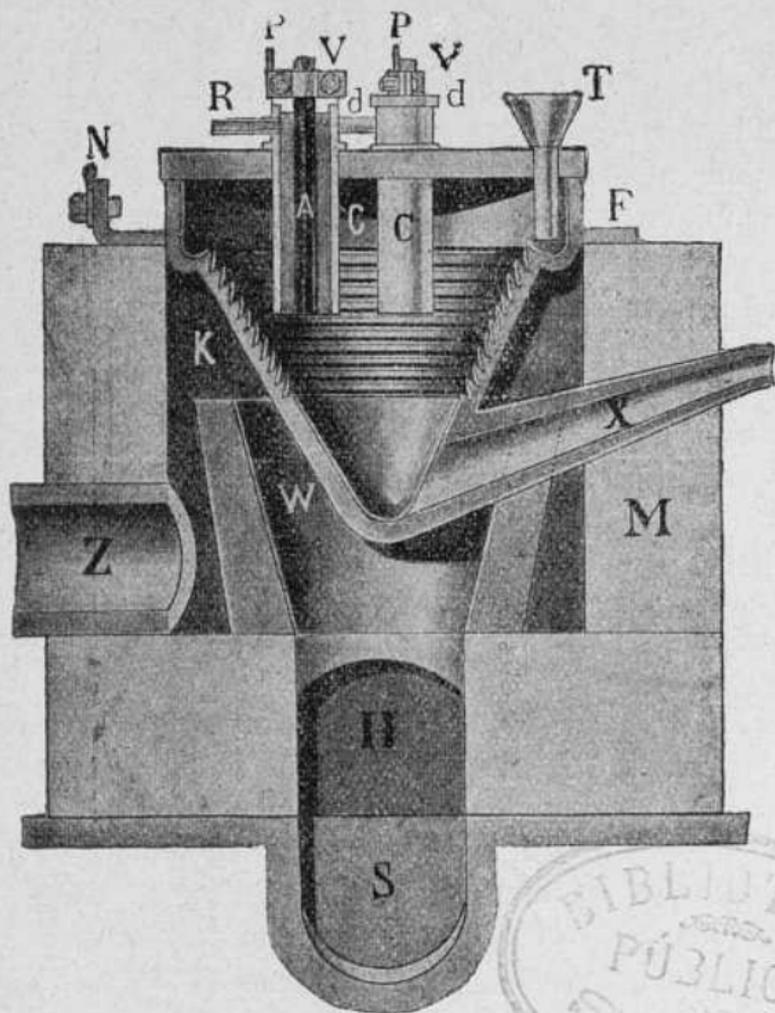


Fig. 5

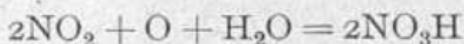
Otro aparato Borchers. — Para la preparación del plomo-sodio, puede emplearse, entre otros, el aparato Borchers, formado (fig. 5), de una caldera

acabada inferiormente en cono prolongado por el tubo *X*; esta caldera, que sirve de polo negativo, recibiendo la corriente por *N*, está provista de ranuras dispuestas de modo que el plomo fundido, que cae por el tubo *T*, vaya poco a poco reuniéndose, cargado de sodio, en el vértice del cono, para salir por *X*.

La caldera está provista de una tapa, que lleva los ánodos *A*, cubiertos por las campanas de porcelana *C*, provistas del tubo *R* de evacuación del cloro. Los ánodos de carbón se sostienen por las placas de porcelana *d*, efectuándose la unión de los conductores *P* con dichos carbones mediante las pinzas *V*.

Este aparato va montado sobre la mampostería *M*, y se calienta por gas, que entra por *H*, y asciende por *W*, para salir por *Z*. La canal *S* sirve para recoger las materias que pueden escaparse del aparato por rotura fortuita del mismo.

Método Darling. — Darling propuso en 1901 la electrolisis del nitrato sódico NaNO_3 , siendo recompensados sus trabajos con el premio Scott. En este procedimiento se produce sodio en el cátodo, mientras en el ánodo se desprende $\text{NO}_2 + \text{O}$ que pasando por una serie de torres de gres con agua, sirve para regenerar el ácido nítrico, según la expresión:

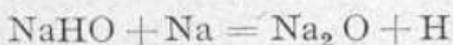


Los electrodos que se emplean son de hierro, pues la temperatura a que se mantiene fundido el nitrato es poco elevada (300°).

El aparato empleado por Darling consiste en un crisol de fundición que sirve de ánodo y recibe el nitrato sódico fundido, hallándose situado sobre un hogar. El fondo del crisol está protegido, por un espesor de 15 cms. de tierra refractaria, de la acción corrosiva de altas temperaturas.

En el centro del crisol hay un vaso poroso dispuesto como diafragma del siguiente modo. Toma Darling magnesia que funde al horno eléctrico, y luego la pulveriza convenientemente, formando con este polvo un vaso cilíndrico de 75 cm. de longitud, 40 de diámetro exterior y 30 de diámetro interior, protegiendo las paredes con plancha taladrada. Este vaso poroso se coloca en el centro del crisol y se rellena de sosa cáustica, introduciéndose como cátodo un tubo de hierro de 10 cms. de diámetro, que penetra casi hasta el fondo. El crisol está tapado con abertura para la salida de gases anódicos y para poderse retirar el sodio por medio de una cuchara perforada.

Al calentar el crisol, funde el nitrato sódico del mismo y la sosa cáustica del interior del vaso poroso. Al pasar la corriente los $\text{NO}_2 + \text{O}$ se desprenden por el tubo de la cubierta, mientras el sodio se dirige al interior del vaso poroso, en donde se combina con el hidrato sódico, produciéndose hidrógeno al principio, según la reacción:



Más tarde el sodio viene a sobrenadar en el electrolito, pudiéndose repasar por medio de una cuchara taladrada en forma de colador, de la sosa fundida.

Electrometalurgia del magnesio. — El magnesio es un metal blanco argentino, que funde a 620° y empieza a volatilizarse a 1000° ; hierve a 1025° , de densidad 1,7, es maleable aunque poco dúctil y tenaz. Al aire seco es inalterable, pero al húmedo se recubre de una capa de hidrocarbonato blanco. Arde al aire con gran desprendimiento de calor y luz, siendo ésta muy fotogénica, por lo que se emplea en fotografía para iluminación de locales oscuros.

Minerales. — Los principales minerales de magnesio son la *carnallita* o cloruro de magnesio y potasio ($\text{KCl}, \text{MgCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$); la *kieserita*, sulfato magnésico ($\text{MgSO}_4, \text{H}_2\text{O}$) y la *kainita* ($\text{MgSO}_4, \text{K}_2\text{SO}_4, \text{MgCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$). Todos estos minerales se conocen con el nombre de sales de Stassfurt. También debemos citar la *giobertita* o carbonato magnésico y la *dolomía*, carbonato doble de cal y magnesio ($\text{MgCO}_3, \text{CaCO}_3$), etc.

Metalurgia. — La obtención del magnesio se hace por electrolisis, pudiéndose citar como principal procedimiento el de Graetzel, fundado en la electrolisis del cloruro doble de potasio y magnesio fundido.

Procedimiento Graetzel. — El aparato (fig. 6), consiste en un vaso de hierro, que sirve de cátodo y está colocado sobre un hogar para la fusión del electrólito.

Este vaso está cerrado por arriba, estando atravesada la tapa por el centro por un tubo de porce-

lana, que en su parte inferior lleva los agujeros *F*, y superiormente el tubo de desprendimiento de cloro. Los tubitos dispuestos al lado del central, son, respectivamente, de entrada y salida de gas

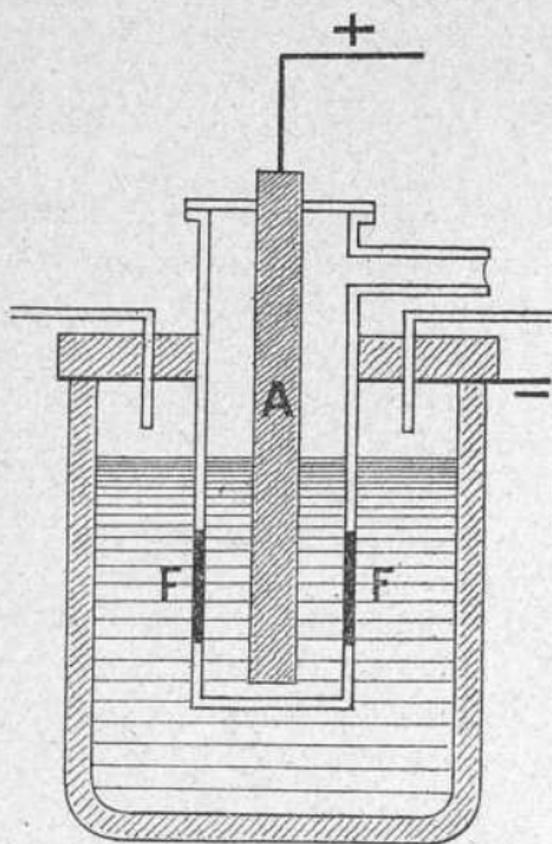


Fig. 6

inerte, que puede ser el gas del alumbrado, para impedir la oxidación del magnesio. En el centro del tubo de porcelana se halla situado el ánodo *A*.

La corriente eléctrica es de 10 amp. por decímetro cuadrado y una tensión de 7 a 8 voltios.

CAPÍTULO III

ELECTROSIDERURGIA

La *siderurgia* es la ciencia de la extracción del hierro en sus diferentes formas comerciales, que reciben los nombres de *hierro de forja*, *acero* y *fundición* o *hierro colado*.

Estas tres clases de hierro están caracterizadas por las cantidades de *carbono* a que están unidas.

El *hierro de forja*, así llamado porque es susceptible de ser trabajado en caliente por el martillo, tiene de 1,5 a 5 por mil de carbono, es tenaz, no es susceptible de templarse.

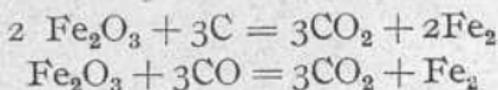
El *acero* presenta de 0,5 a 1,6 % de carbono, tiene mayor dureza y se templea.

El *hierro colado* presenta de 3 a 4 o más % de carbono, fundiéndose a temperatura inferior (de 1075° a 1275°), que el hierro de forja y el acero; no se puede forjar ni se templea, careciendo de la dureza del acero y de la tenacidad del hierro; pero en cambio, por su facilidad de fusión, sirve para el moldeo de piezas de maquinaria.

Minerales. — Los minerales de hierro son generalmente óxidos Fe_2O_3 , Fe_3O_4 como son las

hematites roja y parda, limonita, magnetita, etc., o bien *carbonato, hidrato*, que por calcinación pasan a ácidos; de modo que en la siderurgia se parte siempre del óxido Fe_2O_3 que es más común que el Fe_3O_4 (óxido magnético).

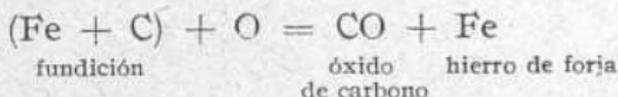
Metalurgia. — El procedimiento químico de extracción consiste en la reducción del mineral por el carbón o por el óxido de carbono, CO , según las reacciones:



efectuándose la operación en grandes hornos verticales, cuya altura llega a veces a 25 metros y más, en los cuales se carga el *mineral* y el combustible (carbón cok), y carbonato de cal, que sirve de fundente por formar silicatos fusibles con la ganga.

Como se opera con exceso de carbón y a alta temperatura, parte de este carbón se unirá al hierro formando *hierro colado*.

Del hierro colado puede prepararse el *hierro de forja* y el acero, extrayendo del mismo total o parcialmente el carbono, que altera sus propiedades, siendo el método más sencillo el quemarlo con el auxilio del aire.



Esta operación se acostumbra a efectuar en aparatos especiales ideados por Bessemer.

Si queremos preparar *acero*, podremos partir ya sea del hierro de forja, ya del hierro colado.

Del primero, añadiendo carbono, se logra acero por la operación que recibe el nombre de *cementación*, colocando en hornos especiales las piezas de hierro y el *cemento*, compuesto carbonoso especial. También añadiendo al hierro obtenido en el Bessemer, otra parte de hierro colado en cantidad necesaria para lograr un contenido de carbono correspondiente, se obtiene el *acero fundido*.

Partiendo de la fundición, se puede producir acero por los métodos Siemens y Martín. Si a la fundición líquida se le añade hierro de forja solo o mineral de hierro, cuyo oxígeno quemará parte del carbono, se diluirá la riqueza en este cuerpo, produciéndose, al fin, el acero que se llama acero Martín-Siemens.

Electrometalurgia. — Este esquema de la metalurgia del hierro nos indica que el estudio de la Electrosiderurgia debemos hacerlo partiendo de la fabricación de la fundición o hierro colado.

Preparación del hierro colado. — *Aparato Keller.* — El alto horno Keller se compone (fig. 7), de una cuba troncocónica *C* provista de dos electrodos *m m'*, siendo la solera del crisol *S* de un material refractario no conductor.

La carga se efectúa en capas alternas de mineral mezclado con fundente y carbón para la reducción.

Entre las piezas *n n'* salta el arco voltaico, el cual comunica su elevadísima temperatura a la

masa de carbón y mineral, efectuándose la reducción del óxido de hierro y producción de la fundición consiguiente, que se reúne en el crisol. Cuando se ha reunido ya alguna fundición, el arco cambia de

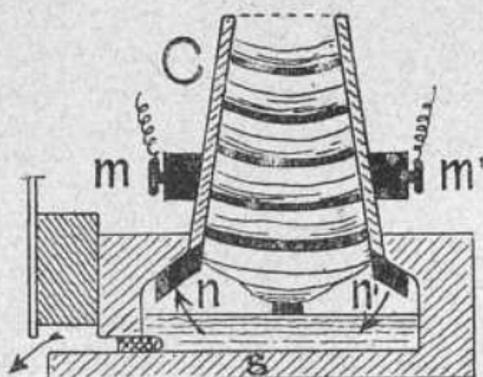


Fig. 7

dirección, estableciéndose entre las piezas y la fundición, por lo que ésta se mantiene líquida hasta poderse extraer por el orificio de colada.

Según Keller un kilovatio-año produciría cuatro toneladas de fundición acerosa.

Aparato Stassano. — El oficial italiano de artillería señor Stassano ideó su aparato, al que dió la forma de un alto horno (fig. 8), en el cual se han introducido dos electrodos EE' de carbón graduables, en cuanto a su distancia, a mano.

El mineral de hierro, fundente calizo, y carbón pulverizados convenientemente, se mezclan en proporciones exactas al producto que se quiere producir, y con él se forman briquetas previa introducción de 5 % de alquitrán.

Según Goldschmidt, que vió aplicado el procedimiento en Roma, la mezcla era de:

Mineral de hierro, a 62 % de Fe	100	Kg.
Carbón a 90,42 %	23	»
Carbonato de cal a 51,21 %	12,50	»

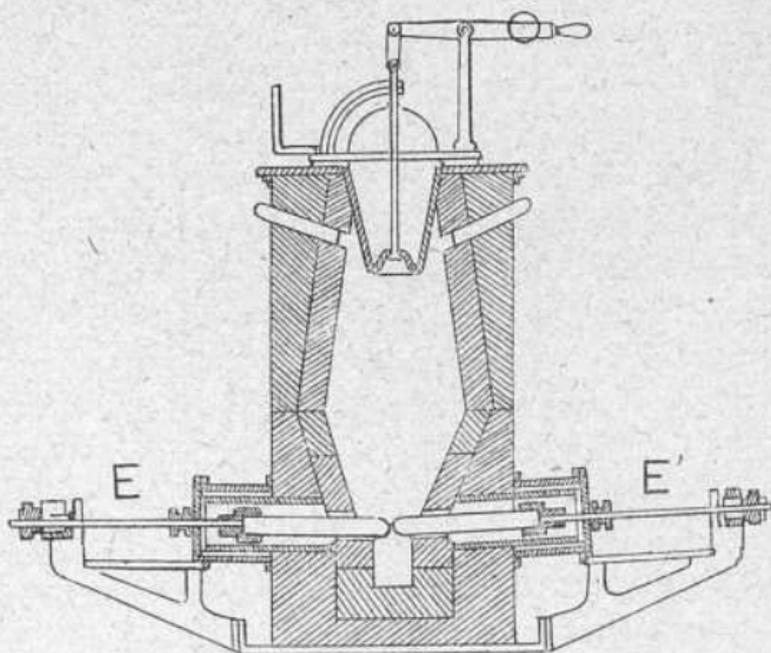


Fig. 8

Según los cálculos del autor, son necesarios 3000 caballos-hora para producir una tonelada de hierro colado.

Los métodos Keller y Stassano, antes descritos, se refieren, como se ha visto, a substituir el calor producido por la combustión del carbón por el efecto del arco voltaico.

Diferencias entre los altos hornos ordinarios y los eléctricos. — En el alto horno eléctrico, el cok gastado, se emplea sólo en la reducción del óxido de hierro consumiéndose solamente 350 kilogramos del mismo, en vez de los 1000 kg., que por tonelada necesita el alto horno ordinario.

A esta ventaja económica, el alto horno eléctrico ofrece el inconveniente de que a causa de la falta de insuflación de aire, se pueden producir aglomeraciones con riesgo de que el horno se apague.

El profesor Richards propone que se conduzca el horno de uno de los modos siguientes:

1.º Disminuir la cantidad de carbón hasta un límite inferior al teórico, con lo cual la fundición producida es pobre en carbono y, por lo tanto, próxima al acero.

2.º Cuando la disminución de resistencia y de temperatura nos indique haberse producido una aglomeración, recargar con mineral y fundente, sin combustible.

3.º Conducir la operación de modo que sólo se produzca óxido de carbono.

4.º Disponer en el alto horno eléctrico toberas por la que se insufla aire en caso de aglomeración.

El primer método produce pérdidas de metal, el segundo conduce a una marcha irregular.

Producción del acero. — La fabricación electrotérmica de los aceros se ha desarrollado en estos últimos años de un modo considerable, habiéndose ideado algunos tipos de hornos que conviene conocer.

Horno Girod. — El horno Girod consta, en esquema (fig. 9), de una solera no conductora, en la que están empotrados los dos cátodos metálicos *A*, con una circulación para su enfriamiento. El ánodo es de carbón *B*, y el arco salta entre éste y la fundición líquida, a la que se ha añadido hierro de

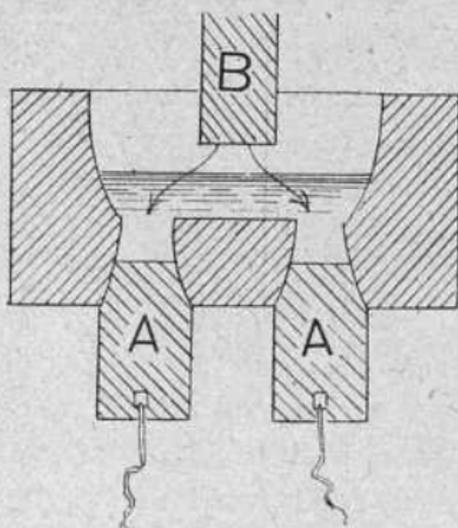


Fig. 9

forja, mineral para la descarburación y carbonato de cal para la purificación del acero.

Los hornos Girod son, pues, hornos mixtos de arco y resistencia, porque la corriente eléctrica atraviesa el metal fundido.

La última disposición del horno Girod los presenta con movimiento de basculación para el vaciado del acero en los moldes correspondientes. Según el *Mois Scientifique et Industriel*, los hornos Girod de pequeñas dimensiones trabajan con corriente alternativa de unos 300 kilovatios y una

tensión de 70 - 75 voltios, y en los grandes absorben de 1000 a 1200 kilovatios con una tensión de 900 a 1000 voltios, lo que, contando una pérdida de carga de 10 al 11 %, nos da, por tonelada de acero, de 900 a 1000 kilovatios hora, y para los grandes, de 800 a 900.

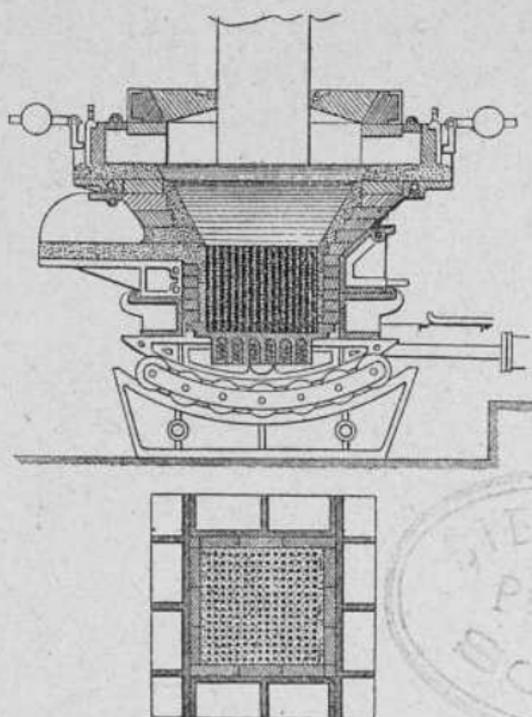


Fig. 10

Hornos Keller. — Keller ofrece dos clases de hornos, unos de solera semiconductor formada por barras de hierro de 25 a 30 mm., dispuestas verticalmente (fig. 10), y hechas solidarias entre sí por una placa de hierro del fondo. Estas barras dejan un espacio que se rellena de magnesia, que se com-

prime fuertemente. Esta solera resulta conductora, en frío por las barras de hierro, y por la misma magnesia, en caliente.

El otro tipo de los hornos Keller tiene la solera de magnesia, aislante, estableciéndose dos electrodos (fig. 11), *a* y *a*, verticales, pasando la corriente del

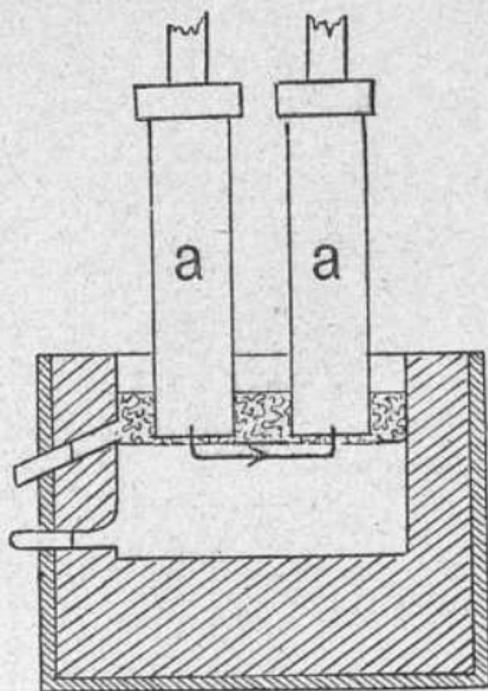


Fig. 11

uno al otro al través del baño líquido. El hierro colado del alto horno entra en el horno en donde halla establecido el arco entre *n* y *a*. Cuando el metal recubre el fondo del horno, se cambia la dirección del arco que pasa de los electrodos al baño, introduciéndose entonces el hierro de forja, mineral, etc., fusible que sobrenada, retirándose por la abertura superior, dispuesta convenientemente, mientras el

acero líquido se extrae por el orificio de colada inferiormente situado.

Horno Herault. — Análogo en su disposición al anterior (fig. 12), consta de una solera basculante

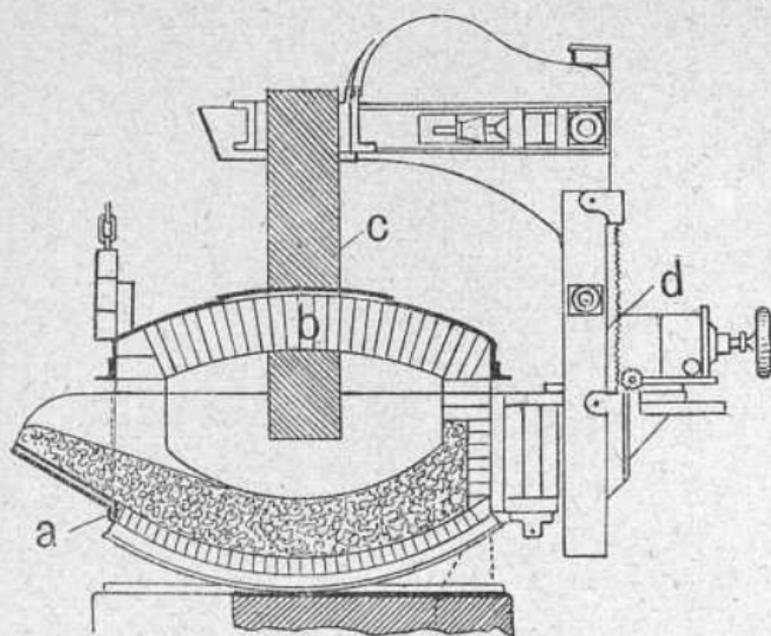


Fig. 12

a, cubierta por la bóveda *b*, atravesada por los dos electrodos dispuestos próximamente, pudiéndose graduar por la cremallera *d*.

Horno Stassano. — El horno Stassano para acero (figs. 13 y 14), consiste en un horno de cuba circular abovedado, con dos o más electrodos, montado sobre un eje, que recibe un movimiento de

rotación. La regulación de estos electrodos, que son de carbón, se hace a mano, consumiéndose 5 HP, para el movimiento del horno que principia a girar cuando el arco se halla establecido, lo que se reconoce por un silbido particular.

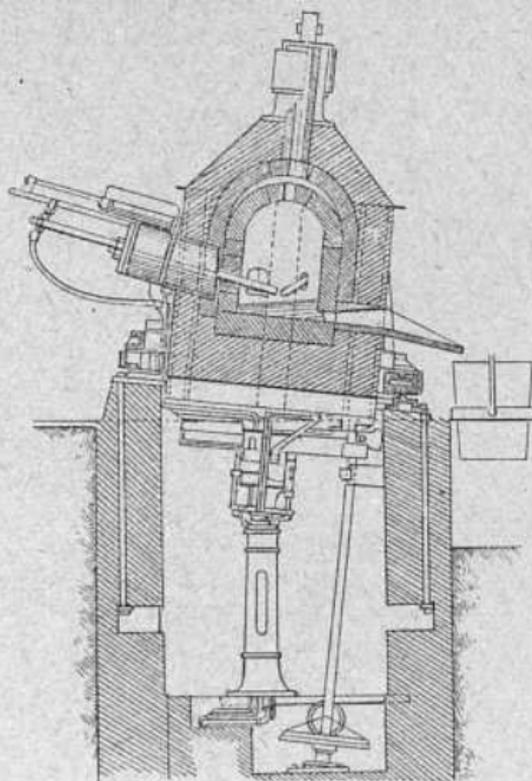


Fig. 13

En el horno se introduce la fundición junto con los trozos de hierro de forja, materiales de purificación, etc., durando tres cuartos de hora para fusión y una hora para la depuración química.

Con un horno Stassano de tres electrodos y em-

pleando cemento trifásico, se opera del siguiente modo:

Se introducen dos tercios de carga, hallándose los electrodos separados, operación que dura quince minutos: se da corriente y se acercan los electrodos,

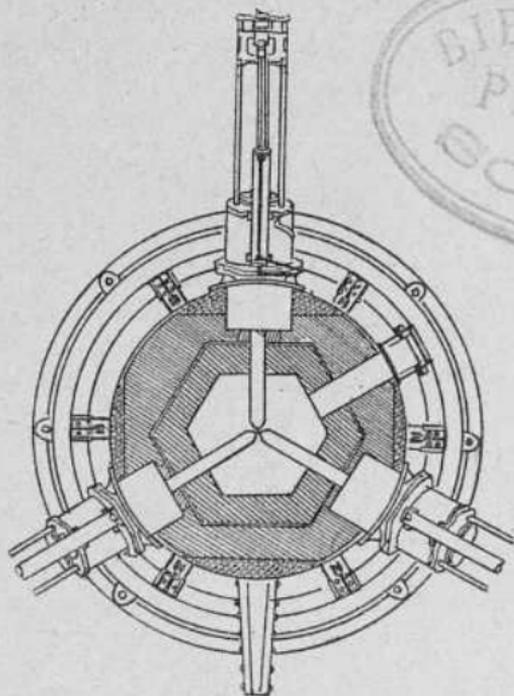


Fig. 14

estableciéndose el arco, que se curva hacia abajo en forma de guirnalda, acercándose los electrodos con lo que el arco resulta muy estable.

La corriente se regula marcando el amperímetro de 1000 a 1200 amperios y la tensión de 105 a 110 voltios; que siendo la corriente trifásica nos consumirá 209,330 vatios hora, y en las cuatro y media

que dura la operación, 941 kilovatios por tonelada de acero fundido.

Horno Gin. — Hasta ahora hemos descrito hornos siderúrgicos, en que la energía térmica era proporcionada por el arco voltaico; el horno Gin es un horno de resistencia, produciéndose la elevación de temperatura por el efecto Joule al atravesar la corriente la misma masa de hierro colado que se trata

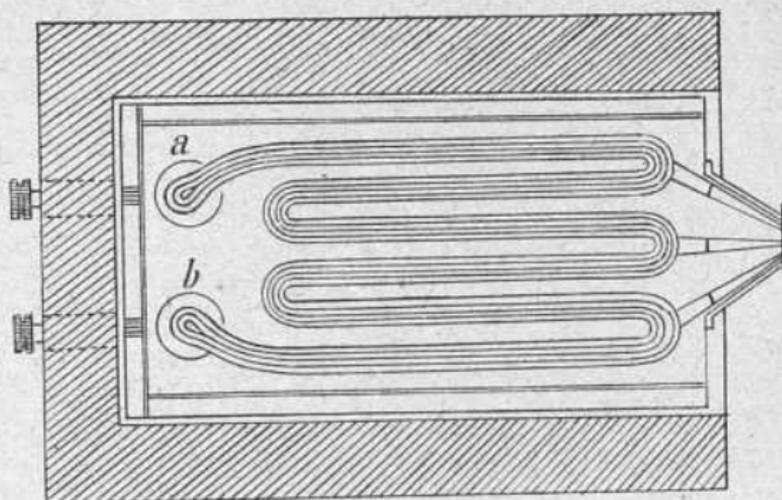


Fig. 15

de convertir en acero, previas las indispensables adiciones.

El horno Gin (fig. 15), consta de un horno como los de reverbero, en el cual se ven las dos piezas de acero *a b*, de gran sección y refrigeradas convenientemente, enlazadas por una canal de pequeña sección, fabricada con productos lo más refractarios posible, constituyendo el todo como un enorme

filamento de una lámpara de incandescencia, producido por una vena líquida de hierro colado.

El modo de operar es sencillo, pues basta enlazar *a b* con los polos de la dínamo y verter en el canal hierro líquido que cierra el circuito.

Añadiéndole bataduras de hierro de forja, se llega al contenido deseado en carbono, en el simple espacio de tiempo exigido por la fusión del metal añadido.

Si se desea además la depuración del hierro se introduce carbonato de cal que elimina el azufre y el fósforo.

Establecimiento de los hornos. — Estos hornos de acero, cuya principal ventaja reside en el empleo de la energía eléctrica allí donde el carbón resulta caro, se deben establecer en conexión con los aparatos de producción de la fundición antes estudiados.

Keller enlaza su horno de acero con el alto horno de modo que la fundición pase del crisol de éste a la cubeta del primero, obteniéndose acero directamente, puesto que se produce la afinación y la descarburation a la vez.

También emplea su horno para producir la simple afinación del acero preparado por el método químico de Martín; en este caso, se introduce el acero directamente del horno Martín o Thomas al de Keller y allí la alta temperatura producida por el arco, en presencia de materiales básicos, nos da la afinación completa por eliminación del azufre y del fósforo. Se calcula que la transformación de

una tonelada de acero Martín o Thomas en eléctrico, cuesta unas cinco pesetas.

Producción del hierro de forja. — El hierro de forja, cuyas preciosas cualidades de tenacidad unida a la ductibilidad, tanta importancia tienen en la construcción de máquinas y herramientas de trabajo, puede obtenerse por electrolisis, según los trabajos de Burgess y Hambuechen.

Durante mucho tiempo se conceptuó el depósito electrolítico del hierro como una operación difícil de realizar y, en efecto, todas las tentativas fracasaron; pero la pureza del hierro obtenido por electrolisis y su dureza, que lo hace precioso para el acerado de ciertos objetos, a causa de la oclusión de gas hidrógeno, única impureza que lo acompaña por un fenómeno aún no bien estudiado, hizo que los citados autores se extendieran en una serie de estudios sumamente interesantes, empleando diversas sales de hierro y corrientes de distintas condiciones.

El electrolito empleando por Burgess y Hambuechen es el sulfato de hierro o caparrosa verde, al que se le añade sulfato amónico. La densidad de corriente es de 0,6 a 1 amp. por decímetro cuadrado de cátodo, y algo menos por decímetro cuadrado de ánodo. La temperatura del baño es de 30°C., los ánodos están constituidos por hierro o acero forjado de calidad ordinaria, la producción es de un gramo por amperio-hora.

Maximovitsch emplea como electrólito el bicarbonato de hierro, preparado con una disolución de sulfato de hierro y bicarbonato sódico.

El electrólito lo constituye del siguiente modo: A la solución de 20 % de sulfato de hierro cristalizado y 5 % de sulfato de magnesia, también cristalizado, se le añade 25 gramos de bicarbonato sódico, con lo que se produce una masa amarilla en la superficie que a los pocos días se convierte en azul brillante y el baño ha clarificado de turbio que era. De tanto en tanto, se añaden 20 ó 25 gramos de bicarbonato sódico, quedando el líquido protegido por la película de óxido.

Para que la electrolisis del bicarbonato dé buen resultado, es necesario que la corriente circule muy lentamente.



CAPÍTULO IV

ELECTROMETALURGIA DEL CINCO

El cinc es un metal blanco azulado, que funde a 412° y destila a 942° , su densidad es 6,8. Poco resistente, es poco dúctil y maleable a la temperatura ordinaria, pero entre 100° y 130° puede extenderse en hojas delgadas.

Al aire seco se conserva bien, pero la humedad lo recubre de una capa de hidrato que preserva el resto del metal.

El cinc se emplea para preparar por fusión objetos más o menos artísticos; se usa para la cubierta de edificios, canales, etc. Por ser muy atacable por los ácidos se emplea en las pilas como polo negativo.

Minerales. — La metalurgia del cinc aprovecha la *blenda* o sulfuro de cinc, la *smithsonita* (carbonato de cinc) y la *calamina*, que contiene silicato.

Metalurgia. — Estos minerales son tratados para su transformación en óxido, el cual se mezcla con carbón, para su reducción, colocándolo en retortas o crisoles, donde se calienta. El cinc, en estado

de vapor, se desprende, condensándose en la parte fría del aparato.

Procedimientos electroquímicos. — La preparación del cinc por métodos electroquímicos comprende tres grupos de métodos:

- 1.º Preparación electrolítica del cinc, partiendo de las sales de dicho metal, sulfato y cloruro, tanto en estado de disolución como en estado de fusión.
- 2.º Preparación del cinc en el horno eléctrico.
- 3.º Extracción del cinc de las aleaciones.

Electrolisis de las sales de cinc. — La dificultad fundamental de la electrolisis de las sales de cinc estriba en el depósito esponjoso de este metal, que no resulta apto para la fusión o laminado, teniendo mucha tendencia a la oxidación, por lo que se inflama antes de fundir.

Kiliani demostró que para obtener un depósito compacto de cinc, era preciso que existiera una relación entre la concentración del baño y la densidad de corriente. De los experimentos de este químico, resulta que, cuando se electroliza una sal de cinc con corriente de débil densidad, se produce un desprendimiento de hidrógeno en el cátodo, que contribuye a mantener dividido el depósito de cinc dándole la forma de esponja. Al aumentar la intensidad de la corriente, el hidrógeno disminuye hasta desaparecer, resultando el depósito de cinc compacto.

Nahnsen continuó los estudios de Kiliani, probando con sus experimentos que al elevar la tem-

peratura del baño electrolítico, es necesario aumentar la densidad de corriente si se quieren depósitos de cinc compactos.

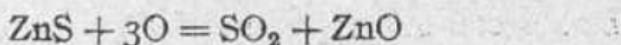
Mylius y Fromm probaron a su vez, que ciertos cuerpos existentes en el electrólito, hacen que el cinc se deposite esponjoso, y entre ellos debemos citar el cobre, arsénico, antimonio, plata, cadmio y, aunque en menor proporción, el hierro. Además, también es causa de falta de cohesión del cinc precipitado la falta de homogeneidad en el líquido electrolítico.

Estas ideas fundamentales nos indican la necesidad de purificar el electrólito, antes de producir el depósito de cinc, hacer, como indica Cowper-Coles, que la corriente vaya aumentando de intensidad, o como Höpfner, agitar el electrólito para producir el desprendimiento del hidrógeno que, según Siemens y Halske, es la causa de la forma esponjosa del cinc, o procurar su anulación, mediante la adición de un poco de cloro, bromo, yodo o de ácido hipocloroso.

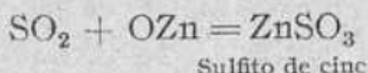
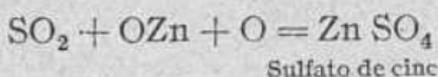
Conocidos estos principios generales, vamos a reseñar los principales métodos de extracción.

Procedimiento Létrange. — Este procedimiento, empleado en gran escala en Saint-Dénis, se funda en la transformación de la *blenda* (sulfuro de cinc) en sulfato y la electrolisis de esta sal disuelta.

La blenda se tuesta suavemente para su transformación en óxido, según la fórmula:



Este gas sulfuroso se dirige sobre el óxido de cinc, dando una de las dos reacciones siguientes, según haya o no oxígeno en exceso:



La mezcla de sulfato y sulfito de cinc, abandonada al aire, se transforma totalmente en sulfato.

Este sulfato de cinc se trata por agua, lo que produce una disolución que, clarificada en un depósito, puede ser tratada por la corriente eléctrica en células especiales.

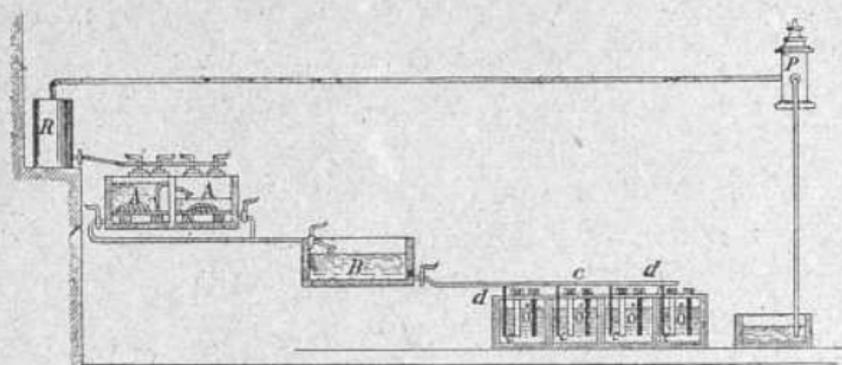


Fig. 16. — Esquema de una instalación Létrange

La figura 16 representa un esquema de una instalación Létrange.

El mineral tostado y transformado en sulfato, como se ha dicho, se coloca en las cubas de lixiviación A A, en donde se disuelve y en donde el

electrolito formado pasa a la cuba de reposo *B*, para pasar a las células *C*, en las que entra a chorro continuo por su parte inferior. Los cátodos *c* son de cinc o latón y los ánodos de carbón.

Durante la electrolisis queda en libertad ácido sulfúrico, que sale por *o* para remontarse a la parte alta del baño, y de allí se recoge en un depósito del que por la bomba *P* se vuelve a *R*, donde se distribuye sobre blenda tostada para regenerar el sulfato de cinc.

Según su inventor, la producción es de 1 kg. de cinc por 6 caballos hora. Según sus experimentos, empleando 5 baños, la intensidad de corriente era de 75 amperios y la fuerza electromotriz de 13,05 voltios.

Procedimiento Höpfner. — El método Höpfner consiste en emplear como electrolito una disolución de cloruro de cinc, usando como mineral las piritas cincíferas tostadas.

Estos residuos de piritas, que tienen del 10 al 20 por 100 de cinc, se someten primeramente a una tostación clorurante en hornos de mufla, con adición de un 20 % de sal común. La operación, que se realiza a 600° aproximadamente y dura una veintena de horas, transforma el cinc en cloruro, debiéndose procurar no elevar más la temperatura, para evitar la volatilización del cloruro de zinc formado.

El producto tostado se coloca en cubas de hierro con agua, que disuelve el cloruro de cinc y el sulfato sódico formados junto con otros sulfatos y

cloruros de los otros metales existentes, como son: hierro, manganeso, cobre, etc. El residuo que queda insoluble se separa fácilmente.

El electrólito así formado debe ser purificado para extraer las sales extrañas, lo que se realiza del modo siguiente;

Se empieza primero enfriando el líquido a 5° ó 6° con lo cual el sulfato de sodio cristaliza, y el sulfato de cinc, actuando sobre el cloruro de sodio en exceso, se transforma en sulfato de sodio y cloruro de cinc. Después de esta separación se calienta el electrólito, al que se añade cloruro de cal y carbonato cálcico, para precipitar el hierro y el manganeso, y, por fin, polvo de cinc para los otros metales.

Como ánodos se emplean placas de carbón y como cátodos discos de cinc, dotados de movimiento de rotación.

Ambos electrodos están separados por un diafragma de muselina silicatada, para lo cual se sumerge alternativamente el tejido en una disolución de silicato de sodio y en otra de ácido clorhídrico al 1 %.

En las cubas se establece una circulación de líquido, entrando el nuevo por la parte inferior y saliendo el agotado por la parte superior, en donde se recoge también el cloro que se lleva a cámaras de plomo para preparar el cloruro de cal, que se emplea como decolorante.

La densidad de corriente es de 1 amp. por decímetro cuadrado y una tensión de 3,3 a 3,8 voltios.

El método Höpfner, empleado por «Bruner Mond Alkali Cy.» de Winigton, con alguna modificación,

es el único que ha dado resultado práctico. Las tentativas hechas para emplear directamente el mineral en la electrolisis, es decir, empleándolo como ánodo no han dado buen resultado.

Electrolisis de las sales de cinc fundidas. — Los ensayos realizados para la obtención del cinc por medio de la electrolisis de las sales fundidas no han dado hasta ahora resultados verdaderamente prácticos; pero detallaremos el sistema Borchers por ser el más interesante.

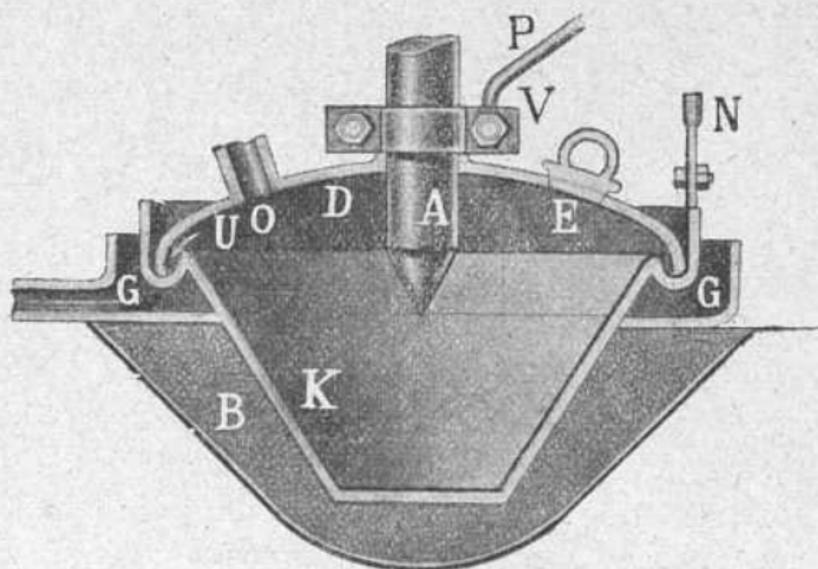


Fig. 17

Como electrólito emplea el cloruro de cinc fusible a 262° , como ánodos varillas de carbón y como cátodo láminas de cinc.

El aparato (fig. 17), consta de una cubeta de plomo troncocónica *B* colocada, a un baño de arena,

en una cápsula situada en un hogar. La cubeta de plomo presenta una canal U, en donde enchufa la cubierta *D*, que lleva un orificio central para el paso de los ánodos *A*, otro *E* de carga y el *O* de desprendimiento de cloro.

La canal *G* sirve para la refrigeración. Los cátodos son láminas de cinc *K* adaptadas al interior de la cubeta, pero separadas de la misma por una ligera capa de sal de cinc solidificada.

La densidad de corriente es de 10 a 20 amp. por decímetro cuadrado y la tensión de 3 - 4 voltios.

Otros métodos de electrolisis con sales fundidas. — Aunque no han dado resultado completamente satisfactorio, citaremos los siguientes:

En el *método Lorenz* se electroliza una mezcla de cloruro de cinc, plomo y plata en condiciones de que se separen primeramente el plomo y la plata quedando al fin el cinc puro.

Swinburne prepara el cloruro de cinc tratando la blenda, a alta temperatura y protegida del aire, por el cloro.

Thomas intenta producir el electrólito, partiendo de la blenda que ha probado de disolver en distintos reactivos, entre ellos los silicatos de potasio, sodio y manganeso, que funden a temperaturas inferiores a 910° ; pero sólo disuelve, muy lentamente, 0,5 % de blenda. También se ha probado el empleo de sulfuros de hierro y sodio no habiendo dado mejores resultados.

Preparación del cinc en el horno eléctrico. — La obtención del cinc directamente de los minerales

de hierro en el horno eléctrico, ha sido objeto de sabias investigaciones, entre las que han dado resultados prácticos las siguientes:

Método Laval. — Consiste (fig. 18), en un horno de arco con los dos electrodos dispuestos transversalmente a la entrada de la mezcla de mineral

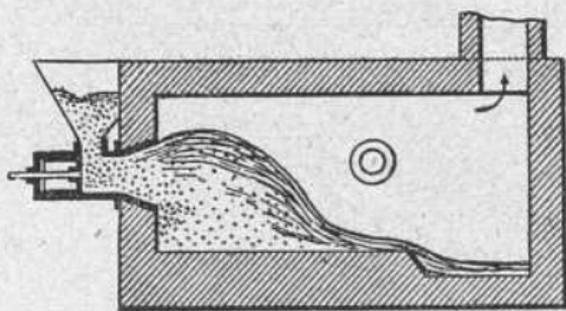
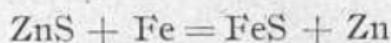


Fig. 18

triturado y seco mezclado con cal y mineral de hierro, que entra por arriba mediante tres impulsores. El arco se establece, sin tocar el mineral, volatilizándose el cinc, mientras las escorias se recogen en el canal inferior del aparato.

Procedimiento Cote y Pierron. — Este procedimiento se dirige a descomponer el mineral de cinc por el hierro según la reacción:



en la cual el cinc se volatiliza reuniéndose en una cámara especial.

La disposición del aparato está indicada en la figura 19; consiste en una masa de grafito que presenta excavada el horno, llevando una protuberancia que sirve de electrodo.

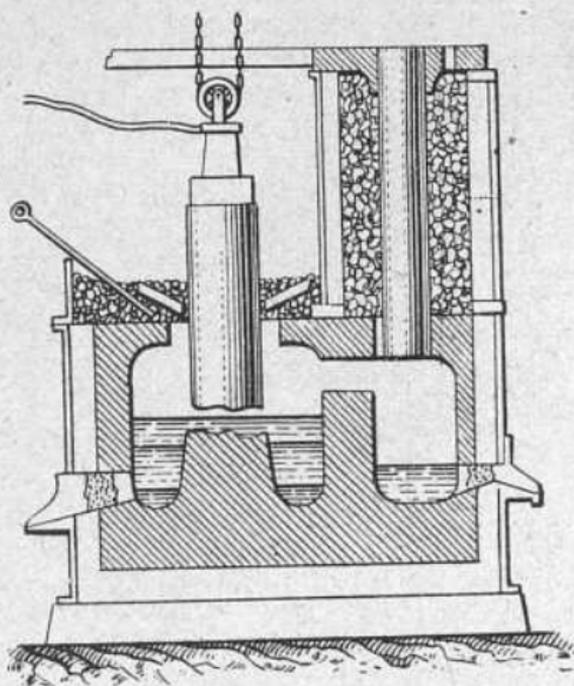


Fig. 19

El otro electrodo es movable estando aislado del exterior por un cono que lleva cal viva y por debajo del cual, mediante un hurgón se introduce la carga de mineral, hierro y fundente.

Se principia estableciendo el arco de modo que la masa se funda, lo que hace fácilmente separándose el plomo, si lo hay, y las escorias del cinc, que se volatiliza, pasando a la cámara, donde se

condensa en parte y luego a la torre de cok, provista de otro electrodo de nombre contrario, que está puesto en relación con el otro mediante la cubierta y la armazón metálica del horno. El cinc en la atmósfera reductora de la torre cae en forma de gotas en la cámara, de donde es extraído por el orificio de colada respectivo.

El método Cote y Pierron se emplea actualmente en las *Fundiciones eléctricas*, cerca de Pau (Francia).

Extracción del cinc de las aleaciones. — En los procedimientos agrupados en esta categoría, la aleación de la que se extrae el cinc, sirve de ánodo habiéndose efectuado los ensayos con cinc sin refinar, es decir, con metales plumbosos y ferruginosos y con los argentíferos producidos en la desargentación de la plata por el cinc, que contiene plomo y plata y a veces otros metales nobles como el oro.

Procedimiento Rossing. — Se dirige al tratamiento de las aleaciones argentíferas, que, por ser demasiado frágiles, se pulverizan y colocan sobre una placa de plomo en el fondo de la cuba, sirviendo de ánodo, encima de la cual se coloca el cátodo de cinc fundido separado por soportes aislantes. El electrolito es una disolución de sulfato de cinc, y como el cinc, puesto en la capa superior del ánodo, se agota pronto, háy que remover la masa o substituir las espumas cincíferas por otras.

Este método ensayado en Silesia ha sido abandonado.

Método Bridgeman. — El aparato (fig. 20), presenta los cátodos giratorios montados sobre un eje que sirve de conductor, mientras los ánodos for-

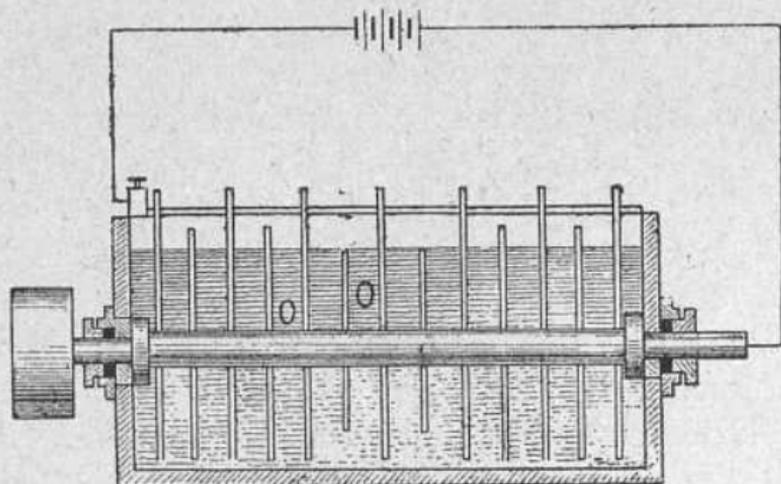


Fig. 20

mados de la aleación fundida son fijos. Los cátodos están recubiertos de grafito, pudiendo ser retirados cuando el espesor llegue al límite conveniente.



CAPÍTULO V

ELECTROMETALURGIA DEL PLOMO

El plomo es un metal blando que se raya con la uña, muy maleable en frío, bastante dúctil y poco tenaz. Funde a 327° , empieza a dar vapores a 1000° y hierve a 1250° , cuando está cerca de su punto de fusión se vuelve quebradizo. Su densidad varía entre 11,2 y 11,3.

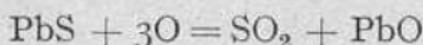
Es de color gris claro argentino, pero se empaña al aire por una capa de óxido, que se forma. El hierro, cinc y cobre vuelven quebradizo al plomo y el antimonio le comunica dureza.

Minerales. — Los minerales principales de que se extrae son la *galena* (sulfuro de plomo) y otros menos importantes, como la *cerusita* (carbonato), *anglesita* (sulfato), etc.

Metalurgia. — La metalurgia química del plomo puede efectuarse por tres procedimientos generales que se denominan de *tostación y reducción*, *reacción*, y *precipitación*.

En el método de *tostación y reducción*, el mineral (*galena*), se tuesta en una corriente de aire, con

lo que se transforma en óxido, y a veces parcialmente en sulfato, según la reacción:

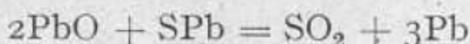


Este óxido (o sulfato) de plomo se trata en hornos de cuba con carbón y con fundente, dando;



es decir, plomo metálico.

En el segundo procedimiento se empieza la tostación de la misma manera: pero luego se hace reaccionar el mineral tostado con nuevo mineral fresco, en el mismo horno donde se efectúa la tostación, de modo que nos da:



licuándose el plomo, dejado en libertad, para lo cual se eleva la temperatura.

El tercer procedimiento se refiere al tratamiento de la galena por el hierro, según la ecuación:



Procedimientos electroquímicos. — Los procedimientos electroquímicos se refieren a la obtención del metal impuro, obtenido por los procedimientos químicos antes reseñados. Los primeros procedimientos no han dado, hasta hoy, resultado completamente satisfactorio, no así los que se refieren a la refinación del metal.

Extracción del metal de la galena. — *Método Betts.* — Es una de las tentativas más interesantes de extracción del plomo de la galena por método electrometalúrgico.

Como electrólito emplea una disolución de galena en cloruro de plomo, que puede obtenerse a temperatura inferior al rojo.

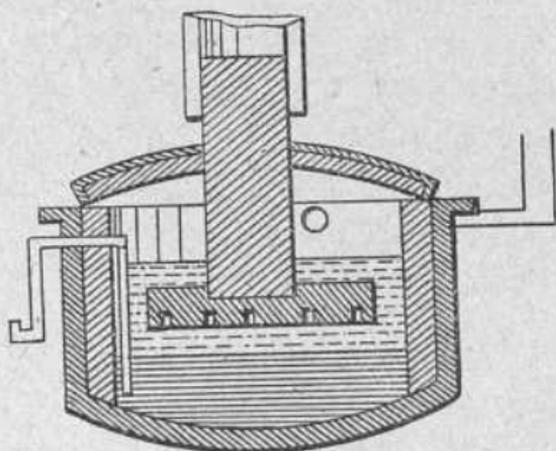


Fig. 21

El aparato empleado (fig. 21). consiste en una caja o caldera de hierro con las paredes laterales protegidas por material refractario, sirviendo de cátodo, mientras el ánodo de grafito atraviesa la cubierta.

Calentada la masa de cloruro de plomo y galena funde, tratándose entonces por una corriente eléctrica a 1 ó 1,25 voltios, desprendiéndose el azufre en forma de vapores.

El inconveniente de este procedimiento es el ataque del hierro por las sales de plomo, por lo que

la caldera se protege lateralmente, como se ha dicho por material refractario, dejándose siempre en el fondo una porción de plomo metálico de operaciones anteriores.

El hierro, con las sales de plomo, produce unas espumas que impiden la operación, caso que sucede siempre por ir las galenas acompañadas de dicho metal.

Procedimiento Salom. — Empleado en la *Electrical Lead Reduction C°* utilizando, al principio, 500 caballos del salto de agua del Niágara.

El mineral pulverizado y enriquecido por procedimientos magnéticos para separar el hierro en lo posible, se coloca en una serie de cubetas (figura 22), de plomo antimoniado colocadas en montantes y aisladas entre sí por arandelas de caucho G, constituyendo un baño único, en el que la cubeta superior forma el polo positivo o ánodo, y la inferior el negativo o cátodo, y la intermedia, verdaderos electrodos bipolares, de los que se habló en el capítulo II del tomo XXI de esta BIBLIOTECA.

La electrolisis del agua acidulada nos produce hidrógeno y oxígeno: el primero reacciona sobre el sulfuro de plomo (galena) dando gas sulfhídrico de olor pestilente y plomo metálico:



El oxígeno, hidrógeno y gas sulfhídrico de la masa gaseosa, son absorbidos por un ventilador que los hace pasar por un horno, donde una combustión incompleta deja en libertad el azufre.

Este procedimiento presenta inconvenientes graves. 1.º, la masa de galena se hincha durante la reacción, dando plomo esponjoso: 2.º, todas las impurezas de la galena quedan en el plomo elaborado, junto con una parte de galena sin atacar, por

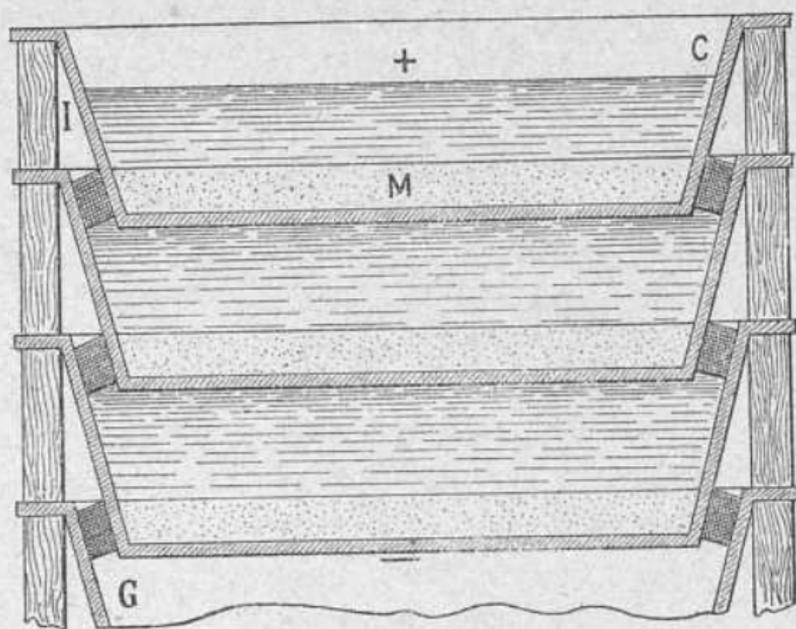


Fig. 22

lo que el metal debe ser lavado y refinado, o mejor, oxidado y reducido luego por el carbón volviéndose a los procedimientos químicos.

Afinación del plomo. — *Procedimiento Betts.* Entre todos los procedimientos, que son muchos, indicados para la refinación del plomo electrolíticamente, citaremos el método Betts, empleado en

Trail (Columbia Británica), por la *Canadian Smelting Works C^o*, siendo luego adoptado por otros talleres americanos y europeos.

En el procedimiento Betts se emplea como electrolito un fluosilicato de plomo, añadiéndole una pequeña cantidad de gelatina, correspondiendo el fluosilicato a la fórmula $\text{PbSiFl}_6, 4\text{H}_2\text{O}$ que cristaliza en forma semejante al nitrato de plomo.

Este electrolito, constituido por su disolución acuosa, daría plomo cristalizado poco compacto, si no se le añadiera una pequeña cantidad de gelatina.

Según Wolf, las operaciones que se realizan en Trail, empiezan con la fundición del plomo bruto en calderas de acero de 50 toneladas de capacidad, desde donde se cuelan los ánodos formando placas aproximadamente de $0,80 \times 0,65 \times 0,037$ metros y de unos 150 kg. de peso, provistas de dos apéndices para la suspensión. Los cátodos son también de plomo, de dimensiones $0,80 \times 0,65, 0,002$.

El electrolito se prepara tratando la sílice por el ácido fluorhídrico, a 35 %, con lo que se forma el ácido fluosilícico H_2SiFl_6 , en el cual se disuelve cerusa (carbonato de plomo) o minio (óxido de plomo). Los baños deben mantenerse de modo que el contenido de SiFl_4 se mantenga entre 8 y 11 % y el plomo entre 4 y medio y 5 y medio por ciento, regulándose diariamente estas cantidades según sea necesario. Se añade luego gelatina en cantidad de 225 gramos por tonelada de plomo refinado.

El aparato empleado consiste en tres series de cajas (fig. 23), en número de 80 colocadas en serie

y ligera gradería. Cada caja, que es doble, tiene por dimensiones $2,10 \times 0,75$ m. por 1,10 m. de profundidad; están constituidos de madera hecha impermeable con asfalto.

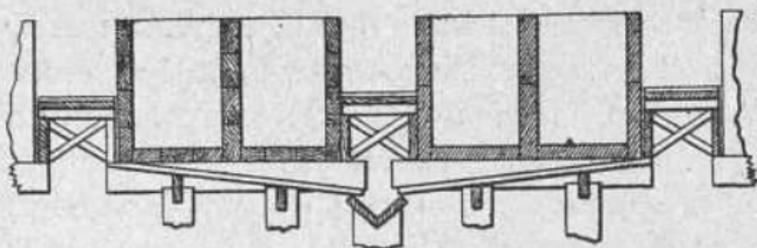


Fig. 23

El electrólito circula mediante sifones, desde la caja más alta a la inferior, de las cuales pasa a cubas de clarificación, entrando de nuevo en circulación por medio de bombas que lo elevan a la caja superior.

Cada caja tiene 20 ánodos y 21 cátodos suspendidos, circulando la corriente de la serie 1.^a a la segunda y tercera, con una densidad de corriente de 1-2 amperios por decímetro cuadrado de cátodo. Los electrodos están agrupados en paralelo y las cubas en serie en un circuito de 110 voltios y 4000 amperios.

El metal obtenido puede considerarse como puro, pues tiene una riqueza de 99,9962 % de plomo, extrayéndose cada día los cátodos, que son lavados, recogiendo los lodos (schlamms), que se reúnen a los que se hallan en el fondo de las cajas, para ser fundidos.

La plata, oro, cobre, antimonio, bismuto y arsénico se hallan en los schlamms, el cinc, níquel y cobalto se disuelven, el hierro y el estaño en parte se disuelven y parte pasan a los schlamms, por lo que se utilizan especialmente para recuperar los metales preciosos.

Para producir una tonelada de plomo refinado se consumen 4,7 caballos y considerando las pérdidas correspondientes, se debe fijar 5,5 caballos por tonelada.

La capacidad de producción es de 72 toneladas diarias, y el rendimiento de la corriente es del 90 %.



CAPÍTULO VI

ELECTROMETALURGIA DEL COBRE

El cobre es un metal de color rojo, que funde a 1085° y hierve a 2100° , variando su densidad de 8,85 para el metal fundidos, hasta 8,95 para el martillado.

El cobre es muy dúctil y maleable, siendo muy buen conductor del calor y de la electricidad. Al aire se recubre de una capa de *cardenillo*, que es un hidrocarbonato de cobre; calentado al aire se oxida, el ácido sulfúrico no lo ataca, si no está oxidado, por lo que en la fabricación de sulfato de cobre se ha de proceder a un tratamiento por una corriente de aire; si se trata por el ácido sulfúrico en caliente la mitad del ácido empleado se pierde en forma de anhídrido sulfuroso SO_2 .

Minerales. — Los principales minerales de cobre son: *cobre nativo* o metálico; *óxidulo rojo de cobre* (CuO_2), malaquita y azurita (hidrocarbonatos de cobre), *pirita cobriza* o *calcopirita* (sulfuro de hierro y cobre), *calcosina* (sulfuro de cobre), etcétera, etc.

Metalurgia. — La metalurgia de estos minerales es diferente según su composición. Si el mineral es simplemente oxidado, se obtiene el cobre por reducción con el carbón, de un modo análogo a lo explicado con el plomo, y lo mismo sucede con la *calcosina*, sulfuro de cobre, si no va acompañado de pirita de hierro, que se somete a una tostación previa para su transformación en óxido, y luego se procede a la reducción por el carbón.

Cuando el mineral es la calcopirita, si se procediera del modo indicado se lograría al fin transformar el sulfuro doble en una mezcla de óxidos de cobre y de hierro y, al reducirlos por el carbón, nos resultaría una aleación hierro-cobre difícil de separar en sus elementos, por lo que **es** indispensable llevar las operaciones de tal manera que el hierro se elimine en su mayor parte, constituyendo las llamadas *matas*, en las que por eliminación del hierro, el cobre se va concentrando.

Esta operación consiste en tostar parcialmente las piritas cobrizas, con lo que parte del sulfuro de cobre pasa a óxido y lo mismo le sucede al hierro. Elevando luego la temperatura, todo el cobre se transforma en sulfuro por existir más afinidad entre el cobre y el azufre que entre éste y el hierro, quedando pues, unas *matas* formadas de sulfuro de cobre, sulfuro de hierro y óxido de hierro y este último, accionando con los silicatos, pasa a la escoria quedando eliminado.

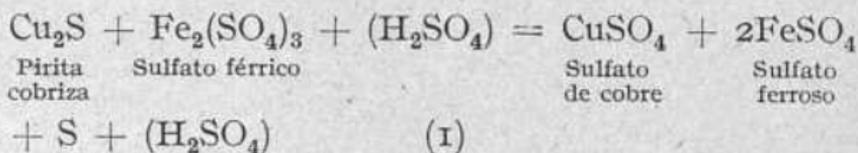
Repitiendo la operación, se elimina otra parte de hierro hasta que la mata tiene una riqueza suficiente para su transformación en óxido, por la acción del

carbono, por el método ordinario: pero resultando, siempre un metal impuro, que es necesario someter a una afinación.

Electrometalurgia del cobre. — Las operaciones electrometalúrgicas que podemos realizar con el cobre, se podrán referir: 1.º, al tratamiento directo de los minerales: 2.º, al tratamiento de las matas, y 3.º, a la afinación del metal, que es la más importante.

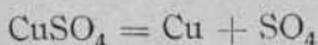
Tratamiento de los minerales. — La extracción directa del cobre contenido en los minerales, puede hacerse por dos procedimientos generales, en el *horno eléctrico* o por *electrolisis*. El primer método estudiado por el profesor de la *Technische Hochschule*, de Aquisgrán, Wolkow, no ha entrado aún en el terreno industrial; no así cuando se procede por electrolisis, de los que citaremos los procedimientos Siemens y Halske, y Höpfner.

Método Siemens y Halske. — En este procedimiento se emplea una solución de sulfato férrico o ferroso, según la ecuación

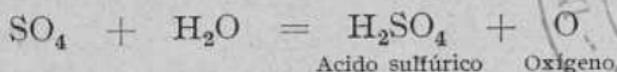


El electrólito se prepara así en cubas de madera provistas de agitador y que se pueden calentar a vapor, si es necesario.

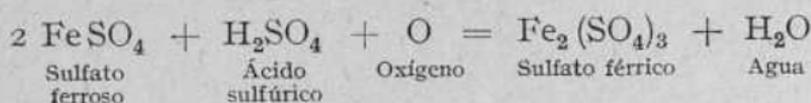
Este electrólito pasa a las cubas electrolíticas que separan el cobre, empleando ánodos insolubles, con lo que se producirá la reacción:



la acción secundaria



Este oxígeno y el ácido sulfúrico nos hacen pasar la sal ferrosa de la reacción (I) a férrica, según la ecuación:



La disolución de sulfato férrico pasa luego a disolver una nueva cantidad de cobre.

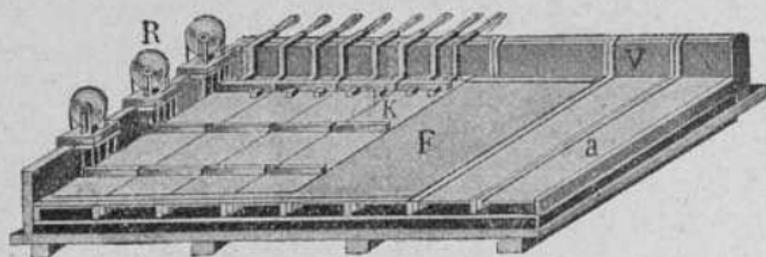
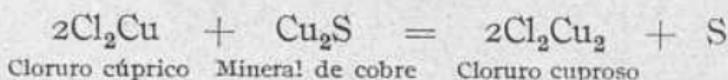


Fig. 24

El aparato más modernamente empleado por Siemens y Halske para esta operación, consiste (fig. 24), en una ancha caja en cuyo fondo se dispone una serie de varillas de carbón, especialmente preparadas, unidas entre sí por unas tiras V de

plomo, constituyendo un sistema de 1,60 metros de longitud por 0,405 metros de ancho, conteniendo 109 varillas de carbón que constituyen el ánodo completamente insoluble. Encima de este ánodo se dispone un marco de madera *a* con una tela tirante *F*, encima de la cual se colocan los cátodos *K* formados de placas de maderas recubiertas de cobre. Entre el ánodo y el tejido hay dispuestos agitadores destinados a mantener la masa líquida en movimiento.

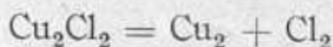
Método Höppler. — El mineral se disuelve tratándolo por una disolución de cloruro cúprico y cloruro de sodio o sal común. Bajo la acción combinada de estas dos sales, el cobre del mineral se disuelve, pasando el cloruro cúprico a cuproso



Este cloruro cuproso se mantiene en disolución gracias a la sal común que tiene el baño.

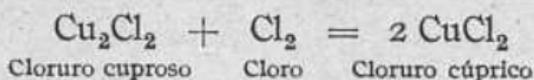
La cuba electrolítica está dividida por un diafragma en dos porciones, por cada una de las cuales circula una corriente análoga de electrolito preparado como se ha dicho.

Los ánodos son insolubles y los cátodos son láminas de cobre sobre las que se precipita el cobre electrolítico, según la fórmula.



mientras el cloro, atravesando el diafragma, se

dirige al ánodo, en donde nos transforma el cloruro cuproso en cúprico, según la expresión



Esta solución anódica se lleva a un tambor rotativo a ser cargada de nuevo de cobre del mineral, por su transformación de sal cúprica en cuprosa.

La cantidad de cobre depositada por un caballo en veinticuatro horas, siendo la tensión de 0,8 voltios, es de 44 kilogramos. Para emplear el método Höpfner se debe proceder a la previa separación en el electrolito, de los otros métodos que, como la plata, acompañan al cobre.

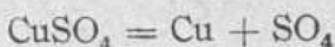
Tratamiento de las matas cobrizas. — Cuando las matas cobrizas son muy argentíferas, los procedimientos químicos entrañan, muchas veces grandes pérdidas de plata, por lo que se intentó la separación electrolítica; pero los ensayos habían fracasado hasta que Borchers, Franke y Gunther demostraron su posibilidad, con la condición precisa de que las matas fuesen suficientemente ricas, conteniendo por los menos 72 % de cobre, habiéndose ensayado en 1907 en los talleres de Mansfeld (Alemania).

Las operaciones son análogas a las de la afinación, que se estudiará a continuación, colocándose la mata en forma de placas, que servirán de ánodos solubles, siendo el electrolito una disolución ácida de sulfato de cobre. El ácido sulfúrico, puesto en libertad, disuelve el sulfuro de cobre Cu_2S , si la

densidad de corriente es suficiente, 0,75 voltios pues en caso contrario, queda inatacable un sulfuro CuS que junto con azufre y los demás metales se reúne, con pérdida de la mitad del cobre en los schlamms.

Afinación del cobre. — La afinación del cobre por procedimiento electrolítico, constituye la parte perfectamente establecida de la electrometalurgia del cobre.

En el tomo de Electroquímica, cap. II, al tratar de las acciones secundarias, explicamos los fenómenos producidos al electrolizar una disolución de sulfato de cobre



empleándose como ánodos placas del cobre que se trata de afinar y por cátodos láminas de plomo electrolítico.

Los ánodos se disuelven en el ácido sulfúrico formado, mientras el cobre se deposita en los cátodos engrosando las láminas, de modo que en último término, resulta como si el cobre fuera transportado del ánodo al cátodo.

Los metales y metaloides que acompañan al cobre, unos se disuelven y quedan en el electrólito, otros quedan insolubles, como el oro, que se recoge en los schlamms. Vamos ahora a estudiar las condiciones en que la electrolisis se debe efectuar y las disposiciones que se adoptan en la práctica.

Las cubas electrolíticas se construyen de madera forrada de plomo, clavándose en el borde superior

(fig. 25), un marco de madera, sobre el que se apoyan los ánodos solubles *a*, mientras los cátodos *k* son sostenidos por largueros. En el fondo de la cuba se coloca la cubeta de schlamms *s*, dispuesta para recibir esos residuos, formada por una placa de

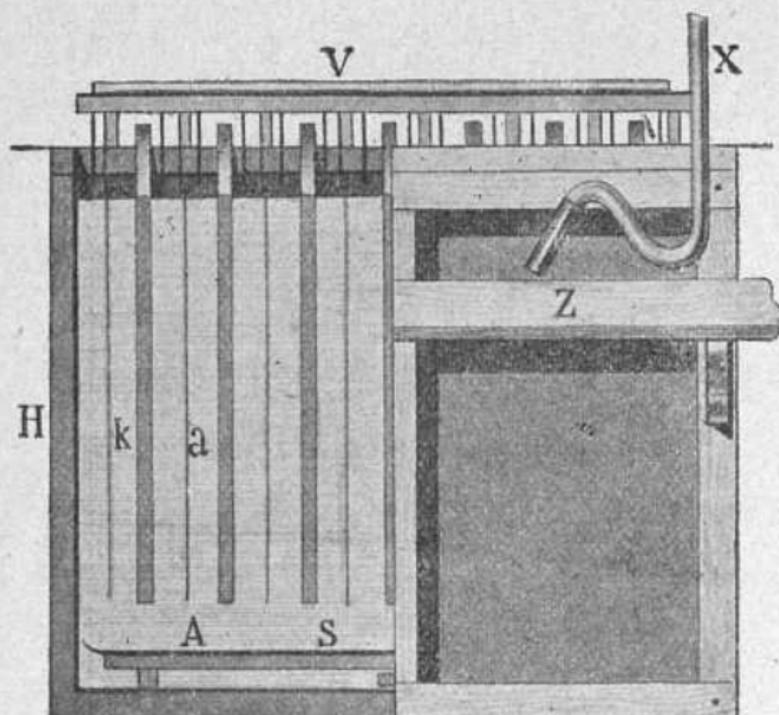


Fig. 25

plomo encorvada, sostenida por listones. De la cuba sale el sifón *X*, que desagua en la canal *Z*.

Los ánodos y cátodos se enlazan entre sí en cantidad (fig. 26), y la serie de cubas en tensión.

Cada cuba tiene de tres a cinco metros cúbicos y los ánodos de veinte a ochenta cms. de ancho por una longitud de 60 cm. a 1,40 metros, aunque se

deben evitar ánodos demasiado grandes, por ser difíciles de manejar. La distancia entre electrodos varía entre cinco y diez centímetros.

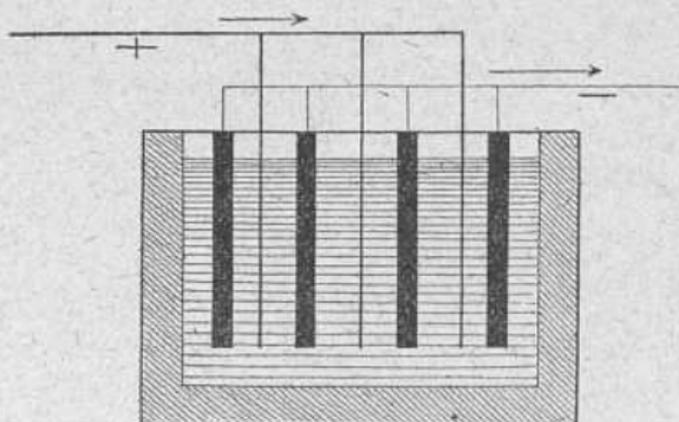


Fig. 26

El electrolito está formado de sulfato de cobre y ácido sulfúrico en las proporciones siguientes:

Sulfato de cobre	de 15 a 25 partes.
Acido sulfúrico	de 8 a 10 »
Agua	de 70 a 80 »

La densidad de corriente se ha de procurar sea pequeña, pues si fuera grande, se depositarían otros metales: además se produciría un depósito poco adherente y óxido de cobre en el cátodo, lo que da al cobre un color rojo particular.

El espesor del cobre depositado en el cátodo puede calcularse por la fórmula

$$E = \frac{386 NDM}{dn} \times 10^{-7}$$

- en la cual E es el espesor de cobre depositado,
 N = Número de horas que ha durado
la operación,
 D = Densidad de la corriente en am-
perios por metro cuadrado,
 M = Peso atómico del cobre = 63,5.
 d = Densidad del cobre = 8,85.
 n = Número de valencias rotas = 2.

La densidad de corriente varía de 75, 150 a 200 amperios por metro cuadrado.

Una de las condiciones necesarias para el buen depósito de cobre es la de mantener el electrólito en agitación, a fin de que quede homogéneo, lo que se logra colocando las cubas en gradería, como se indica en la figura 27, en la que se ven las cubas en gradería 12, 11, 10, 9, 8, 7 B_1 , de la cual la bomba vuelve el electrólito a la superior B . El paso del líquido de una cuba a otra se logra por sifones, gracias a la diferencia de nivel.

Un puente transbordador sirve para levantar los electrodos, un motor mueve la dinamo productora de la energía eléctrica, y un ventilador purifica la atmósfera de los gases producidos.

También se ha intentado la agitación del líquido por inyección de aire en las cubas por debajo de la cubeta, sistema Borchers, de schlamms, pues de otro modo no sólo agita el líquido, sino que revuelve los posos del fondo de la cuba.

Siendo los ánodos solubles, la energía consumida es poca, pues la resistividad es poco elevada, resultando que para producir una tonelada diaria son necesarios teóricamente 8,8 kilovatios. Según

BIBLIOTECA
PÚBLICA
SORIA

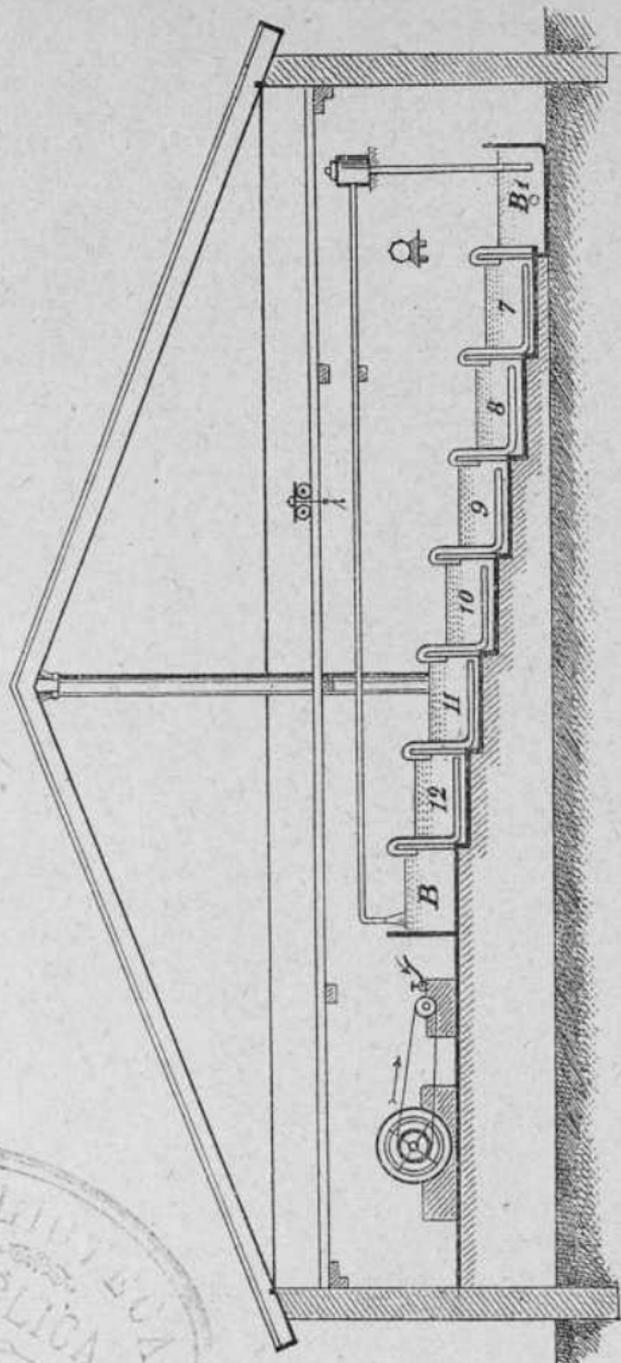


Fig. 27

Billiter, en la refinería de Balbah (Estados Unidos), se consumen 450 caballos-hora por tonelada de cobre. Durante la operación, el electrolito se va cargando de metales diferentes del cobre, por lo que es necesaria su purificación, a fin de evitar que se precipiten sobre el cátodo volviendo a impurificar el cobre que se afina.

En general, se separa de tanto en tanto la mitad del electrolito que se substituye por nueva disolución, mientras el cargado de arsénico y metales, se hace cristalizar para recuperar el cobre que resulta muy arsenical.

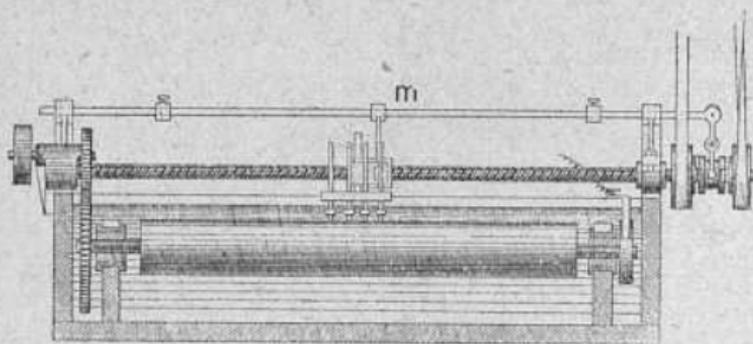


Fig. 28

Fabricación de tubos de cobre. — Mr. Elmore emplea un procedimiento para la preparación directa por electrolisis de tubos de cobre puro.

El aparato consiste en un baño electrolítico (figura 28), con el cátodo en forma cilíndrica y animado de movimiento de rotación. Los ánodos solubles, no indicados en la figura, están distribuidos alrededor del cátodo en un baño de sulfato de cobre y ácido sulfúrico como se ha dicho. Un aparato *m* comprime el cobre a medida que se va depositando.

CAPÍTULO VII

ELECTROMETALURGIA DEL ALUMINIO

El aluminio es un metal blanco, ligeramente azulado, que funde a 650° y, al solidificarse, experimenta considerable contracción (cerca de 2 %).

El aluminio es un metal muy ligero, pues su densidad, cuando ha sido fundido, es de 2,5 elevándose a 2,67 cuando ha sido laminado; es maleable y dúctil, pero poco tenaz.

Los ácidos orgánicos no le atacan cuando es puro, y muy poco los ácidos sulfúrico y nítrico; pero sí el clorhídrico. La sal común le ataca, lo mismo que los álcalis.

Su ligereza lo hace aplicable a la aeronáutica, carrocería de automóviles, etc. Substituye con ventaja por la misma razón al cobre en los cables eléctricos, en donde un kilogramo de aluminio equivale a dos de cobre.

En química se emplea para la preparación de metales por el procedimiento llamado de la aluminotermia, por su gran poder reductor, que le lleva a apoderarse del oxígeno de los óxidos metálicos dejando el metal en libertad.

Minerales. — El aluminio es un metal común en la naturaleza, pues forma parte de los feldspatos y sus productos de descomposición, como son las arcillas, caolín, etc.

Pero el principal mineral de aluminio es la bauxita, formada por alúmina, Al_2O_3 , acompañada de óxido o hidrato férrico, que le dan coloración más o menos roja, por lo que puede variar del blanco al rojo orín.

La presencia de este hierro constituye la principal dificultad de emplear la bauxita natural, en la metalurgia del aluminio, debiéndose siempre separar el hierro para obtener el metal en buenas condiciones.

Metalurgia. — El aluminio se prepara hoy día exclusivamente por electrometalurgia pudiéndose al parecer, seguir dos caminos, y son la electrolisis de las disoluciones acuosas de las sales aluminicas o la de las sales fundidas.

La primera de estas electrolisis no ha dado resultado, pues en vez del aluminio metálico, es la alúmina hidratada la que se produce. En 1854, Bunsen sometió a la electrolisis el cloruro doble de aluminio y sodio, fundidos con electrodos de carbón. Más tarde, Sainte Claire Deville repitió la electrolisis empleando cátodos de platino. El mismo Sainte Claire Deville intentó el mantenimiento de la riqueza en aluminio del baño, empleando ánodos de aluminio o de alúmina y carbón.

Otro punto esencial para la electrolisis de las sales del aluminio consiste en la fusión de dichas

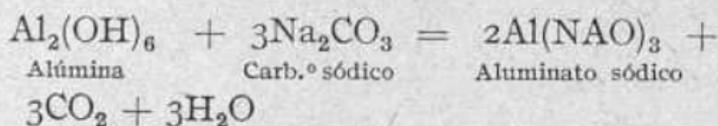
sales efectuada por la corriente eléctrica, lo que es evidente puede hacerse mediante el arco voltaico o intercalando el electrólito como resistencia. En el primer caso la temperatura producida es mucho mayor que la necesaria, mientras por otra parte, la acción es mucho más limitada en su extensión, por lo que hoy día se aplica exclusivamente el otro sistema.

El horno Héroult fué el primero en que se aplicó este principio, y lo estudiaremos al tratar de la producción de aleaciones de aluminio.

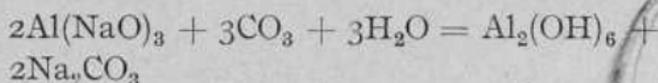
Los procedimientos modernos de preparación del aluminio emplean disoluciones de alúmina en baño de fluoruros; en el método Héroult se usa la criolita que es un fluoruro doble de sodio y aluminio, etc., no pudiéndose emplear los fluoruros o cloruros de aluminio solos por tener su punto de volatilización próximos al de fusión.

Electrolisis de la alúmina disuelta en criolita. — La preparación del electrólito exige una alúmina (Al_2O_3) muy pura, que se prepara partiendo de la bauxita.

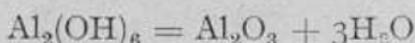
Primeramente se tomaba la bauxita finamente pulverizada, la cual se mezclaba con carbonato sódico (3 partes de bauxita por una parte de carbonato sódico), calentándola en un horno, de modo que la alúmina se unía a la sosa formando aluminato sódico, según la ecuación:



La masa retirada del horno se trataba en cubas de madera por agua que disolvía el aluminato, el cual, separado de la parte insoluble, constituída por otros óxidos metálicos, era tratado por una corriente de ácido carbónico que nos precipitaba la alúmina quedando otra vez el carbonato sódico para entrar en reacción.



Este hidrato aluminico tostado nos dará la alúmina propia para la electrolisis:



Bayer propuso otro sistema, que es el procedimiento generalmente empleado hoy.

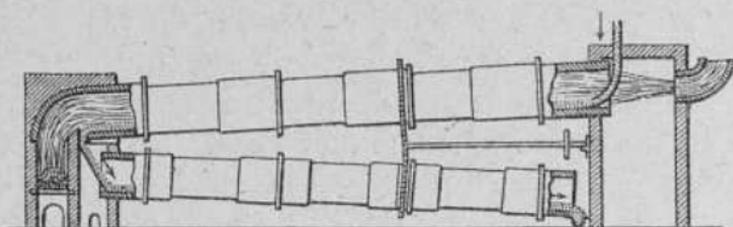


Fig. 29

Se empieza moliendo finamente la bauxita y luego tostándola en un horno (fig. 29), rotatorio inclinado, de unos diez metros de longitud, por un metro de diámetro, teniendo por objeto esta operación la destrucción de la materia orgánica que

le acompaña, y hacer pasar el hidrato férrico, que acompaña a la bauxita, a óxido; por lo que la temperatura sólo debe alcanzar este resultado. A la salida del cilindro de tostación, pasa a otro inferior de enfriamiento, recorrido por una corriente de aire fresco en sentido contrario al del mineral tostado.

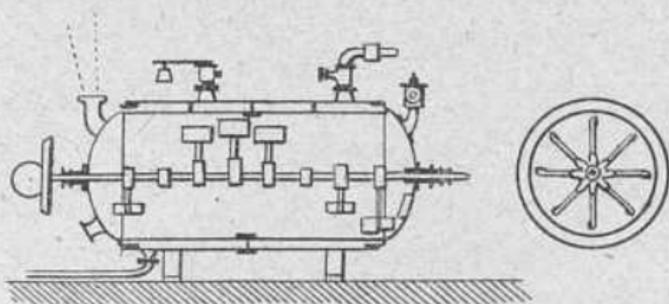


Fig. 30

La bauxita así preparada se acaba de moler, después de lo cual se introduce en una caldera de hierro (fig. 30), de 3,5 metros de longitud y 1,5 m. de diámetro, provista de potentes agitadores, en donde se coloca en contacto con una disolución de sosa cáustica a 41 % de sosa (densidad 1,45), con el cual se combina dando el aluminato ya conocido, en disolución, calentando durante 2-3 horas a la presión de cinco atmósferas.

Esta disolución se diluye con agua hasta la densidad 1,23, o sea, correspondiente a una riqueza en sosa de 20,5 % de NaOH, se filtra para separar la parte insoluble formada de óxidos metálicos, sílice, etcétera.

La disolución se coloca en calderas de palastro provistas de agitador, añadiéndosele algo de alúmina, la cual inicia la descomposición espontánea del aluminato, según la fórmula:



La alúmina hidratada se tuesta a 1100° c., para evitar que vuelva a hidratarse en contacto con la humedad del aire, mientras la disolución de sosa cáustica se concentra y entra de nuevo en fabricación.

Otro procedimiento comparte hoy día con el de Bayer el favor de los metalurgistas, para la preparación de la alúmina, es el de Peniakoff, que emplea una mezcla de sulfato sódico, carbón y bauxita a la acción combinada del calor y de una corriente de aire en un horno.

Bajo esta acción, la alúmina se combina con el sodio produciendo aluminato sódico, con desprendimiento de ácido carbónico y gas sulfuroso. La masa se trata luego por agua, se filtra y se descompone por el anhídrido carbónico, como en el primer procedimiento indicado.

El baño consiste en una caja rectangular de metal recubierto su fondo y paredes laterales de placas espesas de carbón de retorta, adicionado de cok de petróleo. La figura 31 nos representa un baño de la *Pittsburg Reduction Cy*, que emplea este procedimiento.

Los ánodos han de ser fabricados con mucho esmero, pues si contuvieran cuerpos más electrone-

gativos que el aluminio, pasarían al electrolito precipitándose con el aluminio. Se emplea para su confección carbón de retorta del más puro, o mejor todavía, cok de petróleo que es más puro.

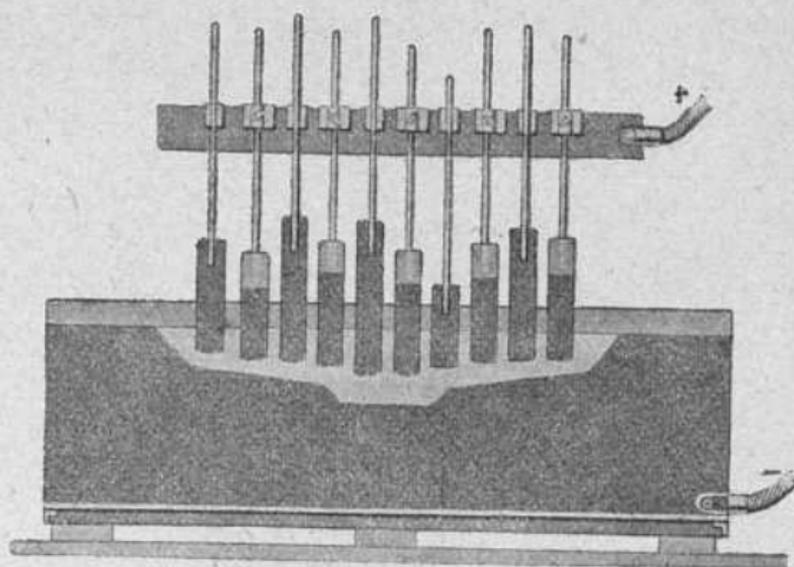


Fig. 31

El electrolito se compone de criolita y alúmina en proporción de 10 % de esta última, que corresponde a una temperatura de fusión de 930° C.

La densidad de corriente es de 7000 amperios por metro cuadrado y una tensión de 7-8 voltios por caba.

La marcha de la operación se hace colocando los electrodos en contacto con el fondo del baño, que forma el cátodo, introduciendo parte del electrolito en polvo. Se establece la corriente, a cuya acción el electrolito funde, continuándose la adición.

hasta que haya la cantidad deseada, mientras los electrodos se levantan, marchando al baño normalmente, si se tiene cuidado de añadir la alúmina necesaria para que la composición se mantenga constante; pues la fluidez del baño se modifica mucho con la cantidad de alúmina disuelta, según los trabajos de M. Moldentraner, expuestos en el cuadro siguiente;

<i>P</i> % de Al_2O_3	<i>Temp</i> ^a de fusión
4.75	955° C.
10	930° C.
15	910° C.
20	880° C.

En el que se ve que al aumentar el Al_2O_3 disminuye el punto de fusión hasta 20 %, pasado el cual, se eleva bruscamente, pues al 25 % sólo principia a fundirse a 1500°.

El metal producido se separa cada dos o tres días, dejando en el fondo de la cuba una pequeña cantidad, pues se ha demostrado que el aluminio se reúne así mejor.

Para la electrolisis en estas condiciones, da muy buen resultado el horno Héroult (fig. 32), formado por una caja metálica revestida interiormente de carbón *A* de 15 a 20 centímetros de espesor, en cuyo interior se halla la cavidad *K*, donde se coloca el electrólito, que se introduce por *m*, orificios cerrados por las tapas *o*.

Los ánodos están formados de unas varillas *b b* reunidas por las puntas *g* en comunicación con el conductor *c* por la parte superior, y en el centro por el cuadro metálico *E*. En *C* está el orificio de colada reuniéndose el aluminio preparado en el crisol *t*.

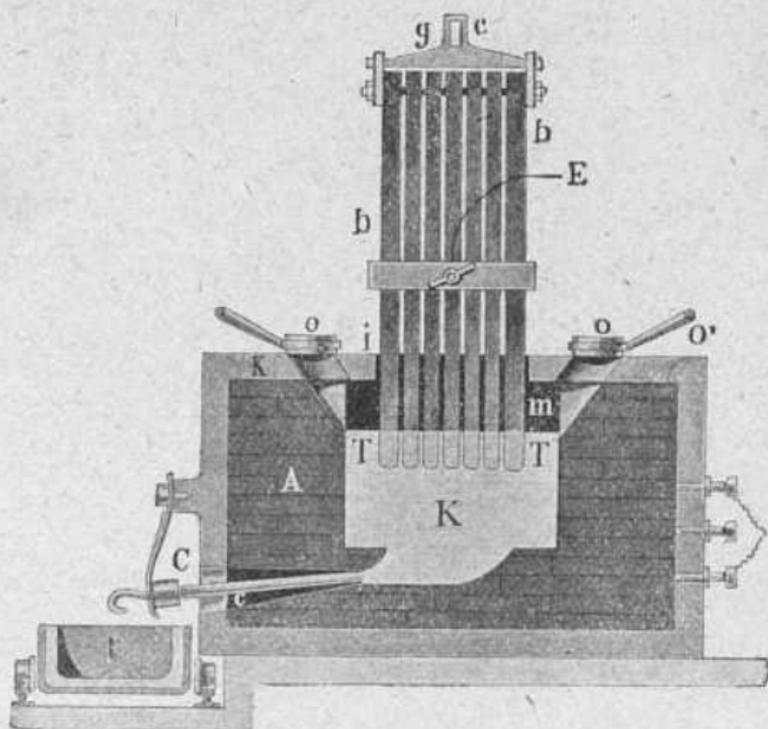
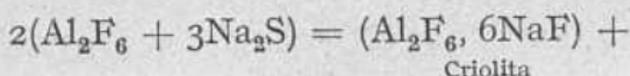


Fig. 32

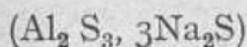
Procedimiento Gin. — En el método Gin se usa como electrólito una mezcla de fluoruro aluminico y sulfuro de sodio, de modo que la masa corresponda a la fórmula $Al_2F_6 + 3Na_2S$.

El electrólito se prepara atacando la bauxita por el ácido fluorhídrico y purificando el producto de

la sílice y hierro que siempre le acompaña. Mezclado el fluoruro de aluminio y sulfuro de sodio, al entrar en la reacción, se realiza un cambio químico transformándose la masa de fluoruro y sulfuro en sulfoaluminato sódico y fluoaluminato sódico (criolita), según la fórmula:



Criolita



Sulfoaluminato sódico

De modo que, en último término, se tiene la criolita como disolvente del sulfoaluminato. La masa se mantiene fundida a 850°. Se emplean hornos ordinarios, en que la misma corriente proporciona la masa en estado de fluidez.

Procedimiento Minet. — Los mejores resultados los ha obtenido Minet con un baño de criolita y cloruro sódico, en la proporción indicada por la fórmula $6\text{NaCl}, \text{AlF}_3, 3\text{NaF}$ que corresponde a una riqueza en el baño de 62,50 % de sal común y 37,50 de criolita, fundiendo a 675°, en líquido de fluidez perfecta, no volatizándose hasta 1000° C.

El aparato Minet, últimamente ideado, consiste (fig. 33), en un vaso metálico *V*, recubierto interiormente de una capa de carbón *G*, que deja en su parte inferior una cámara o depósito *Al*, donde se deposita el aluminio fundido, que se extrae por *t*. *A* es el ánodo y *C* el cátodo, ambos fabricados de carbón lo más puro posible.

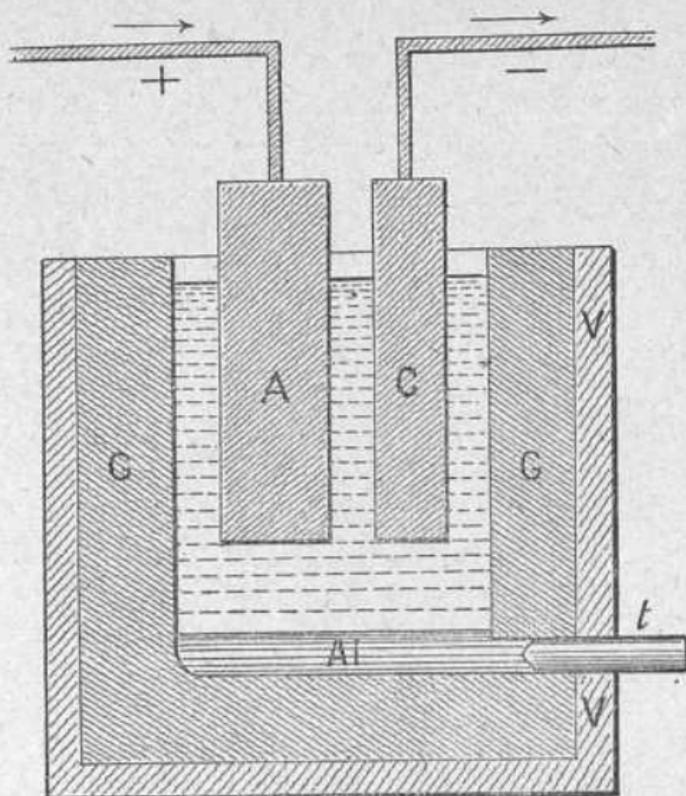


Fig. 33

Método Gooch. — M. Gooch extrae el aluminio del sulfuro aluminico preparando el baño del modo siguiente:

Empieza fundiendo una mezcla de fluoruro sódico y cloruro de aluminio, y alimentando el baño con alúmina, mientras se hace atravesar por una corriente de sulfuro de carbono, que transforma la alúmina en sulfuro.

El aparato es el indicado en esquema en la figura 34, que se compone de una cuba de hierro *T*,

recubierta interiormente de carbón L , con dos ánodos C C_1 , tubulares, por cuyo interior llega el sulfuro de carbono, hallándose unidos por r r_1 , al conductor K . La cuba sirve de cátodo. En la parte superior está la chimenea R , destinada a recoger los gases que se desprenden durante la reacción.

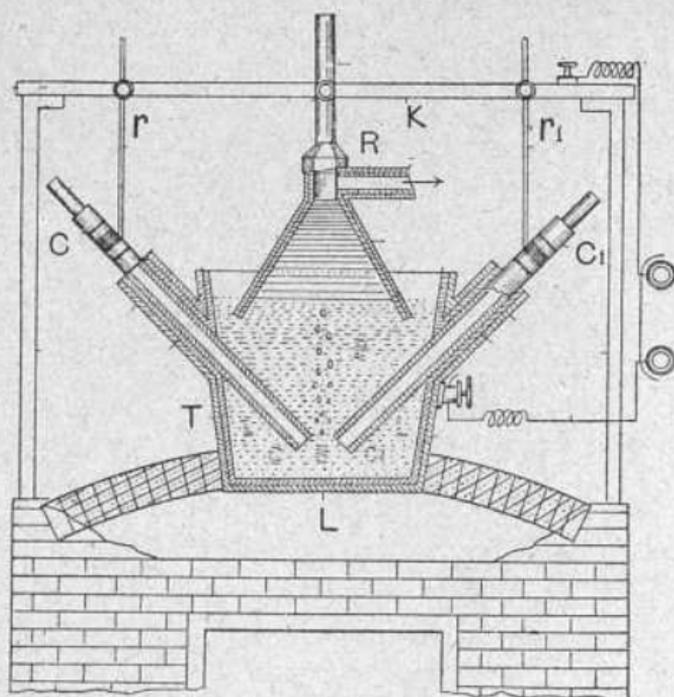


Fig. 34

En estos últimos tiempos se ha intentado substituir la bauxita por otros minerales menos costosos, como el feldespató, arcillas y caolín, habiéndose patrocinado distintos procedimientos químicos, de extracción del cloruro aluminico y alúmina, que no han dado hasta ahora resultados satisfactorios

Método Cowles. — El método Cowles, uno de los más antiguos empleados en la metalurgia del aluminio, consiste en tratar la alúmina por el carbón, bajo la acción del arco voltaico.

El aparato consiste (fig. 35) en una caja de material refractario con los dos electrodos inclinados y

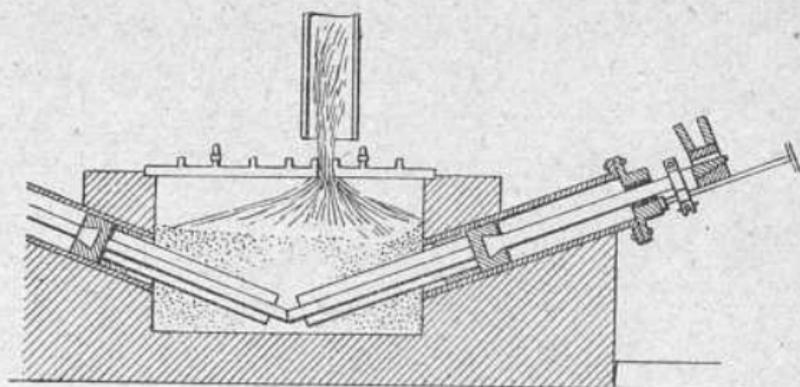


Fig. 35

graduables a mano, por medio de un tornillo. En el horno se coloca carbón de madera y la bauxita, saliendo la llama por el tubo vertical, que conduce los gases a una cámara de polvos.

En este horno se obtiene un aluminio carburado por lo que no se emplea hoy más que para la preparación de aleaciones de aluminio; a tal objeto se mezcla la alúmina con el óxido metálico correspondiente, resultando la aleación por la reducción simultánea de ambos óxidos por el carbón.

Con una batería de hornos de esta clase y una corriente de 5000 a 6000 amperios por metro cuadrado, a 60 voltios, se obtiene en el taller Cowles cerca de una tonelada de bronce de aluminio, con 15 % de esta metal.

CAPÍTULO VIII

ELECTROMETALURGIA DEL ESTAÑO

El estaño es un metal blanco argentino con ligero reflejo azulado, siendo el más fusible de todos los metales, pues pasa al estado líquido a 232° , emitiendo vapores al rojo blanco, y hierve a 2170° C. Su densidad es 7, 22.

El estaño es dúctil y maleable, poco tenaz, no se oxida al aire, por lo que se emplea para proteger el hierro en la llamada hoja de lata. El estaño ordinario blanco y cristalino pasa, con el frío, a la modificación *gris amorfa* constituyendo esta transformación la llamada *enfermedad del estaño*.

Minerales y metalurgia. — El principal mineral de estaño es la *casiterita* o bióxido de estaño SnO_2 , que por simple reducción por el carbón, previa tostación, nos da el estaño metálico.

Electrometalurgia del estaño. — El trabajo eléctrico del estaño se refiere a la extracción directa del estaño de los minerales, a la afinación del estaño bruto y en tercer lugar el aprovechamiento de

los restos de hoja de lata, lo que constituye una industria sumamente importante por la cantidad de trozos existentes y el contenido de estaño de los mismos.

Extracción electrometalúrgica del estaño. —

Esta extracción no ha entrado aún en el terreno industrial, aunque M. Mattonet haya realizado notables ensayos, que han dado lugar a buenos resultados, tratando al horno eléctrico 5 kilogramos de mineral tostado con 450 gramos de carbonato sódico y 500 gramos de cal, a fin de escorificar bajo forma de monosilicato los elementos que le acompañan.

El empleo del carbonato sódico encarece la operación, pero el rendimiento es bueno, pues en las escorias sólo se pierde el 1,1 % de estaño, lo que compensa la pérdida señalada.

Afinación electrolítica. — Muchos han sido los procedimientos propuestos para la afinación electrolítica del estaño; pero nos limitaremos a presentar el método estudiado por Mennicke y Steiner, en el que se emplea el sulfuro sódico como electrolito, sirviendo de ánodo el estaño bruto, y como cátodo, según se hace en circunstancias semejantes para los demás metales, al mismo metal obtenido electrolíticamente.

En el método propuesto por Mennicke y Steiner, se emplea el sulfuro sódico en disolución al 10 %, al que se añade algo de flor de azufre para neutralizar el álcali que pudiera quedar libre.

Los ánodos son de estaño impuro, por lo menos al 90 % de estaño, para lo cual, si es conveniente, se añadirá al estaño bruto, más estaño afinado, a fin de que las impurezas no lleguen al 10 %; pues de otro modo, la acumulación de schlamms sobre los ánodos, obliga a aumentar la tensión, con lo que se obtiene el depósito de otros metales distintos del estaño junto a este metal en el cátodo.

Los ánodos se cuelan en placas de 10 a 15 mm. de espesor, que pesan unos 37 kilogramos; los cátodos son láminas de unos tres milímetros y pesan unos 7,5 kilogramos; sus dimensiones son de 56 centímetros de ancho por 65 centímetros de altura.

Los baños están constituídos por cajas rectangulares de unos tres metros de longitud por 0,71 metros de ancho y un m. de profundidad, conteniendo 35 ánodos y 36 cátodos separados 4,15 cm.

Introducido el electrólito, se calienta a 90° por medio de vapor, y luego se bajan los electrodos. Al principio se produce sosa cáustica, que deberá neutralizarse con flor de azufre.

La corriente es de 50 amperios por metro cuadrado, y la tensión para 10 baños es de 3,7 a 3,85 voltios, de los cuales para los baños propiamente dichos es de 1,4 voltios. El rendimiento de la corriente pasa del 99 %.

Se debe procurar que el baño mantenga su altura constante para que las placas nos resulten corroídas uniformemente. También se ha de mantener el baño de igual composición, pues el azufre del sulfuro de estaño que se forma se une al sodio para regenerar el electrólito, también es cierto que en

la manipulación se pierde sulfuro sódico y se forma sulfoestannato sódico, por lo que hay que añadir de 100 a 125 kilogramos de sulfuro de sodio por baño y más, o sea, en otros términos, por tonelada de estaño refinado, lo que se hace cada mes al renovar los ánodos y retirar los cátodos. Al mismo tiempo se añade 1,5 % de flor de azufre, que por otra parte, debe añadirse al notar que se eleva la tensión del baño y que se produce abundante desprendimiento gaseoso.

Cuando al cabo de unos meses de trabajo, el electrólito se haya cargado de sulfoestannato sódico y sulfato sódico, procedente de la oxidación del sulfuro, se trata por ácido sulfúrico, que precipita el sulfuro de estaño, el cual entra en la metalurgia del mismo metal, y luego se hace cristalizar el sulfato sódico.

Durante la operación hay que desprender con una varilla los schlamms que se quedarían pegados al ánodo, los cuales contienen los otros metales que acompañan al estaño y que pueden ser recuperados.

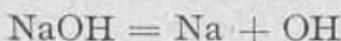
Recuperación del estaño de los recortes de la hoja de lata. — Para la extracción del estaño de los recortes de la hoja de lata, se puede operar por procedimiento electroquímico, habiéndose propuesto algunos métodos distintos y por medio de los cuales se recupera hoy la mayor parte de dicho metal.

En algunos de estos procedimientos se usa como electrólito un baño ácido, en otros baños alcalinos, fundados en la doble propiedad del estaño de formar sales con los ácidos y con los álcalis. Los pri-

meros presentan el inconveniente de disolver junto al estaño grandes cantidades de hierro, lo que obliga al cambio del electrólito muy a menudo.

Empleo de la sosa cáustica. — En Essen (Alemania), se emplea este procedimiento cuyo proceso es cómo sigue:

La sosa cáustica electrolizada se descompone en



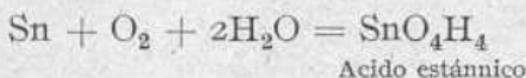
En el cátodo, el sodio se combina con el agua, dando como acción secundaria



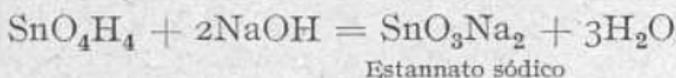
mientras en el ánodo, el OH nos da, al perder la carga eléctrica



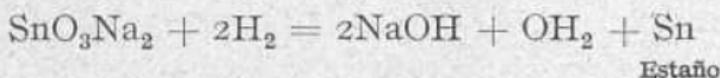
cuyo oxígeno, al combinarse con el estaño de los recortes de hoja de lata, nos produce



que se combina con la sosa producida en el cátodo



pero este estannato sódico con el hidrógeno que se produce también en el cátodo, nos deja en libertad el estaño



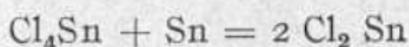
Esta operación se efectúa en cajas de hierro de unos tres metros cúbicos de capacidad, cuyas paredes sirven de cátodo, y la hoja de lata se coloca en cestas de alambre, que sirven de ánodos. A veces entre las mismas se intercalan otros cátodos en forma de planchas de hierro.

El electrólito está constituido por una disolución de sosa cáustica al 7 % de Na_2O , trabajándose a la temperatura óptima de 70°C ., para lo cual se establece un colector general donde se calienta y, por medio de una bomba, se introduce de nuevo en el baño.

El baño se impurifica por disolución de otros metales (hierro y plomo), por la conversión de la sosa cáustica en carbonato sódico y por disolución de grasas, etc., por lo que se exige una purificación que se logra saturando el baño por CO_2 , que precipita el estaño y demás metales y luego se regenera el hidrato sódico por la cal viva.

Procedimiento Bergzoe. — La hoja de lata se coloca en cestas que se colocan en cajas metálicas, por las que circula una disolución de tetracloruro de estaño (Cl_4Sn).

Entre este tetracloruro y el estaño de la hoja de lata se produce una reacción química, mediante la cual, el tetracloruro pasa a bicloruro según la reacción



La disolución de bicloruro de estaño es llevada a la cuba electrolítica, en donde se precipita el es-

taño regenerándose el tetracloruro, que se lleva a las cubas de retazos de hoja de lata para disolver mayor cantidad de estaño.

Método Borchers. — Borchers propone como electrólito una disolución de sal común al 12-15 % conteniendo además del 3 al 5 % de estannato sódico. La corriente ofrece una densidad de 50 a 150 amperios por metro cuadrado, y la tensión de 2 a 3 voltios, procurando que el baño se mantenga alcalino.

El precipitado no es coherente, pero por compresión y desecación se transforma en una masa sólida.

Método Smith. — En este procedimiento se emplea como electrólito el ácido sulfúrico diluído en nueve veces su volumen de agua, siendo la corriente de 240 amperios y 15 voltios. Los ánodos están constituídos por los restos de hoja de lata, y los cátodos por placas de cobre estañado.

CAPÍTULO IX

ELECTROMETALURGIA DEL NÍQUEL

El níquel es un metal blanco, ligeramente grisáceo, que funde a 1435° y se volatiliza hacia 2450° : su densidad varía de 8,3 para el metal fundido, y 8,9 para el metal laminado. Es más tenaz que el hierro, muy dúctil y maleable, aunque cuando es obtenido por fusión lo es poco, a causa de absorber óxido de carbono, cuyo defecto se hace desaparecer por la adición de 0,1 de manganeso o magnesio. El arsénico lo vuelve quebradizo.

No se oxida al aire seco y algo al aire húmedo, siendo atacable por los ácidos nítrico, clorhídrico y sulfúrico.

Minerales. — Los principales minerales de níquel, son:

La *niquelina*, arseniuro de níquel, $NiAs$, que comúnmente se presenta asociado a piritas de hierro y de cobre.

La *pirrotina*, sulfuro de níquel, cobre y hierro, que contiene sólo 5 % de níquel.

La *garnierita*, hidrosilicato de níquel existente

en Nueva Caledonia y de composición variable, pues puede contener de 1 a 32 % de níquel.

Metalurgia. — La metalurgia del níquel es semejante a la del cobre, y se funda en la mayor afinidad que ofrece el níquel para el azufre y el hierro, que los demás metales.

Si el mineral es sulfurado se principia por una tostación, con lo que se elimina parte del azufre, y elevando la temperatura, el níquel se apodera de este azufre o del arsénico, mientras los demás metales total o parcialmente quedan reducidos a óxido, que son eliminados con las escorias en forma de silicatos; así se obtiene una *mata*, si el níquel está unido al azufre o un *speiss*, si lo está al arsénico. Esta operación se repite para concentrar el metal, eliminando más y más los otros metales que le acompañan.

Si el mineral fuese la garnierita, se funde con sulfuro de cal, para transformar el hidrosilicato en sulfuro, que se hace luego pasar a *mata* como en el caso anterior. Estas matas deben ser afinadas para, al fin, poder extraer de las mismas el níquel.

Además de estos procedimientos, usados desde largo tiempo, se extrae, también hoy día el níquel por el método Mond, fundándose en la propiedad de combinarse el níquel con el óxido de carbono, dando el compuesto níquel carbonilo $\text{Ni}(\text{CO})_4$, líquido incoloro, venenoso, que hierve a 43° , por lo que separa el metal níquel de los otros que le acompañan del modo siguiente. El níquel carbonilo se descompone a 180° .

La mezcla de óxidos de níquel, cobre, hierro, etc., se trata por gas de agua ($\text{CO} + \text{H}_4$), que los reduce a metales, manteniendo la temperatura a unos 300° ,

Este níquel reducido, se trata en el *vaporizador* por el CO, a la temperatura de $50-60^\circ$, por lo que se produce *níquel carbonilo* en estado de vapor, que se lleva al aparato de descomposición calentado a 200° , en donde se escinde la molécula en $\text{Ni} + 4\text{CO}$.

En el aparato de descomposición se hace caer una lluvia de polvo de níquel que se recoge en la parte inferior en forma de esferillas pulimentadas por el frote e incrementadas por el níquel, que durante la caída, han tomado del níquel carbonilo que se descompone.

Electrometalurgia del níquel. — Como ocurre en las demás electrometalurgias, la acción de la energía eléctrica puede aplicarse; 1.º, a la extracción del níquel directamente de los minerales que lo contienen; 2.º, al tratamiento de las matas cobrizas y niquelosas, y 3.º, a la afinación del metal obtenido por metalurgia ordinaria.

Electrometalurgia de los minerales de níquel. — La extracción directa del níquel de sus minerales no ha dado hasta ahora el resultado apetecido, a causa de la gran cantidad de metales extraños que acompañan a dicho metal en sus minerales, siendo dos los procedimientos generales iniciados. En uno de ellos, los inventores, especialmente los Sres. Raymond y Pardon, han intentado

la extracción directa del níquel de los minerales sulfurados, empleándolos como ánodos, en el otro se trata el níquel para constituir una sal soluble que, disuelta en agua forma el electrólito. En el primer caso, la pobreza ordinaria del mineral impide llegar a resultados satisfactorios, que tampoco se logran en el segundo, por la doble dificultad de hallar un disolvente completo del níquel y por la impureza del baño que resulta, la cual determina la del metal producido.

Tratamiento de las matas. — El tratamiento de las matas de níquel ha dado mejores resultados que el del mineral directamente, en particular cuando se deben tratar matas de cobre níquel.

Según Classen y posteriormente Förster, para obtener níquel compacto y maleable, es condición esencial efectuar la electrolisis entre 50° y 90° C.

También según Förster se obtiene níquel de mejor calidad empleando como electrólito el sulfato de níquel en vez del cloruro. Para el primero la concentración del baño debe ser de modo que tenga de 30 a 100 gramos de níquel por litro, y la corriente sea de 50 a 300 amperios por metro cuadrado, y para el cloruro, el baño debe contener de 50 a 120 gramos por litro y la corriente debe ser de 71 a 300 amperios.

En estas condiciones se ve el ánodo disolverse con más rapidez de lo que debiera, según la intensidad de la corriente; por lo que se precipitarían en el cátodo sales básicas, si no se mantuviera el baño

con acidez suficiente que Förster calcula en el equivalente a 2,5 gramos de ácido clorhídrico.

Método Ulker. — Ulker ha propuesto el tratamiento de las matas cuprosas y níquelíferas casi exentas de hierro, resultantes del tratamiento de los minerales níquelíferos y cuprosos. Estas matas contienen por término medio:

Cobre	43	%
Níquel	40	%
Azufre	14	%
Hierro.....	0,3	%

con algo de oro, platino, plata, etc.

Estas matas se cuelean en placas que se disponen como ánodos en un baño de sulfato de níquel acidulado con 8 % de ácido sulfúrico, al que se añade $\frac{1}{2}$ % de sulfato amónico para evitar la precipitación del arsénico, y algo de ácido clorhídrico para que la plata quede en los schlamms en forma de cloruro. Los baños, además, están dispuestos para recibir la acción de una corriente de aire.

La densidad de corriente se gradúa para que todo el cobre del ánodo y la mayor parte del contenido en el electrólito, se deposite; después de lo cual se suspende la acción de la corriente y la disolución de sulfato de níquel resultante se purifica por la adición de sulfuro sódico, que precipita todo el cobre y algo de hidrato de níquel preparado recientemente, con lo cual se satura el ácido, si lo hubiese libre, y el hierro, que estaba en disolución, se precipita en forma de hidrato.

La solución de sulfato de níquel purificada después de neutralizada o alcalinizada por amoníaco, se electroliza empleando ánodos insolubles de carbón o plomo y cátodos de níquel puro. Si la presencia de un poco de cobre no perjudica la calidad del níquel que se desea, pueden emplearse ánodos de níquel a 95 % de riqueza.

Cuando se emplean ánodos insolubles el baño se acidifica por el ácido sulfúrico, que se forma en el ánodo. Si los ánodos son solubles se nota que el baño se alcaliniza, pudiéndose lograr que quede neutro con el uso simultáneo de ánodos insolubles y solubles.

El oro, plata y platino se acumulan en los schlamms, formados en el ánodo al separar el cobre.

Método Frasch. — El método Frasch ensayado en los establecimientos de Ontario (Canadá), consiste en disponer los baños electrolíticos en la forma siguiente. En el fondo se coloca el ánodo de cobre en forma de placa, sobre la cual se distribuye la mata triturada, que se recubre de una capa de arena que sirve de diafragma, colocándose una disolución de sal común de modo que llegue a flor de arena, lo que constituye en total la célula anódica. Encima de esta arena se llena de una disolución de sosa cáustica y en ella se introduce el cátodo.

La electrolisis del cloruro sódico de la célula anódica nos produce cloro que disuelve el níquel, y cobre de las matas, lográndose una colección de cloruros de cobre y níquel los cuales se separan electrolíticamente como se ha dicho anteriormente.

Métodos Borchers y Gunther. — Según Borchers y Gunther pueden someterse a la electrolisis, para retirar el cobre, las matas de concentración obtenidas en la metalurgia del níquel y que contienen más del 75 % de níquel y sólo 0,4 de hierro y de 0,1 a 0,2 de cobre, siendo el resto azufre que, según Bornemann, se presenta en forma de sulfuro de níquel que disuelve el níquel.

Las placas anódicas están constituídas por estas matas colocadas en forma de placas; el electrólito es una disolución de sulfato de cinc, conteniendo de 30 a 100 gramos de níquel por litro y de 0,1 a 2,5 gramos de ácido sulfúrico libre, también por litro. La densidad de corriente debe ser de 250 a 275 amperios por metro cuadrado, a 3 voltios de tensión y de 50° a 90° C. de temperatura la del baño.

El níquel es atacado antes que los otros metales, depositándose libre o casi libre de cobre en el cátodo, mientras el ánodo se recubre de una capa de azufre que no impide la operación.

El cobre queda en el ánodo en forma de sulfuro de cobre, lo mismo que el hierro y algo de níquel.

Procedimiento Wohlwill. — En 1901 M. E. Wohlwill dió a conocer los resultados que había logrado al tratar electrolíticamente las aleaciones cobre níquel, empleando como electrólito disoluciones de sulfato de níquel y de cobre y usando las placas de aleación como ánodos.

En la antedicha electrolisis, el cobre y níquel del ánodo se disuelven en el baño; pero sólo se deposita en el cátodo el cobre, en cantidad equivalente a

la suma de los dos metales antedichos; por lo que el baño va agotándose de cobre. De modo que por 1 kilogramo de níquel que entra en el baño; se precipita en el cátodo 1,08 kilogramos de cobre; por lo tanto, si queremos que el níquel se disuelva en proporción determinada, máximo 200 kilogramos de sulfato de níquel por metro cúbico, es necesario añadir sulfato de cobre.

Cuando se ha llegado al máximo antedicho se reemplazan los electrodos con un ánodo insoluble de plomo, si en el baño no hay hierro, y se continúa la electrolisis, con lo que el cobre continúa depositándose, y así se elimina la mayor parte del mismo.

La solución se concentra para hacer cristalizar el sulfato de níquel, que se purifica luego por recristalización.

Método Browne. — Es empleado en la Canadian Coper Cy de Brooklyn, para tratar las aleaciones de cobre, en un electrolito de cloruro de cobre y níquel.

Un recipiente (fig. 36) contiene la aleación cobre níquel impregnada de una solución de cloruro sódico, que es disolvente del cloruro cuproso, a la cual se lleva una corriente de cloro, por lo que se produce una solución de cloruro de cobre y níquel que por una abertura inferior pasan a la caja en donde se electroliza entre el ánodo de aleación cobre níquel y el cátodo de cobre, sobre el cual se deposita el cobre. Por otra parte, el cloro ataca la aleación del ánodo, lográndose al final obtener una solución de cloruro de níquel, que se purifica

mediante un álcali para separar el hierro y el gas sulfhídrico para el cobre. Después de concentrado a 30-50° Beaumé se pasa a la célula electrolítica

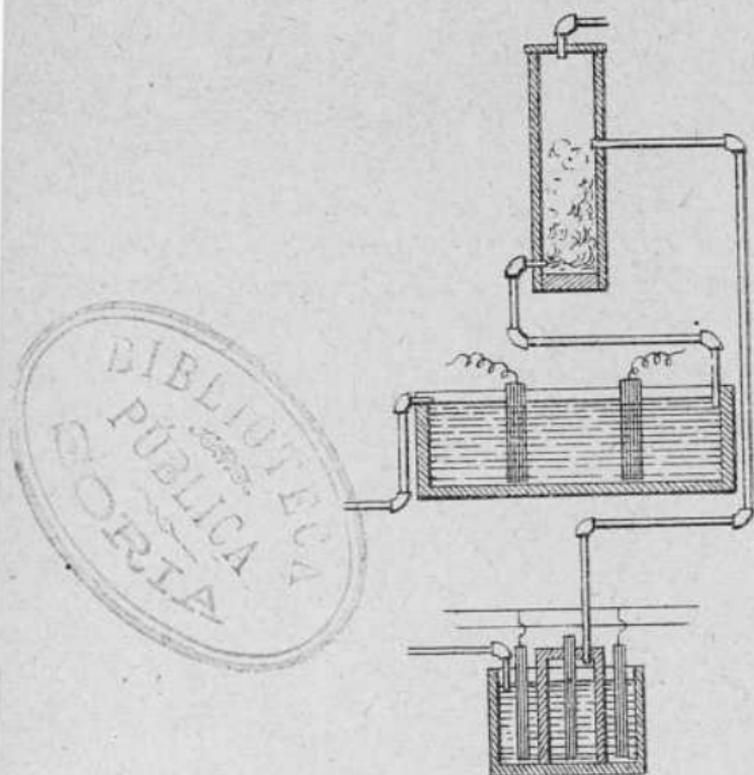


Fig. 36

entre el ánodo de carbón colocado bajo un diafragma poroso en forma de campana, y los cátodos de níquel, sobre los que se deposita el metal, mientras el cloro sube al aparato para atacar nueva aleación.

Afinación electrolítica del níquel. — La afinación del níquel puede aplicarse con ventaja al metal, cuando contiene metales preciosos.

Según Borchers, el metal que se afina, puede contener hasta 3 % de azufre, se transforma en láminas, que se emplean como cátodos, en una electrolisis de una disolución de sulfato de níquel, que convenga de 30 a 100 gramos de metal y de 0,1 a 2,5 gramos de ácido libre por litro, manteniendo la temperatura entre 50° y 90° C. La densidad de corriente ha de ser de 150 a 200 amperios por metro cuadrado, y de 1 a 1,3 voltios de tensión.

La cantidad de azufre ha de ser bastante considerable en el ánodo para que el hierro y cobre queden en forma de sulfuros.



CAPÍTULO X

ELECTROMETALURGIA DE LOS METALES PRECIOSOS

PLATA

La plata es un metal blanco susceptible de hermoso pulimento, que funde a 962° y hierve a 1850° , siendo su densidad 10,5 a 10,6. Muy dúctil y maleable, es inoxidable al aire: pero se ennegrece a la acción del sulfhídrico.

Minerales. — La plata comprende varios minerales propiamente dichos como son; la *plata nativa*, la *argirosa* (sulfuro de plata), *argiritrosa* (sulfoarseniuro), *proustita* (sulfoantimoniuro), *plata córnea* (cloruro), etc.: pero se extrae, particularmente en España, de los minerales de plomo en la refinación de este metal, que muchas veces es muy argentífero.

Electrometalurgia. — Todos los procedimientos de extracción de la plata por vía electroquímica se han abandonado, quedando sólo en marcha los destinados a la separación de la plata, del plomo y del cobre, por el método Betts el primero y en la

afinación del segundo, recogién dose así la plata en los schlamms.

Entre los procedimientos químicos de desargentación de la plata, ocupa un lugar preeminente el método de cincado, que consiste en tratar el plomo fundido por el cinc, que tiene mayor afinidad por la plata que el plomo, por lo que sobrenada en el plomo una aleación de cinc, plata y algo de plomo que por su aspecto se llaman **espumas**.

Estos procedimientos electrolíticos aplicables a estos tres casos de separación, han sido estudiados al tratar de los respectivos metales plomo, cobre y cinc.

ORO

El oro es un metal amarillo claro, que funde a unos 1065° y hierve a 2800° . Su densidad es de 19,05. Es el más maleable y dúctil de todos los metales, adquiriendo un buen pulimento, que le hace perder el selenio, por lo que en la afinación ha de emplearse ácido sulfúrico que no lo contenga. Es inatacable por los ácidos excepto por el agua regia (mezcla de ácidos clorhídrico y nítrico), que lo transforma en cloruro, $AuCl_3$.

Minerales y metalurgia. — El oro se presenta nativo en forma de *pepitas* y pajitas de las que se separa por amalgamación, debido a la propiedad que presenta de unirse al mercurio, del que se separa luego por destilación del líquido metal.

Modernamente se emplea el método de cianura-

ción, para la extracción del oro, aun del que se presenta combinado en los minerales y quedaba sin amalgamar por el procedimiento antedicho.

Consiste este procedimiento en tratar el mineral por el cianuro potásico, en presencia del aire, el cual disuelve el oro bajo forma de cianuro doble de potasio y oro según la expresión



Este cianuro de oro y potasio es sometido con objeto de precipitar el oro, a diversos procedimientos. Unas veces se trata por el cinc, otras, por el método Siemens y Halske por electrolisis, que estudiaremos más adelante.

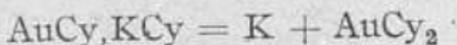
Los minerales rebeldes al tratamiento son tostados y luego tratados por cloro gaseoso, que nos transforma el oro en cloruro áurico, soluble en agua, de cuya disolución se precipita por un reductor como el sulfato ferroso.

Procedimientos electroquímicos. — Los procedimientos electroquímicos en la metalurgia del oro son: 1.º, el de Siemens y Halske, ya citado, que es sólo un complemento del procedimiento químico de cianuración; 2.º, los métodos electroquímicos de extracción del oro contenido en los minerales, y 3.º, procedimientos de afinación del oro.

Método Siemens y Halske. — La precipitación electrolítica del oro de su disolución cianhídrica

presenta la ventaja de poderse aplicar dando resultados satisfactorios, tanto en el caso de trabajarse con la llamada disolución concentrada al 0,1 % de cianuro, como en la más débil de 0,01 %, y claro está que la ventaja principal está en el uso de disoluciones débiles, pues se disuelve menos cantidad de los otros metales existentes en el mineral, que luego vendrían a ofrecer obstáculos a la precipitación química. Por otra parte, la precipitación por la corriente, puede hacerse indiferentemente en la solución ácida, neutra o alcalina, sin que sea obstáculo la formación de precipitados de alúmina, cal, hidrato de hierro, etc. Estas ventajas han hecho que se extendiera la precipitación electrolítica del oro, junto con la precipitación química de T.K. Rose por el cinc plumbado, siendo ambos procedimientos los que gozan de favor en las minas actuales de oro.

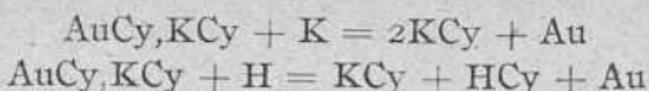
En la electrolisis del cianuro de oro y potasio, se ponen en libertad los iones según la siguiente ecuación



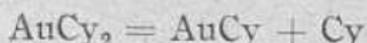
En el cátodo, el potasio actúa en acción secundaria sobre el agua, dando potasa cáustica



mientras el cianuro doble de oro y potasio es descompuesto por este potasio y este hidrógeno, puesto en libertad, precipitando el oro y transformándose en cianuro potásico.

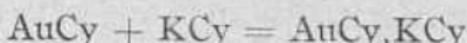


En el ánodo el ión:



El cianógeno se une a los ánodos de hierro, convirtiéndose luego en azul de Prusia.

Los cianuros de oro y el de potasio formados en el ánodo y cátodo se unen regenerando en parte el cianuro doble



En la «Worcester mill», del Transwaal, se aplica el método Siemens y Halske del modo siguiente:

Los baños electrolíticos son cuatro cajas rectangulares de madera, cerradas, de 5,60 metros de longitud, 2,17 m. de ancho y 1,25 m. de profundidad en las cuales se colocan ánodos de hierro en forma de placas de 2,17 de longitud, 0,93 m. de ancho y 3 milímetros de grueso, que se suspenden de soportes de madera, recubriéndose de sacos de tela, a fin de retener el precipitado de azul de Prusia que pueda producirse.

Los cátodos son de plomo sujetos a marcos de madera, siendo su superficie total de 3000 pies cuadrados, o sea, 278,70 metros cuadrados, hallándose los electrodos separados 37 milímetros.

La corriente es de 0,64 amperios por metro cuadrado y 4 voltios de tensión.

La solución que se electroliza circula continuamente por las cajas pasando de célula en célula en

zigzag una vez por debajo y la siguiente por encima de los ánodos, retirándose los cátodos de plano cuando se hallan suficientemente cargados de plomo, fundiéndose en lingotes que se someten a la copelación para separar el oro.

Modificaciones del método Siemens y Halske. — Andreoli propone el empleo de ánodos de peróxido de plomo, PbO_2 , sobre el cual el cianuro potásico no tiene acción, como en los de hierro, reemplazando también los cátodos de plomo por otros de hierro, con el que el depósito de oro es muy poco adherente. El precioso metal se separa introduciendo la lámina de hierro en un baño de plomo fundido, que lo disuelve.

Ch. Richmond electroliza las disoluciones cianuradas de oro cuando contienen cobre, empleando cátodos de plomo, que luego pasa a otro baño electrolítico de ácido sulfúrico, como ánodos, por lo cual el cobre se disuelve y el oro se deposita en el fondo como schlamm, que se funden por oro impuro.

Extracción del oro de los minerales. — *Método Clancy.* — M. J. C. Clancy ha estudiado recientemente nuevos procedimientos de extracción del oro combinado, existente en minerales refractarios, como el telururo de oro, sin necesidad de tostación y concentración previas.

El método Clancy consiste en el tratamiento simultáneo del cianuro con un oxidante de los que nuevamente fueron ensayados, el hipoclorito só-

dico o potásico, el persulfato de potasio y el ozono, dando buen resultado como disolvente, aunque económicamente no resultaran prácticos, por lo que últimamente ensayó la acción de la corriente eléctrica, hallándose como primera dificultad la falta de ánodos resistentes al baño y a la acción mecánica del mineral disgregado, puesto en movimiento en el electrólito al ser agitado. Siendo esta agitación necesaria para asegurar la disolución del oro.

Clancy adoptó el hierro fundido para la construcción de estos ánodos, a causa de su precio poco elevado, resistencia al desgaste y a la acción de los halógenos puestos en libertad durante la electrolisis.

Otra dificultad fué la conversión de parte del cianuro potásico en cianato que se perdía; por lo que se vió obligado a variar la composición del baño, introduciendo una *amina* fijándose al fin en la cianamida cálcica, cuya preparación estudiamos en el tomo XXI de esta BIBLIOTECA, capítulo IX.

Por fin, el método Clancy se fijó del modo siguientes:

El mineral se muele hasta reducirlo a polvo impalpable, en contacto de una solución de cianuro potásico, cianamida, sulfocianuro y ioduro potásicos.

Esta disolución debe estar en las proporciones de:

Cianuro potásico	1	parte
Sulfocianuro potásico	2	»
Cianamida cálcica	2	»
Ioduro potásico	0,25	»
Agua	2000	»

En los molinos de tubo, donde se pulveriza, se introducen partes iguales de mineral y de disolución, pasándose cuando la pulpa está bien formada a una cuba de agitación, en donde se electroliza, disolviéndose rápidamente el oro, previa adición de más solución que ha de estar con el mineral en la relación de 2 a 3 partes por 1; para dar al baño más conductibilidad, se introducen 20 partes de sal común.

Se construye la cuba de hierro sirviendo de cátodo mientras el ánodo es una barra del mismo metal, de 0,95 de longitud, por 0,075 metros de diámetro, empleándose una densidad de corriente superior a cinco amperios por decímetro cuadrado. Un ánodo de las dimensiones indicadas antes, sirve para el tratamiento de tres a cuatro toneladas de mineral, durando la operación más de ocho horas.

Disuelto el oro por este procedimiento, en forma de cianuro doble de oro y potasio, puede extraerse el precioso metal por los métodos indicados.

Afinación del oro. — La afinación del oro por medio de la electrolisis ha alcanzado gran éxito en el tratamiento de las aleaciones oro-plata, oro-platino y de los schlamms, obtenidos en la afinación electrolítica del cobre.

Procedimiento Moebius. — Destinado al tratamiento de la aleación plata-oro. Siendo el equivalente electroquímico de la plata elevado (0,00111804 gramos), el consumo de energía eléctrica es poco considerable, lográndose obtener plata pura y

especialmente libre de teluro, que le hace perder su maleabilidad al hallarse aun en pequeñísimas cantidades (uno por 1000).

El electrólito es una disolución de nitrato de plata con exceso de ácido nítrico, debiendo estar la aleación plata-oro que se trata, libre de cobre, o

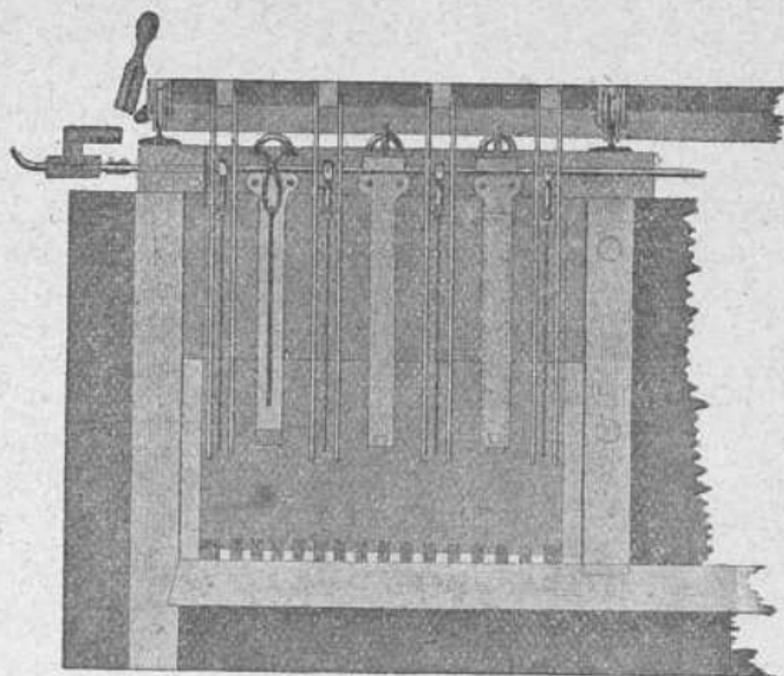


Fig. 37

por lo menos, ser pobre en este metal, pues de otro modo resultaría el cobre disuelto antes que la aleación que sirve de ánodo precipitándose junto con la plata en el cátodo. La composición de este electrólito es de 0,5 a 1 % de nitrato de plata, con 0,1 a 1 % de ácido nítrico.

La figura 37 representa un corte transversal de la disposición Moebius que, como se observa, está

formada por una caja de madera, en la que se hallan suspendidos tres series de cátodos envueltos por sacos de tela y cuatro ánodos.

Los ánodos están formados por láminas de platino, suspendidos por ganchos a un cuadro metálico unido por un extremo al conductor positivo.

Los cátodos son láminas de plata soldadas a una varilla de cobre, que la une al conductor general, y cuya superficie está frotada por dos listones destinados a desprender los cristales voluminosos de plata que se forman y pronto establecerían corto circuito con los ánodos. Esta plata desprendida se recoge en una caja cuyo fondo en forma de enrejado está cubierto de una tela, estando la caja unida al soporte que sostiene los electrodos, por lo que pueden retirarse juntos los mismos.

Cuando la aleación contiene cobre, el electrolito se carga de este metal, y cuando llega a tener disuelto el 5 % del mismo, es necesario abstraer la mitad y sustituirla por nuevo líquido, para evitar que se precipite junto con la plata.

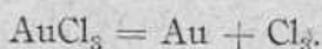
Cada día se retira la caja que contiene la plata, la cual se lava, escurre, comprime y funde, obteniéndose lingotes a 996 milésimas.

Periódicamente se separan los ánodos, en cuyos sacos se han depositado los schlamms auríferos que se tratan por ácido sulfúrico y luego se someten a una afinación electrolítica, para separar los metales del grupo del platino.

Más modernamente, Moebius ha montado su aparato con cátodos móviles, en los cuales la plata se separa automáticamente.

Método Wohlwill. — Este procedimiento se aplica a la afirmación del oro cuando contiene metales como el platino, iridio, paladio, etc., pudiendo tener plata y plomo que no pase, para estos dos últimos metales, del 15 % y para el plomo del 5 %.

El electrólito está constituido por una disolución de cloruro de oro y un exceso de ácido clorhídrico, pues si electrolizamos el cloruro de oro según la reacción



el cloro que se desprende en el ánodo de oro, que se quiere afinar, no ataca el metal; pero si es en presencia de ácido clorhídrico, la disolución es completa.

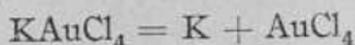
El baño se compone, por litro de 25 a 30 gramos de oro (en forma de cloruro), y de 20 a 50 gramos de ácido clorhídrico concentrado, al que se añade un poco de ácido sulfúrico, si la aleación tiene plomo.

La cuba está constituida de un vaso de porcelana o gres, el ánodo está formado por el oro que se afina, y el cátodo por una lámina de oro pues, situándose los electrodos a unos tres centímetros de distancia. La densidad de corriente es 1000 amperios por metro cuadrado, que, a veces, se eleva hasta 3000. La temperatura del baño se mantiene entre 60 y 70° C.

Durante la operación, el ánodo se disuelve en parte, quedando el iridio inatacado, junto con cloruro de plata y sulfato de plomo. El oro, platino y paladio pasan al baño, pero sólo el oro se depositan

sobre el cátodo. El platino queda en el baño hasta que contenga de 50 a 60 gr. por litro precipitándose en forma de cloroplatinato amónico, junto con el paladio que se acumula en el baño.

La disolución de los ánodos formados por el oro que se trata de refinar exige, como hemos dicho, la presencia del ácido clorhídrico, creyéndose es debido a que la sal de oro que se forma no es la AuCl_3 , sino la HAuCl_4 , habiendo Hittorf observado que cuando se electroliza el cloruro doble de oro y potasio, se efectúa del siguiente modo:



siendo K el catión y AuCl_4 el anión.

La cantidad de Cl_2 y la densidad de la corriente son proporcionales a la temperatura, sin que haya desprendimiento de cloro. Los datos antes expuestos son los prácticamente empleados.

PLATINO

La electrometalurgia del platino se aplica a su separación del oro, iridio, etc., practicándose como se ha explicado en la afinación del oro, por el método Wohlwill. El precipitado de cloroplatinato amónico se somete a una calcinación que nos da el platino aislado, fundiéndose luego en el soplete oxhídrico.

FIN DEL TOMO XXIII





ÍNDICE

	Pág.
CAPÍTULO PRIMERO. — <i>Generalidades</i>	
CAPÍTULO II. — <i>Metales alcalinos y alcalino- térreos.</i>	
Sodio	9
Minerales de sodio	10
Metalurgia	10
Electrometalurgia	10
Método Grabau.....	13
Aparato Borchers	14
Otro aparato Borchers	17
Método Darling	18
Electrometalurgia del magnesio	20
Minerales	20
Metalurgia	20
Procedimiento Graetzel	20
CAPÍTULO III. — <i>Electrosiderurgia.</i>	
Minerales	22
Metalurgia	23
Electrometalurgia	24
Preparación del hierro colado	24
Aparato Stassano	25
Diferencia entre los altos hornos ordinarios y los eléctricos	27
Producción del acero	27
Horno Girod	28
Hornos Keller	29
Horno Herault	31

Horno Stassano	31
Horno Gin	34
Establecimiento de los hornos.....	35
Producción del hierro de forja	36

CAPÍTULO IV. — *Electrometalurgia del cinc.*

Minerales	38
Metalurgia	38
Procedimientos electroquímicos	39
Electrolisis de las sales de cinc	39
Procedimiento Létrange	40
Procedimiento Höpfner	42
Electrolisis de las sales de cinc fundidas..	44
Otros métodos de electrolisis de sales fun- didas	45
Preparación del cinc en el horno eléctrico..	45
Método Laval.....	46
Procedimiento Cote y Pierron.....	46
Extracción del cinc de las aleaciones	48
Procedimiento Rossing	48
Método Bridgeman.....	49

CAPÍTULO V. — *Electrometalurgia del plomo.*

Minerales	50
Metalurgia	50
Procedimientos electroquímicos	51
Extracción del metal de la galena	52
Procedimiento Salom.....	53
Afinación del plomo	54

CAPÍTULO VI. — *Electrometalurgia del cobre.*

Minerales	58
Metalurgia	59
Electrometalurgia del cobre.....	60
Tratamiento de los minerales.....	60
Método Siemens y Halske	60
Método Höpfner	62
Tratamiento de las matas cobrizas	63
Afinación del cobre	64
Fabricación de tubos de cobre	69

CAPÍTULO VII. — *Electrometalurgia del aluminio.*

Minerales	71
Metalurgia	71
Electrolisis de la alúmina disuelta en criolita	72
Procedimiento Gin	78
Procedimiento Minet	79
Método Gooch	80
Método Cowles	82

CAPÍTULO VIII. — *Electrometalurgia del estaño.*

Minerales y metalurgia	83
Electrometalurgia del estaño	83
Extracción electrometalúrgica del estaño ..	84
Afinación electrolítica	84
Recuperación del estaño de los recortes de hojalata	86
Empleo de la sosa cáustica	87
Procedimiento Bergzoe	88
Método Borchers	89
Método Smith	89

CAPÍTULO IX. — *Electrometalurgia del níquel.*

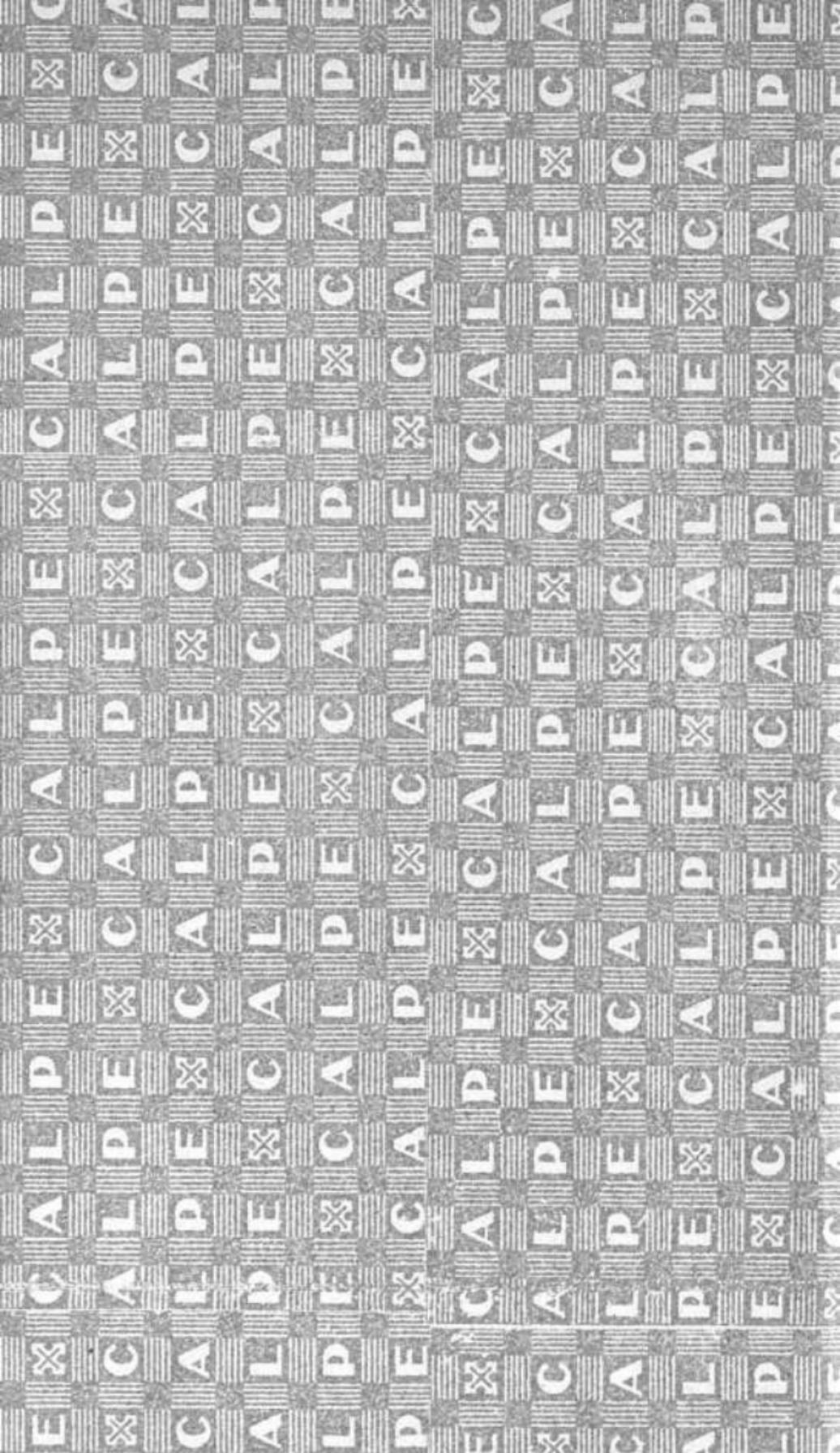
Minerales	90
Metalurgia	91
Electrometalurgia del níquel	92
Electrometalurgia de los minerales de níquel ..	92
Tratamiento de las matas	93
Método Ulker	94
Método Frasch	95
Métodos Borchers y Gunther	96
Procedimiento Wohlwill	96
Método Browne	97
Afinación electrolítica del níquel	98

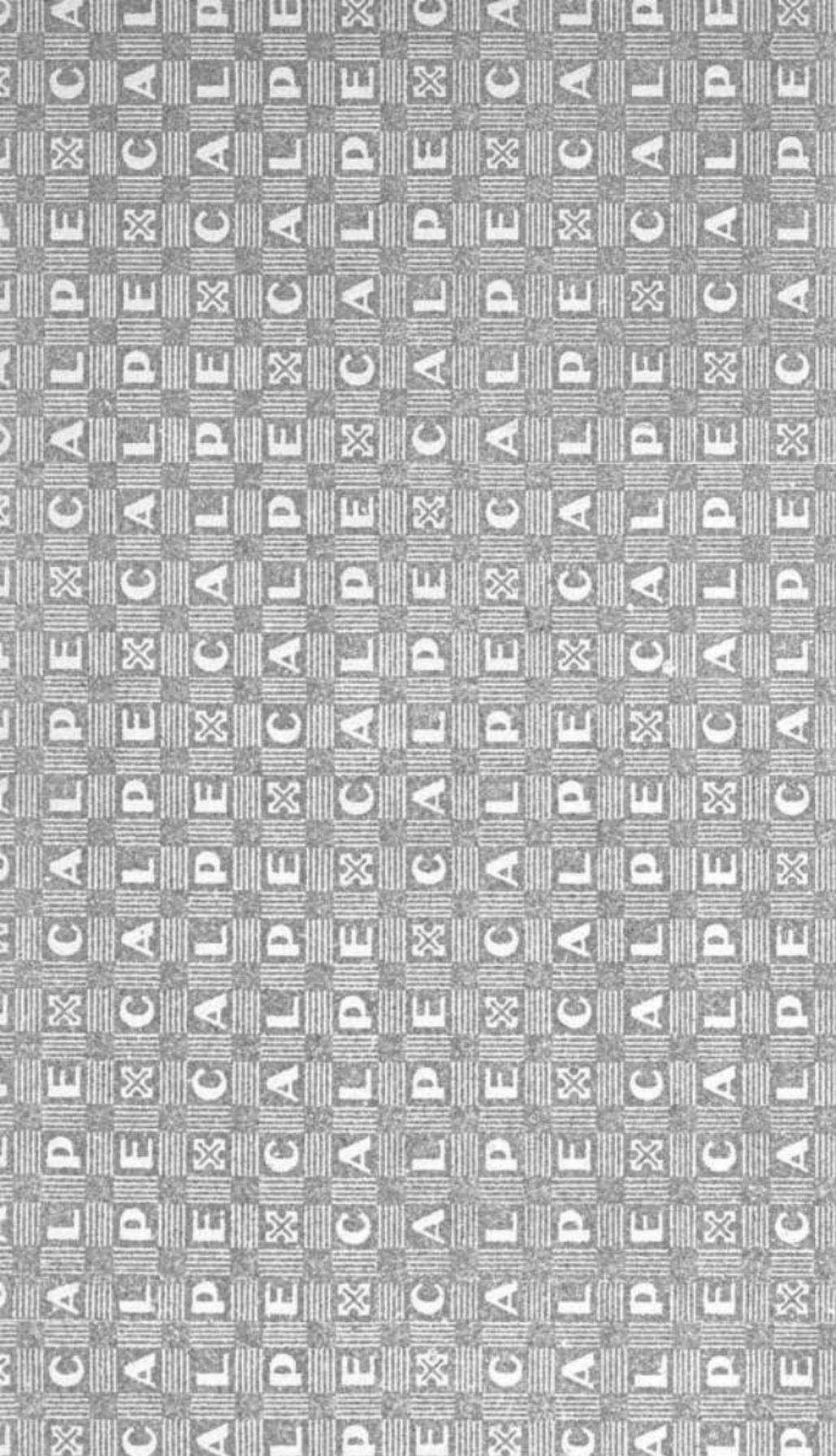
CAPÍTULO X. — *Electrometalurgia de los metales preciosos. Plata.*

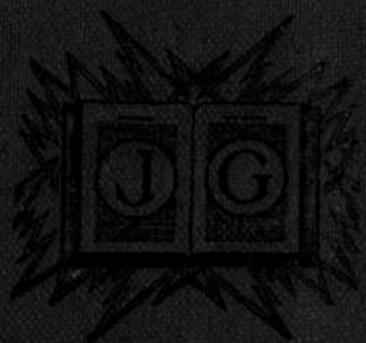
Minerales	100
Electrometalurgia	100

	<u>Pág.</u>
Oro	101
Minerales y metalurgia	101
Procedimientos electroquímicos	102
Método Siemens y Halske	102
Modificaciones del método Siemens y Halske	105
Extracción del oro de los minerales.....	105
Método Chancy.....	105
Afinación del oro	107
Procedimiento Moebius	107
Método Wohlwill	109
Platino	111









2401

DE



ALBION

AND
THE
CITY