

**NUEVO PROCEDIMIENTO DE FABRICA-
CION DE CARBONATO DE SODIO Y ACIDO
SULFURICO A PARTIR DEL SULFATO**

Por

Argeo Angiolani Nisi

NUEVO PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE CARBONATO DE SODIO Y ACIDO SULFURICO A PARTIR DEL SULFATO (*)

DR. ARGEO ANGIOLANI **

Por qué se propone esta fabricación

El importante problema de la fabricación industrial del carbonato de sodio en Chile, es todavía de actualidad no habiéndose hasta ahora encontrado para él —que yo sepa— una solución tal que corresponda a las particulares exigencias y condiciones del País y al aprovechamiento de sus grandes recursos en sales naturales.

Una de esas sales naturales, que otros países no poseen, es el sulfato de sodio que se encuentra en Chile sea en el caliche del salitre, sea en algunos yacimientos en el Norte del país. Resulta que todavía no se ha aprovechado esta sal ni para la fabricación de álcalis (carbonato e hidrato de sodio), ni para la del ácido sulfúrico.

Como se sabe, el sulfato de sodio por sí solo, o sea para empleo directo, tiene limitada importancia industrial.

La cantidad de sulfato de sodio que se puede sacar del caliche que residua después de la separación del salitre, se puede calcular en cientos de miles de toneladas anuales y puede alcanzar hasta una producción poco diferente de la producción anual de salitre. En efecto, el contenido en sulfato de sodio del caliche es superior al de nitrato de sodio. La disponibilidad de esta sal que puede ser aprovechada en Chile es entonces verdaderamente enorme: de aquí la necesidad de ponerse el problema de ver como mejor utilizarla.

Debido a que el procedimiento Solvay de fabricación del carbonato de sodio empleando como materia prima la sal marina, resulta económicamente conveniente sólo en el caso de grandes producciones (del orden de 50 mil y más toneladas anuales), no siendo por esta razón un procedimiento que convenga para su realización en Chile, donde el consumo de esa sal en el país es relativamente pequeño; ni se puede pensar a exportar a otros países el excedente, por la competencia que se encontraría de parte de los productores de otros países industriales que se encuentran en mejores condiciones para hacerla. Por otra parte, siendo igualmente antieconómico para Chile la realización del procedimiento Le Blanc (que emplea como materia prima el sulfato de sodio) por la complejidad y notable costo de las operaciones y el gran consumo de combustible necesario, el que suscribe ha ideado y estudiado un procedimiento de fabri-

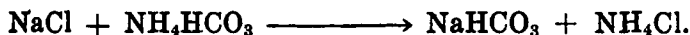
(*) Trabajo presentado al Primer Congreso Chileno de Ingeniería Química tenido en Concepción desde el 13 hasta el 16 de agosto del corriente año 1959.

(**) Profesor de la Escuela de Ingeniería de la Universidad de Chile.

cación de carbonato de sodio aprovechando el sulfato de sodio natural que se encuentra en Chile, que permitiera también el aprovechamiento del otro componente, el azufre, que entra en la composición de esa sal.

Es conocido que con el procedimiento Solvay todo el cloro del cloruro de sodio queda inaprovechado.

El procedimiento Solvay es industrialmente conveniente sólo para grandes producciones porque presenta numerosas dificultades técnicas en su realización, debidas al empleo que se debe hacer del amoníaco para formar el bicarbonato de amonio, que es el reactivo que reaccionando con el cloruro de sodio en solución, produce la precipitación del bicarbonato de sodio:

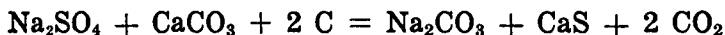


Ese amoníaco siendo un gas, fácilmente puede perderse sea porque sus compuestos con el anhídrido carbónico son fácilmente descomponibles; sea porque cierta proporción del bicarbonato de amonio precipita juntamente con el bicarbonato de sodio durante la fabricación. Por esto son necesarios numerosos artificios técnicos y controles para evitar pérdidas de ese costoso compuesto que, entre otro, no se fabrica en Chile y se debe importar.

Como se sabe, la total (o casi) recuperación del amoníaco, es una de las principales condiciones necesarias para que el procedimiento resulte de conveniencia económica.

Agréguese por fin que sobre el costo de fabricación del carbonato de sodio con el procedimiento Solvay influye sensiblemente también el rendimiento de la reacción de arriba, que es del 70 — 75%.

El procedimiento Le Blanc a su vez, basado sobre la reacción:



resulta igualmente antieconómico, aun cuando no se deba preparar el sulfato de sodio por acción del ácido sulfúrico sobre la sal marina, por varias causas y principalmente:

1º—porque para llegar al producto final, se deben movilizar y tratar, en el horno, grandes masas de materiales;

2º—porque para la separación de ese producto se debe efectuar antes una lixiviación en caliente y después la concentración de la solución en los evaporadores, que son operaciones notablemente costosas; a las que debe seguir la separación, por cristalización, del producto;

3º—porque para efectuar todas las operaciones, se necesita un elevado consumo de combustible, y

4º—porque el rendimiento de la transformación del sulfato de sodio en carbonato, es menos elevado que en el procedimiento Solvay; y además porque el procedimiento no permite ni el aprovechamiento del azufre del sulfato, ni el de la cal de la piedra caliza que se emplea para la transformación.

El procedimiento que he estudiado, elaborado y experimentalmente ensayado en los Laboratorios de Química Industrial de la Escuela de Ingeniería de la Universidad de Chile y del Instituto de Investigaciones y Ensayos de Materiales de la misma Universidad, puede representar la verdadera solución nacional, técnica y económicamente conveniente del problema de la fabricación industrial del carbonato de sodio en Chile.

Proceso químico de base de la fabricación

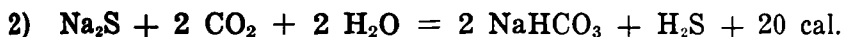
Este procedimiento consiste en el siguiente ciclo de operaciones:

1º—Ante todo es necesario transformar, en horno de reducción, el sulfato de sodio en sulfuro; con carbón, según la reacción:



Esta reacción se realiza o en horno eléctrico o en horno a combustible, empleando como reductor el coquecillo y calentando el sulfato de sodio en mezcla con él, inicialmente a la temperatura de fusión de esta sal (824°C), que después se debe disminuir a medida que se produce el sulfuro. Cuando se ha formado el 15% de sulfuro de sodio el punto de fusión baja a su mínimo que es de 750°C, y la reacción se desarrolla con rapidez y con un buen rendimiento, no inferior al 80%, que aumenta siempre más. Si existe también la presencia de pequeñas proporciones de carbonato de calcio, la reducción resulta completa en poco más de una hora de tiempo.

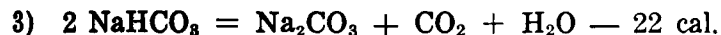
2º—El producto impuro que se obtiene se trata con agua, se filtra para separar el insoluble, y en la solución se hace burbujar el anhídrido carbónico bajo pequeña presión. Se produce la reacción:



El bicarbonato de sodio que se forma, siendo poco soluble en el agua, en su mayor parte precipita, y por medio de la filtración se separa del líquido.

El anhídrido carbónico necesario para producir la reacción 2), se prepara aparte por calcinación de la caliza (o conchuelas) según la disociación representada por la reacción: $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2 - 43 \text{ cal}$ que se produce completamente entre las temperaturas de 900 y 1000°C.

3º—El bicarbonato de sodio precipitado obtenido con la reacción 2), se somete a tostación a la temperatura de 200-250°C, transformándolo así en carbonato de sodio según la reacción:



El anhídrido carbónico que resulta de esta reacción debe recuperarse para agregarlo al que se produce con la calcinación de la caliza.

4º—El líquido residuo de la separación del bicarbonato de sodio por filtración, como contiene disuelta la proporción soluble de bicarbonato de sodio y la proporción de sulfuro que ha quedado no transformada con la reacción 2), *se debe utilizar para disolver el sulfuro* que se saca del horno, y así se evitan pérdidas de las dos sales.

5º—El hidrógeno sulfurado que se obtiene como subproducto de la reacción 2), es un gas que quema fácilmente con *exceso de aire*, produciendo anhídrido sulfuroso según la reacción:



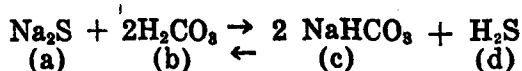
6º—El anhídrido sulfuroso es directamente aprovechable para la fabricación de ácido sulfúrico: en efecto, basta enfriarlo y después introducirlo en un aparato de catálisis para producir su transformación en anhídrido sulfúrico, y sucesivamente en el ácido sulfúrico.

También la cal residual de la calcinación de la caliza queda totalmente aprovechable, o para preparar el hidrato de sodio por caustificación del carbonato, o para cualquier otro empleo industrial.

Experiencias de laboratorio que se han efectuado

Las numerosas experiencias que se han efectuado en laboratorio, han tenido especialmente por finalidad la de investigar experimentalmente: el rendimiento de la reacción 2) de equilibrio, y en cuáles condiciones prácticas se obtiene su más elevado valor.

Si en esta reacción 2) :



se indican con *a*, *b*, *c*, *d* las concentraciones moleculares respectivamente de Na_2S , H_2CO_3 , NaHCO_3 y H_2S , resulta que la constante del equilibrio a cada temperatura queda expresada por :

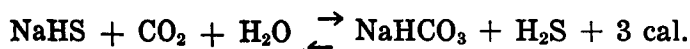
$$K = \frac{ab^2}{c^2d}$$

de la que, despejando el valor de *c* se obtiene :

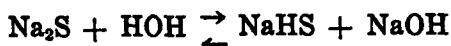
$$c = \sqrt{\frac{ab^2}{Kd}}$$

Esta última expresión indica que la proporción del bicarbonato de sodio que se puede obtener de la reacción depende mucho más de la concentración de *b*, o sea de CO_2 , que de la disminución de *d*, o sea, de la eliminación de H_2S .

Es necesario considerar que la reacción 2) se desarrolla efectivamente según las dos etapas sucesivas :



y que el sulfuro de sodio en solución se encuentra notablemente hidrolizado según la reacción :



Además el hidrato de sodio que se produce con la hidrólisis, se transforma por acción del anhídrido carbónico en bicarbonato :



Entonces los resultados prácticos que se pueden obtener de la reacción 2) dependen en realidad de un complejo conjunto de reacciones de equilibrio, y también de las proporciones de CO_2 y de H_2S que existen en las soluciones de sulfuro de sodio. O sea, de un complejo notable de factores variables : de aquí la necesidad de determinar experimentalmente en cuáles condiciones de concentración de Na_2S en las soluciones, de tiempo de duración de la acción de CO_2 solo o en mezcla con el aire, y de temperatura se obtiene el mejor rendimiento en bicarbonato de sodio.

Realizando estas determinaciones experimentales se llega a conocer también cuál es la proporción de hidrógeno sulfurado proveniente de la reacción 2) que se obtiene.

En la realización de las experiencias se ha tenido presente que la solubilidad del *sulfuro de sodio* en el agua a las varias temperaturas es la siguiente :

Temperatura (centígrada)	Solubilidad (gr. en 100 gr.)	Temperatura (centígrada)	Solubilidad (gr. en 100 gr.)
0°	8,8	28°	17,7
10°	13,4	32°	19,1
15°	14,3	37°	20,9
18°	15,3	45°	24,2
22°	16,2	90°	36,4

Además que, debido a la facilidad con que las soluciones de sulfuro de sodio se alteran al aire (produciendo especialmente tiosulfato de sodio), se han empleado siempre soluciones de sulfuro recién preparadas.

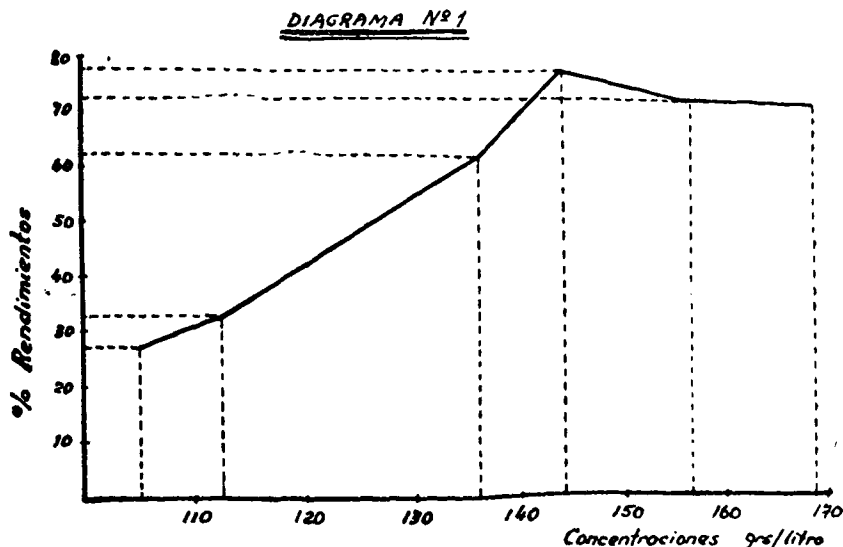
El volumen de las soluciones de sulfuro de sodio de distintas concentraciones empleadas en las experiencias fué siempre de 200 cm³; y el valor de esa concentración se determinó cada vez con el análisis químico, antes y después de someterlas al tratamiento con anhídrido carbónico.

La temperatura inicial de esas soluciones fué siempre la misma de 18-20°C y muy pequeña la presión del anhídrido carbónico.

Los resultados obtenidos en las varias series de experiencias están representados en los diagramas anexos, en que los rendimientos indicados se han calculado sobre la base de las proporciones efectivas de bicarbonato de sodio precipitadas de las soluciones de sulfuro y separada por filtración, o sea *no teniendo en cuenta la pequeña proporción de bicarbonato de sodio pasados en solución.*

La solubilidad de NaHCO₃ en el agua a las distintas temperaturas, expresada en gramos en 100 gr. de agua, es la siguiente:

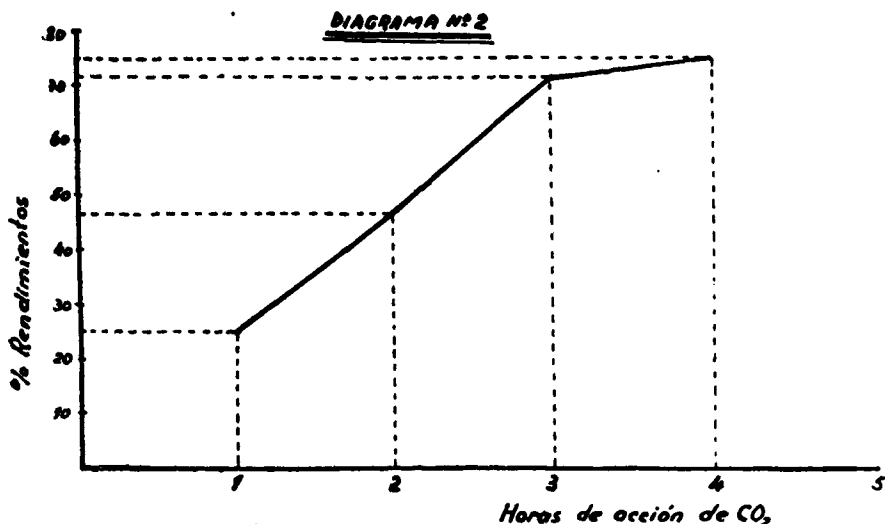
<u>Temperatura</u>	<u>Solubilidad</u>
15°C	8,8 gr.
30°C	11,3 gr.
45°C	13,8 gr.



El diagrama 1 indica como varía el rendimiento en bicarbonato de sodio de la reacción 2) en por ciento con respecto al que se obtiene empleando soluciones de sulfuro de sodio que tienen la concentración desde 110 gr. hasta 170 gr. por litro, haciendo burbujear el anhídrido carbónico en las soluciones durante 3-4 horas.

El rendimiento máximo se obtiene con concentraciones superiores a 145 gr. por litro.

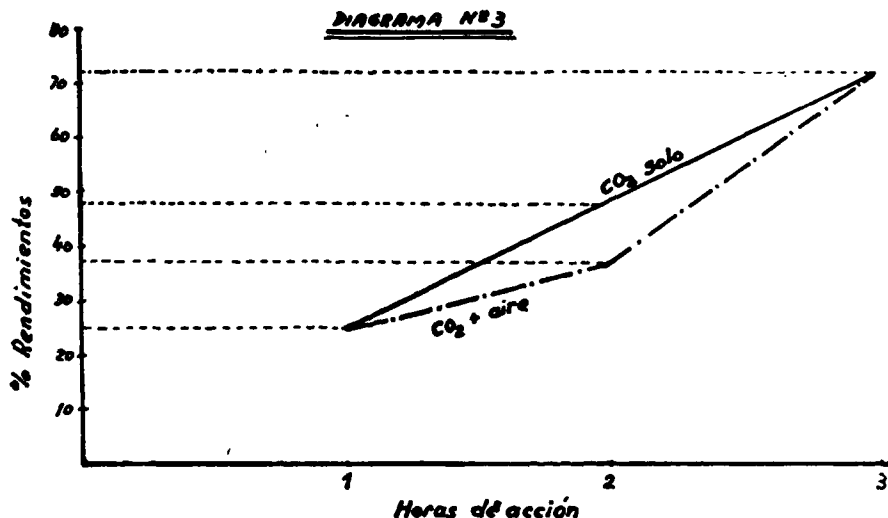
El diagrama 2 evidencia la variación del rendimiento en función de las horas de duración de la acción del anhídrido carbónico, mante-



niendo constante la concentración de la solución de sulfuro de sodio en 160-170 gr. por litro.

El rendimiento máximo se obtiene después de 3 horas.

El diagrama 3 muestra la diferencia de variación del rendimiento empleando el anhídrido carbónico solo y en mezcla con el aire, en función de la duración de la acción del gas solo o de su mezcla con un 1/3 de aire.



El rendimiento que se obtiene después de 3 horas es el mismo en los dos casos.

En conclusión, de todos los datos experimentales obtenidos se desprende:

1º—Que el *rendimiento en bicarbonato de sodio* que se obtiene, crece con el aumento de la concentración de las soluciones de sulfuro de sodio, llegando a ser del valor de un 70% (que queda constante) con la concentración de 160-170 gr/l. (diagrama 1).

2º—Que *dicho rendimiento*, para las soluciones de sulfuro de sodio de concentración 160-170 grs. por litro, aumenta con la duración de la acción del anhídrido carbónico, y alcanza el valor del 70% después de tres horas (diagrama 2).

3º—Que *a los mismos resultados* se llega si en lugar de emplear el anhídrido carbónico solo, se emplea diluido con aire (en la proporción de 1|3 de aire) (diagrama 3).

Realización industrial del procedimiento

Las materias primas para la realización del procedimiento son: el sulfato de sodio; el coquecillo residuo de las fábricas de coque metalúrgico; la caliza. Los principales aparatos son los siguientes:

- Un horno rotatorio corto para la reducción del sulfato de sodio.
- Una cuba para la disolución del sulfuro de sodio.
- Un filtro prensa para la separación del insoluble.
- Un horno para la calcinación de la caliza con dispositivo para la recuperación del anhídrido carbónico.
- Una batería de tres cubas para la carbonatación de la solución de sulfuro de sodio.
- Un filtro prensa para la separación del bicarbonato de sodio.
- Un gasómetro para recoger el hidrógeno sulfurado.
- Un horno para la tostación del bicarbonato de sodio.
- Un quemador u horno para la combustión del hidrógeno sulfurado.
- Un equipo de catálisis para la transformación del anhídrido sulfuroso a sulfúrico y a ácido sulfúrico.

Todos estos aparatos son de empleo corriente en las operaciones de química industrial.

Las cubas para la carbonatación de la solución de sulfuro de sodio serán cilíndricas, con la parte inferior a tronco de cono. Deberán tener en el interior un serpentín a circulación de agua fría para la refrigeración de la solución durante la reacción con el anhídrido carbónico, que es exotérmica.

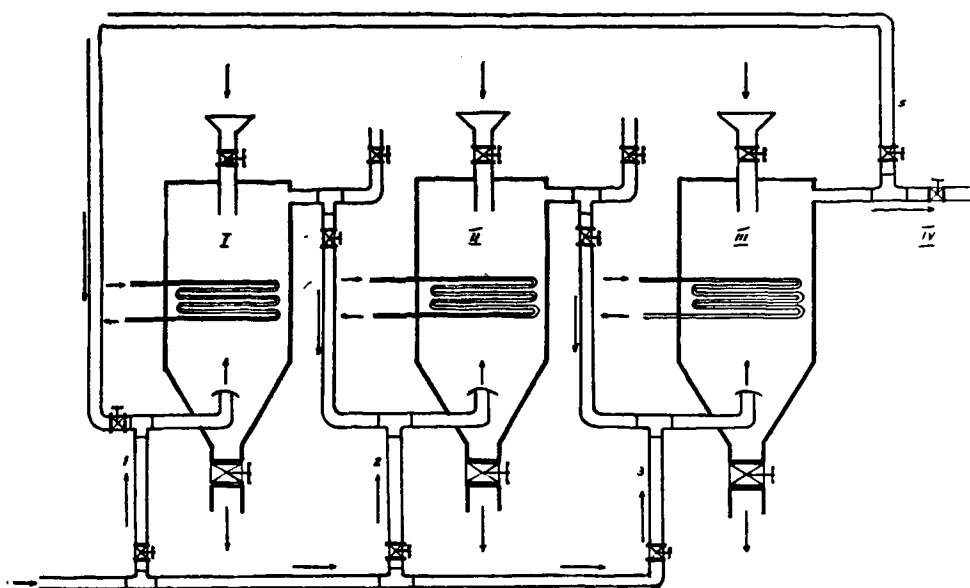
La disposición de esas cubas y de los tubos de circulación de los gases puede ser la que se observa en la figura esquemática anexa.

La solución se introduce en cada cuba por la parte superior, y el gas anhídrido carbónico se hace llegar por el tubo 1 en la cuba I. El gas anhídrido carbónico residuo que no ha reaccionado, juntamente con el hidrógeno sulfurado que se ha producido, pasan después por la cuba II y III, y al final la mezcla de los dos gases, que contiene todavía pequeña proporción de CO_2 , sale por el tubo IV.

El tubo 5 sirve para el caso en que sea necesario hacer pasar nuevamente por el tubo 1 el gas que debería salir por el tubo IV.

Los datos fundamentales que se pueden calcular previamente para la realización práctica del procedimiento, son los siguientes:

En la reducción del sulfato de sodio en el horno rotatorio calentado con petróleo como combustible, la temperatura debe alcanzar los 850°C aproximadamente. Se empleará como ya indicado el coquecillo como reductor. La cantidad de éste a emplearse deberá contener el 50% de carbono en más de la cantidad estequiométrica que se deduce de la ecuación:



Efectuando los cálculos, considerando que el cokecillo contenga el 85% de carbono fijo, resulta que las mezclas por cargar en el horno deben estar formadas por:

sulfato de sodio Kg. 100
cokecillo Kg. 30

aproximadamente.

La cantidad de petróleo combustible necesaria para el calentamiento de las mezclas en el horno a la temperatura de 850°C se puede calcular admitiendo que el rendimiento térmico del horno sea el 30-35%; que el poder calorífico del petróleo sea de 11.000 calorías por Kg., y teniendo en cuenta la cantidad de calor absorbida por la reacción arriba indicada que se desarrolla. Resulta sobre estas bases que la cantidad de petróleo es de 15 kg. aproximadamente.

La cantidad de sulfuro de sodio que se produce, admitiendo un rendimiento práctico de 80-85% de la reacción de reducción, es de Kg. 45.

La cantidad de bicarbonato de sodio que se obtiene de los 45 Kg. de sulfuro con la reacción:



considerando un rendimiento mínimo del 65% de esta reacción, resulta de Kg. 63; y la cantidad de hidrógeno sulfurado que se produce contemporáneamente, resulta de Kg. 12,5. Pero una pequeña parte de esta cantidad se pierde y se puede admitir que la cantidad aprovechable quede de Kg. 11,5-12, lo que corresponde, expresando esta cantidad en azufre, a Kg. 11 = de azufre.

Con la tostación de Kg. 63 de bicarbonato de sodio para obtener el carbonato según la reacción:



se obtienen aproximadamente Kg. 40 = de carbonato de sodio.

Comparaciones y Conclusiones

De los datos hasta aquí indicados resulta que para obtener 100 Kg. de carbonato de sodio con el procedimiento descrito se pueden considerar necesarias las siguientes cantidades de:

Sulfato de sodio	Kg. 250
Cokecillo	" 77
Petróleo	" 37,5

La cantidad de caliza a emplearse para obtener el anhídrido carbónico necesario se puede considerar que sea igual a la cantidad que se necesita con el procedimiento Solvay, o sea Kg. 150-160 que en el procedimiento descrito dejan un residuo de cal de Kg. 75, aprovechable.

Se pueden considerar iguales también: la cantidad de coque necesario para la calcinación de la caliza; y la cantidad de hulla necesaria para la tostación del bicarbonato de sodio. Pero para fabricar el carbonato de sodio con el procedimiento Solvay se necesita también el sulfato de amonio para proporcionar el amoníaco necesario, del que se va a tener una pérdida de Kg. 0,5-1 referida a la producción de 100 Kg. de carbonato de sodio.

Además en el procedimiento Solvay se debe hacer la recuperación del amoníaco de la solución residua de cloruro de amonio, que se efectúa con una de destilación, calentando con vapor: éste se necesita en la cantidad de 170-180 Kg. referida a la producción de 100 Kg. de carbonato de sodio.

La cantidad de sal marina necesaria en el procedimiento de Solvay para obtener 100 Kg. de carbonato de sodio, es de 180-200 Kg.

Para fabricar 100 Kg. de carbonato de sodio con el procedimiento descrito empleando el sulfato de sodio, se necesitan 250 Kg. de esta sal.

Los cálculos económicos que se pueden hacer sobre la base del conjunto de estos datos permiten de concluir que el procedimiento descrito es realizable con notable conveniencia económica.

Además presenta las siguientes ventajas:

1º—Permite el aprovechamiento de todos los elementos que se encuentran en las materias primas empleadas para realizarlo, mientras esto no ocurre ni con el procedimiento Le Blanc ni con el procedimiento Solvay.

2º—Su realización industrial es independiente de la magnitud de la producción de la planta.

3º—En comparación con el procedimiento Le Blanc evita el trabajo de grandes masas de materiales en el horno de reducción; las costosas operaciones: de lixiviación del producto que se obtiene en el horno; de concentración en los evaporadores de la solución obtenida en la lixiviación, etc., el gran consumo de combustible necesario, los inconvenientes derivados del amontonamiento de los residuos de las fabricaciones; y es mucho más económico.

4º—En comparación con el procedimiento Solvay, se realiza con operaciones más sencillas y menos costosas, y evita el empleo del amoníaco, que en Chile no se fabrica y se debería importar.

Debe considerarse por fin que el sulfuro de sodio que se obtiene en la primera etapa del indicado ciclo de operaciones que se deben efectuar para llegar al carbonato de sodio, es un producto comerciable debido a su empleo en varias industrias, y especialmente en la de la curtiembre.

Dr. Prof. Argeo Angiolani

Santiago, julio de 1959.