

# **PURIFICACION DE LA SODA CAUSTICA FUNDIDA Y REACCIONES QUE SE EFECTUAN EN EL PROCESO**

**Por NEIL GILCHRIST L. y JULIO C. GAITAN M.**

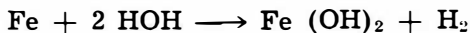
En la fabricación de la soda cáustica sólida la concentración final se efectúa en crisoles de fundición calentados a fuego directo. La solución de soda se alimenta con una concentración de 50% y el producto final obtenido es soda cáustica anhidra fundida.

Durante la concentración la soda cáustica se contamina fuertemente con el hierro del crisol o hierro y manganeso si la fundición contiene también este metal, por lo que es necesario purificarla.

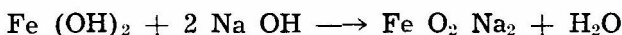
El estudio del procedimiento más apropiado para esta purificación y el conocimiento de las reacciones que durante la purificación ocurren, es el objeto del presente trabajo.

## **Concentración**

Al concentrarse la solución de soda cáustica del 50% algo del hierro y manganeso del crisol entran, debido a la corrosión, a la solución de cáustica, y la solución toma primero un color verde debido a la formación de ferrito de sodio. Se forma hidróxido ferroso:



que se solubiliza transformándose en ferrito:



La corrosión en esta primera etapa de la concentración es particularmente intensa.

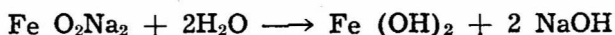
En el lote tomado para el estudio tenemos, por ejemplo, que al subir el punto de ebullición a 170°C y la concentración de la soda cáustica a 73.6% la cantidad de hierro incorporada a la solución es de 0,102% de Fe.

### Purificación de la Soda Cáustica Fundida

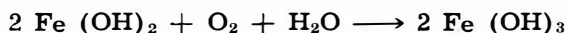
La comprobación de que se trata de una forma ferrosa soluble, la tenemos:

1º) En el color verde de la solución.

2º) Al diluir con agua la solución verde, se produce un ennegrecimiento con precipitación por hidrólisis, de hidróxido ferroso:



que después de pocos minutos, pasa a férrico (pardo) por oxidación con el oxígeno disuelto en el agua:



3º) La solución verde de soda cáustica al ser acidificada con ácido sulfúrico, tiene poder reductor sobre el permanganato.

4º) Al agregar rápidamente un oxidante, como nitrato de sodio, el color se cambia de verde a rosado con formación de hierro férrico soluble (ferrato de sodio derivado del hidróxido férrico):



En este ensayo la cantidad original de hierro soluble era de 0.10% y luego de la oxidación, fue de 0,09%.

A medida que avanza la concentración se nota un cambio en el color. Al llegar la temperatura a 200°C la concentración de soda cáustica es de 77,5% y el color verde varía algo, a verde parduzco. Simultáneamente con este cambio, hay formación de un barro rojizo que hemos identificado como  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (óxido magnético de hierro) y cuya formación explicamos por el aumento, con la mayor temperatura, de la oxidación por medio del oxígeno del aire. Parte del hierro que está en forma de ferrito, sufre oxidación a ferrato:



Las dos formas del hierro no pueden coexistir y reaccionan formando  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  insoluble:



Al aumentar la concentración el hierro soluble disminuye apreciablemente por precipitación. La muestra que originalmente tenía un 0.10% de Fe y 70% de NaOH, al concentrar a 88% de NaOH (temperatura de ebullición 250°C) queda con 0.036% de Fe.

La comprobación de que el lodo formado está constituido especialmente por  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , se ha hecho por sus propiedades magnéticas.

1º) El polvo seco se adhiere y sigue al imán.

2º) Suspendiéndolo en agua, en un tubo de ensayo, al acercar un imán a la pared de vidrio, se pegan en este lado las partículas; al retirar el imán siguen descendiendo.

Además de hierro el lodo contiene algo de  $\text{SiO}_2$  (7,8%) en forma de silicato insoluble. Esta sílice tiene su origen en la cal de la caustificación. En la solución de soda caústica al 50%, está soluble.

A medida que aumentan la concentración de NaOH y la temperatura, el color se vuelve pardo, hay mayor formación de lodos y apreciable disminución de Fe soluble:

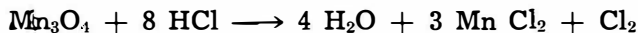
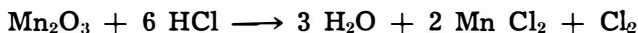
a 300 °C	es de	0.029	%	Fe
a 350 °C	es de	0.022	%	Fe
a 400 °C	es de	0.019	%	Fe
a 450 °C	es de	0.019	%	Fe
a 480 °C	es de	0.016	%	Fe

En estas condiciones, prácticamente se tiene soda cáustica fundida con solo vestigios de agua. Al tomarse una muestra del lote, se ve ligeramente verdosa; al enfriar, aparece una turbidez amarilla que contrasta con el color verde del líquido al moverse las partículas en un claro movimiento browniano. El sólido que se separa, parece ser FeO.



La soda cáustica obtenida en este punto, presenta al solidificar, un color amarillento.

El manganeso por su parte, sube a un máximo a 250°C (0,0017% de Mn) para disminuir a medida que aumentan la temperatura y la concentración de soda, por precipitación de los óxidos  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  y  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  debido a la oxidación parcial del Mn (OH)<sub>2</sub>. La presencia de estos óxidos en el lodo, se ha mostrado por su reacción sobre el ácido clorhídrico desprendiendo cloro.



Existe también la posibilidad de formación de compuestos entre Mn y Fe; manganitos de hierro por ejemplo, que también son magnéticos.

Con un calentamiento largo, se podría oxidar totalmente el hierro soluble restante. Para ganar tiempo, se emplean oxidantes.

### Purificación

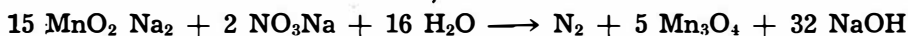
Para la purificación de la soda, se han usado varias substan-

### Purificación de la Soda Cáustica Fundida

cias, siendo las más empleadas el nitrato de sodio, el azufre y el sulfuro de sodio. Algunos métodos usan sólo el azufre y otros, una oxidación previa con nitrato seguida de una reducción con el azufre. El empleo de oxidantes es ciertamente el más razonable ya que, como se ha visto, es la forma de eliminar el Fe y Mn que se encuentran en forma soluble con valencia 2. Este método es el que mejores resultados ha dado, por lo tanto a él nos concretamos.

#### Oxidación

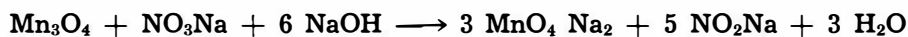
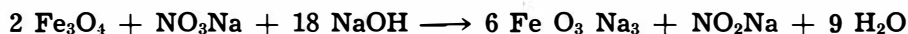
Se efectúa entre 460 y 480°C. Al agregar poco a poco, un oxidante como el nitrato de sodio, las formas reducidas de hierro y manganeso se oxidan parcialmente.



La reacción es relativamente lenta y el gas demora varios minutos en desprenderse.

Los óxidos formados,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , se precipitan formando el barro de color pardo rojizo.

Si el oxidante se agrega en exceso, parte del hierro y manganeso se oxidan aún más, formando ferrato y manganato de sodio:



con lo que, la masa fundida toma color verde debido al manganato. En este punto, los barros tienen una buena decantación y la cáustica fundida no se enturbia al enfriarse.

La cantidad de Fe y Mn que queda soluble, es de:

$$\text{Fe} = 0.011 \%$$

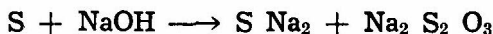
$$\text{Mn} = 0.0009 \%$$

#### Reducción

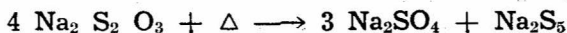
El exceso de oxidantes se elimina por reducción, lo mismo que las formas oxidadas restantes de Fe y Mn.

El empleo del azufre, ha sido general en esta etapa de la purificación. Se agrega cuando los barros han decantado y la temperatura ha bajado a 460°C. A esta temperatura el azufre se inflama espontáneamente, de manera que las reacciones posibles son:

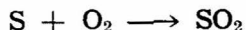
a) Por disolución:



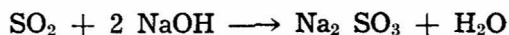
El tiosulfato a su vez, se descompone con el calor:



b) Por combustión:



El  $\text{SO}_2$  reacciona en parte con la soda fundida:



incorporándose como sulfito de sodio, a través del cual se efectúa la principal acción reductora por lo cual formularemos las ecuaciones con esta substancia.

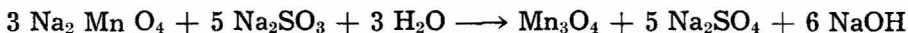
Al agregar el azufre en pequeñas porciones, se efectúan sucesivamente varias reacciones.

La primera es la eliminación del exceso de nitrato:



hasta quedar en forma de nitrito de sodio.

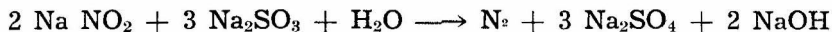
A continuación el reductor actúa sobre el manganato decolorando el color verde de la soda cáustica:



y reduciendo el ferrato:



Por último la acción reductora se manifiesta sobre el nitrito formado en la reducción del exceso de nitrato:



Se produce aquí un desprendimiento gaseoso poco intenso, que dura varios minutos.

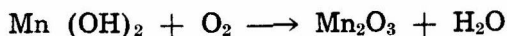
Ajustando la cantidad de reductor, se obtiene una soda cáustica muy pura con cantidades de hierro y manganeso de:

Fe	0.0004	%
Mn	0.0007	%

Si el reductor se agrega en exceso grande y de una vez, se logra una reducción más extrema llegando el hierro a  $\text{FeO}$  y el manganeso a  $\text{MnO}$ , la soda cáustica obtenida, produce al ser disuelta en

### *Purificación de la Soda Cáustica Fundida*

agua, soluciones que con el tiempo pardean debido a la oxidación del  $Mn(OH)_2$  por el oxígeno disuelto en el agua, hasta manganito que precipita.



### **Conclusiones**

1) Por corrosión, durante la concentración de la solución de soda cáustica, el hierro se incorpora en forma ferrosa, como ferrito de sodio.

2) Por oxidación parcial, con el aire va precipitando como  $Fe_3O_4$  (óxido — ferroso — férrico magnético).

3) Al llegar a la temperatura máxima, aún queda hierro ferroso soluble en cantidad apreciable.

4) Este hierro se puede eliminar por medio de un calentamiento largo.

5) Con oxidantes se puede acelerar el proceso.

6) El empleo de reductores, sin oxidación previa con sustancias químicas, es apropiado únicamente en el caso de que todo el hierro haya sido oxidado y precipitado por la acción del oxígeno del aire y parte sufra, junto con el manganeso, una mayor oxidación, quedando como ferrato y manganato respectivamente.