

3. METODOLOGÍA

3. METODOLOGÍA

3.1. SELECCIÓN Y TOMA DE MUESTRAS

Tal y como se ha explicado anteriormente se seleccionaron las 19 cenizas volantes que figuran en la Tabla 3.1 y en la Figura 3.1 con el fin de cubrir diferentes tipos de cenizas existentes en cuanto a composición química y mineralógica. De cada una de ellas se tomaron muestras de aproximadamente 50 Kg directamente de los precipitadores electrostáticos. En la central de Tasajero la muestra fue tomada de la balsa de decantación. La muestra de As Pontes está formada por una mezcla de ceniza volante y escoria. Las muestras se almacenaron bajo condiciones secas para prevenir la alteración de los constituyentes originales. Dos kilogramos de cada muestra fueron almacenados en una atmósfera de argón para prevenir la alteración natural de la matriz de vidrio.

Tabla 3.1. Cenizas volantes seleccionadas en este estudio: central térmica (C.T.), tecnología de combustión (T.C.); carbón pulverizado (PCC), lecho fluidizado (FBC), capacidad de generación (C.G.), compañía eléctrica (C.E.) y la ubicación. Producto comercial (Prod. Com).

Número	C.T.	T.C.	C.G. (MW)	C.E.	Ubicación
1	Escatrón	FBC	80	ENDESA	NE España
2	Teruel	PCC	1050	ENDESA	NE España
3	Escucha	PCC	160	FECSA	NE España
4	La Robla	PCC	625	UNION FENOSA	N España
5	Compostilla	PCC	1312	ENDESA	N España
6	Meirama	PCC	550	UNION FENOSA	N España
7	Narcea	PCC	569	UNION FENOSA	N España
8	As Pontes	PCC	1400	ENDESA	NO España
9	Cercs	PCC	160	FECSA	E España
10	Puertollano	PCC	220	ENECO	Centro España
11	Espiel	PCC	938	ENECO	S España
12	Los Barrios	PCC	550	SE	S España
13	Soto de Ribera	PCC	672	IBERDROLA	N España
14	Dou He	PCC	1500	Tang Shan Elect. Co.	China
15	SA1	PCC	Prod. Com.	PLASTFILL1	Sudáfrica
16	SA2	PCC	Prod. Com.	PLASTFILL2	Sudáfrica
17	SA3	PCC	Prod. Com.	PLASTFILL3	Sudáfrica
18	Paipa	PCC	160	ELECTRIF. BOY.	Colombia
19	Tasajero	PCC	150	CENS	Colombia

Del total de muestras, 13 corresponden a centrales térmicas del Estado Español (Figura 3.1), 1 a China, 3 a Sudáfrica y 2 a Colombia. La ceniza

3. Metodología

volante de Dou He (China) fue incluida en este estudio debido a su particular composición química y mineralógica con bajo contenido en impurezas como Fe, Ca, S y Mg, y formada mayoritariamente por mullita y/o cuarzo y vidrio. Las cenizas volantes sudafricanas SA1, SA2 y SA3 se seleccionaron por su elevado contenido en fases aluminosilicatadas a pesar de presentar entre 5 y 8% de CaO. Las muestras de cenizas volantes colombianas Paipa y Tasajero son particularmente altas en inquemados (>13%).

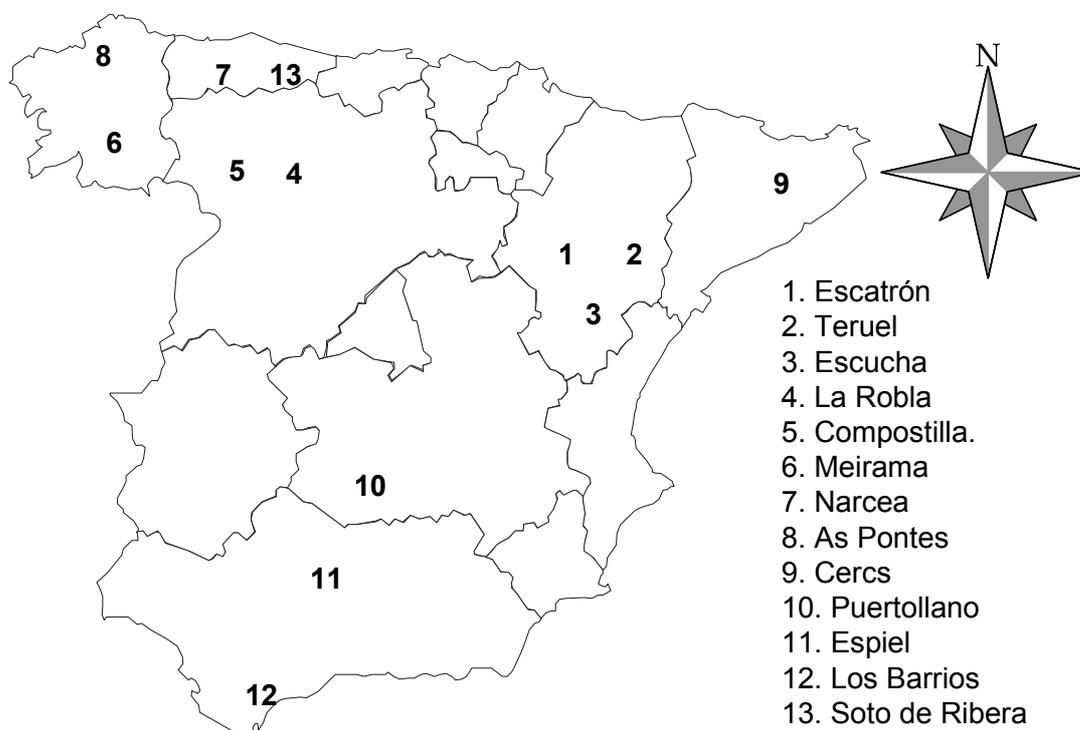


Figura 3.1. Localización de las centrales térmicas productoras de las cenizas volantes españolas seleccionadas.

3.2. CARACTERIZACIÓN FÍSICA, QUÍMICA Y MINERALÓGICA

Los ensayos de caracterización física, química y mineralógica están relacionados a continuación y se realizaron en los laboratorios del Instituto de Ciencias de la Tierra del CSIC, exceptuando los ensayos de densidad real, superficie específica BET y de determinación de elementos mayores mediante los cuales se realizaron en los laboratorios de los Servicios Científico- técnicos de la Universidad de Barcelona.

3.2.1. Humedad y pérdidas a la incineración

Los contenidos de humedad y de pérdidas a la incineración se determinaron a 105 y 1050 °C respectivamente. Para lo cual un peso de 0.5 g de muestra fue colocado en un crisol de cerámica y sometido a calentamiento. El tiempo de ensayo fue de 24 h en el caso de la humedad y de 4 h para la determinación de las pérdidas a la incineración (Bennett y Oliver 1992).

3.2.2. Densidad real y aparente

La densidad real de las cenizas volantes se ha determinado por medio de un picnómetro de helio MICROMERITICS modelo 1330, mientras que el análisis de la densidad aparente se realizó según la norma NLT-176/74 la cual describe el procedimiento que debe seguirse para la determinación de esta característica por sedimentación, empleando como medio líquido el tolueno.

3.2.3. Porosidad

A partir de los valores de densidad aparente (d_a) y de la densidad real (d_r) se puede calcular la porosidad (P) de las cenizas volantes (Ramírez de Diego, 1991) según la siguiente ecuación: $\%P=100*(1- d_a/d_r)$

3.2.4. Superficie específica BET

La superficie específica BET se determinó por medio de un equipo MICROMERITICS modelo ASAP 2000, por medio de la adsorción y desorción de nitrógeno en las muestras previamente secadas y desgasificadas a 150 °C durante 12 horas y en condiciones de vacío de 0.1 mm de Hg.

3.2.5. Distribución de tamaño de grano

El estudio de la distribución del tamaño de grano se hizo por medio del analizador de tamaños de partícula láser Malvern MASTERSIZER/E, con un rango de 0.1 a 600 μm . Las partículas son sumergidas en un baño de ultrasonidos con alcohol etílico como dispersante para evitar la disolución de las fases solubles en las cenizas volantes y favorecer la disgregación de aglomerados de partículas.

3.2.6. Análisis Morfológico

El estudio de la morfología de las partículas se llevó a cabo en la unidad de Servicios Cientificotécnicos de la UB y en el Departamento de Metalurgia de la UPC, por medio del microscopio electrónico de barrido JEOL 840 y JEOL 6400 respectivamente, los cuales incorporan un microanalizador EDX para el análisis cualitativo, utilizando el software PROG AN 10000.

3.2.7. Caracterización química

Se ha determinado el contenido de elementos mayoritarios, minoritarios y traza. Las muestras fueron digeridas en medio ácido utilizando un método de dos pasos especialmente diseñado para el análisis de elementos traza en carbón y en cenizas volantes, y que permite retener los elementos volátiles presentes (Querol et al., 1995). El patrón de referencia de ceniza volante internacional utilizada es el NBS 1633b. Éste fue también digerido para probar la fiabilidad de la analítica y de los métodos de digestión.

Se utilizan bombas de teflón PFA de 60 ml, y el primer paso consiste en la digestión de los elementos volátiles presentes en la muestra en un sistema cerrado, para lo cual 0.1 g de la muestra de ceniza volante es colocado en la bomba, se adicionan 2.5 ml de ácido nítrico (MERCK Suprapur®) y se calienta a 90 °C dentro de las bombas cerradas durante cuatro horas. Se recupera la solución y se le adiciona agua (MilliQ, 18.2 MΩ cm), la mezcla resultante es centrifugada a 3000 r.p.m. durante 15 minutos. Esta última etapa de recuperación, lavado y centrifugado se realiza tres veces. Las soluciones obtenidas son recuperadas en un matraz aforado.

El segundo paso es la digestión de los elementos no volátiles para lo cual el residuo obtenido del centrifugado en el paso anterior, es colocado en la misma bomba de teflón PFA adicionando 7 ml de ácido fluorhídrico Suprapur y 2.5 ml de ácido nítrico. La solución se calienta a 90 °C en la bomba cerrada durante 4 horas. Luego se añaden 2.5 ml ácido perclórico Suprapur y se coloca la bomba sobre una placa calefactora a 250 °C para secar la muestra y evaporar los ácidos. Una vez seca la muestra se adicionan 2.5 ml de ácido nítrico Suprapur y se transfiere al matraz (conjuntamente con las soluciones obtenidas en el primer paso) llevándola a un volumen de 100 ml utilizando agua de grado MilliQ. La solución final tiene una concentración del 5 % de ácido nítrico.

Las concentraciones de elementos traza en las soluciones fueron determinadas por espectrometría de masas con fuente de plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) utilizando un equipo cuadrupolo FISIONS INSTRUMENTS modelo VG-PLASMA QUAD PQ2. Las concentraciones de elementos mayoritarios y de algunos traza fueron determinadas por espectrometría de emisión atómica con

fuelle de plasma acoplado inductivamente (ICP-AES) utilizando un equipo THERMO JARRELL modelo POLYSCAN 61E. Las condiciones analíticas utilizadas son las definidas por Querol et al., (1995) y por Tait y Ault (1992).

Dado que el sistema de digestión utilizado conlleva a la volatilización del silicio, este fue determinado directamente de la muestra sólida por fluorescencia de rayos X (FRX) utilizando un aparato METOREX modelo X MET 920 con fuentes radiactivas encapsuladas. Este aparato dispone de tres fuentes; una de Fe-55 con 740 MBq para elementos ligeros y dos fuentes una de Cd-109 (740 MBq) y otra de Am-241 (1110 MBq) para elementos pesados.

Los contenidos de nitrógeno y carbono se determinaron mediante un analizador elemental C.E. Instruments, modelo EA2100, utilizando V₂O₅ como aditivo oxidante.

3.2.8. Caracterización mineralógica

La caracterización mineralógica de las cenizas volantes se realizó por análisis de difracción de rayos-X usando un difractómetro de polvo SIEMENS D500 con un monocromador de grafito, un detector NaI(Tl) y radiación Cu K α . El método utilizado para la cuantificación de las fases presentes es el de la relación de intensidades (Reference Intensity Method, R.I.M. basado en los resultados de Chung, 1974 y 1975). Este método incluye parte del método del patrón interno formulado por Alexander y Klug (1964). El patrón interno utilizado es fluoruro cálcico y se prepararon mezclas de fluorita/ceniza en proporción de 1/4 en peso.

3.3. TRATAMIENTOS PREVIOS A LA SÍNTESIS

Los procesos utilizados en la descontaminación de las cenizas volantes se restringieron a aquellos que puedan ser utilizados industrialmente. Se desarrollaron dos tipos principales de ensayos. El primero puede ser considerado como un ensayo de lixiviación utilizando reactores cerrados y abiertos. El segundo tipo de ensayo es la extracción magnética de óxidos de hierro.

Estos tratamientos se podrían utilizar en el caso de que una ceniza volante tuviese limitada las aplicaciones de aplicación por el contenido de impurezas. No obstante los ensayos de síntesis en este trabajo se han realizado tomando como material de partida las cenizas volantes originales.

3.3.1. Ensayos de lixiviación

Por medio de este ensayo de descontaminación se busca la disolución de sales, óxidos mayoritarios y elementos traza solubles. Se ha utilizado agua como solvente con una relación de agua/ceniza volante relativamente baja. El uso de otro tipo de solvente podría encarecer el proceso y por consiguiente su aplicabilidad en la industria.

Se han desarrollado tres tipos de pruebas de lixiviación, dos en reactores cerrados (temperatura ambiente y a 95 °C) y una en un sistema de lixiviación abierto.

3.3.1.1. Sistema de lixiviación cerrada a temperatura ambiente

Las cenizas volantes se mezclaron individualmente con agua (MilliQ, 18.2 MΩ cm) a temperatura ambiente con una relación de agua /ceniza volante de 50 (100 ml/2 g). Las mezclas fueron agitadas continuamente durante 24 horas y se midió el pH por medio de un medidor HANNA INSTRUMENTS modelo HI 9321 y la conductividad por medio de un medidor de conductividad HANNA INSTRUMENTS DIST a diferentes intervalos de tiempo hasta la estabilización. La alta relación de agua/ceniza (50) fue seleccionada, debido a la baja sobresaturación de Ca(OH)_2 (1.7 g l^{-1}), una de las principales impurezas de las cenizas volantes a extraer. Después de las 24 horas de agitación las muestras fueron filtradas, secadas y analizadas por DRX para comparar los cambios mineralógicos sufridos por las cenizas volantes originales.

La concentración de elementos mayoritarios, minoritarios y traza fue determinada por medio de ICP-MS e ICP-AES, siguiendo los pasos explicados en la caracterización química.

3.3.1.2. Sistema de lixiviación abierta

Este método está basado en un flujo de agua ascendente el cual atraviesa una columna que contiene la muestra de ceniza volante (Figura 3.2). El flujo del agua es de 50 ml h^{-1} el cual es regulado por medio de una bomba peristáltica. Se preparó una columna de ceniza volante con dos gramos de muestra. Los lixiviados fueron recogidos en probetas y se realizaron tanto análisis químicos como mediciones de conductividad y pH cada 10 ml. Los experimentos se realizaron durante 24 horas hasta alcanzar unas ratios de líquido sólido de hasta 1430 ml/2 g. Estos altos ratios de solución/ceniza se han aplicado con el fin de investigar el proceso de disolución y precipitación que puedan afectar a

la extracción y no con fines de aplicación del método.

Los experimentos iniciales de pH y conductividad se realizaron en 7 de las 19 cenizas volantes en estudio. Narcea, La Robla Teruel, Los Barrios Compostilla, Puertollano y Paipa, presentaron unas condiciones de lixiviación dominada por la presencia de cal o sulfato cálcico. Basándose en los resultados obtenidos en la lixiviación cerrada se seleccionaron para la realización de los análisis químicos las cenizas volantes de Compostilla y Puertollano como representativas del grupo de lixiviación dominado por la anhidrita y las cenizas volantes de Teruel y Los Barrios como representativas del grupo de lixiviación dominado por la cal.

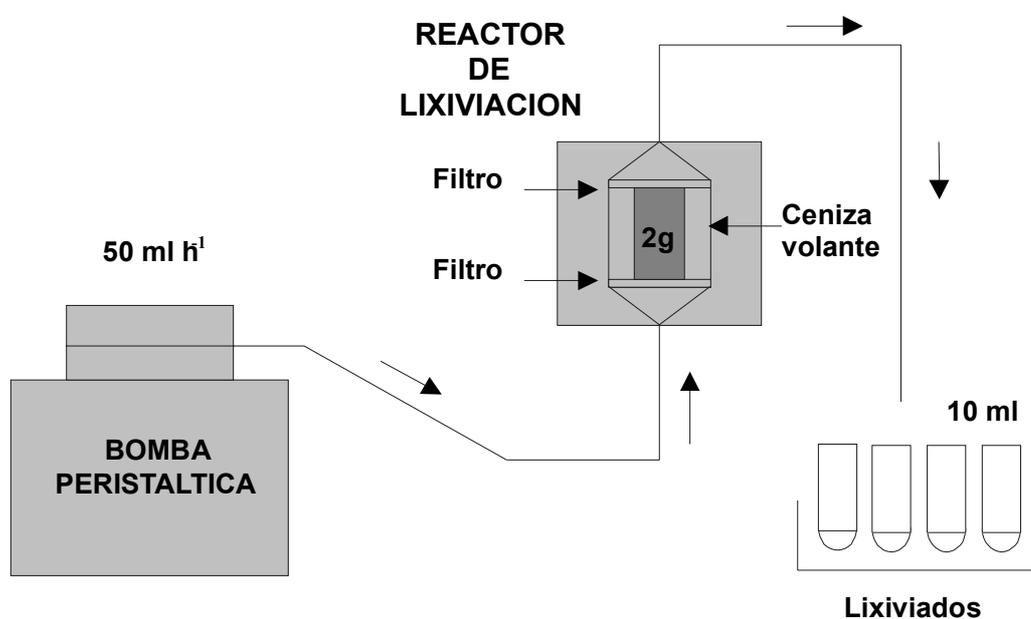


Figura 3.2. Esquema del sistema de lixiviación abierta, desarrollado para los ensayos de descontaminación de las cenizas volantes.

3.3.1.3. Sistema de lixiviación cerrada con calentamiento (95 °C).

El sistema de lixiviación cerrada con calentamiento se realizó con el fin de conocer la influencia de la temperatura en la solubilidad de las principales impurezas presentes en las cenizas volantes. Para la realización de este experimento las cenizas volantes fueron mezcladas con agua (MilliQ, 18.2 MΩ cm) con una relación de agua /ceniza volante de 50 (100 ml/2 g). Posteriormente se siguió el mismo proceso de la lixiviación cerrada a temperatura ambiente, pero en este caso la lixiviación se produjo dentro de una

estufa a 95 °C. El pH y la conductividad solamente fueron determinados al final de cada experimento.

3.3.2. Extracción magnética de óxidos de hierro

Para este ensayo se seleccionó la ceniza volante de Teruel debido a que presenta el contenido más alto en óxidos de hierro en comparación con las demás cenizas volantes en estudio. Las fracciones magnéticas y no magnéticas se obtuvieron mediante la utilización de un separador magnético combinado con un baño de ultrasonidos con acetona para evitar la disolución de los sulfatos y de otros elementos solubles. Los subproductos resultantes fueron analizados según el método descrito en el apartado de caracterización química.

3.4. SÍNTESIS DE ZEOLITAS

Con los datos obtenidos en la caracterización física, química y mineralógica de las cenizas volantes se empezaron a realizar los experimentos de síntesis de zeolitas con el fin de estudiar la forma en que estas características condicionan el proceso de zeolitización y su influencia en la obtención de los diferentes tipos de zeolitas. En los experimentos de síntesis se utilizaron las cenizas volantes originales sin ningún tipo de tratamiento previo.

De acuerdo con la bibliografía consultada los mejores rendimientos de síntesis de zeolitas se obtienen por activación hidrotermal de las cenizas volantes en medio alcalino. Además, parece aceptarse que las soluciones activantes que conllevan a una mayor eficiencia de síntesis son el NaOH y KOH. En este capítulo también se estudia la influencia de la temperatura, tiempo de activación, relación solución activante/ceniza volante y concentración de los agentes activantes en el proceso de zeolitización. Además, mediante la modificación de estos parámetros se pretende la obtención de diferentes tipos de zeolitas para una misma ceniza volante.

Los experimentos de síntesis se realizaron de una forma escalonada hasta llegar a la realización de un ensayo a escala piloto, buscando una posible aplicación a nivel industrial del proceso.

Los primeros ensayos de zeolitización se realizaron en el laboratorio a escala de gramos y una vez obtenidos las matrices de datos y las mejores condiciones de los procesos de síntesis para diferentes tipos de zeolitas se pasó a la realización de los ensayos de laboratorio a escala de kilogramos, para lo cual fueron seleccionadas las cenizas volantes de Teruel y Narcea. La primera fue

escogida por presentar un rendimiento de síntesis intermedio y la segunda por su alto rendimiento (debido al alto y bajo contenido en vidrio, respectivamente). En estos ensayos los experimentos fueron dirigidos principalmente a la obtención de la zeolita NaP1 la cual presenta gran interés debido a su alta capacidad de intercambio iónico.

Se realizaron una serie de experimentos de laboratorio adicionales mediante el uso del microondas en el laboratorio a escala de gramos para intentar disminuir el tiempo de síntesis.

Finalmente, las pruebas a escala piloto se han realizado bajo las condiciones de síntesis que presentaron mejor rendimiento durante los ensayos de laboratorio a escala de kilogramos y con la ceniza volante de Teruel.

3.4.1. Síntesis a escala de laboratorio

3.4.1.1. Síntesis convencional a escala de gramos

En el estudio realizado se han ido modificando sucesivamente diferentes factores. Temperatura (150 y 200 °C), tiempo de conversión (3-48 h), concentración de la solución activante (0.5, 1, 2, 3 y 5 M), tipo de activante (NaOH y KOH) y relación activante/ceniza volante (1-18 ml g⁻¹). Estos factores conjuntamente con los resultados obtenidos de la caracterización de las cenizas se estudiaron para ver la forma en que afectan al proceso de síntesis y su influencia en la obtención de una u otra zeolita.

Los experimentos se realizaron en un sistema cerrado utilizando bombas de digestión Parr modelos 4744 y 4748 (Figura 3.3) con capacidad de 45 y 125 ml respectivamente con reactores de teflón. La presión alcanzada fue de 4.7 atm a los 150 °C y de 15.3 atm a los 200 °C. Para el calentamiento de las bombas se utilizó una estufa de laboratorio SELECTA, con controlador de temperatura.

Los primeros experimentos a escala de laboratorio se realizaron utilizando una relación activante/ceniza volante de 18 ml g⁻¹ con la que se han conseguido altas eficiencias de conversión en estudios realizados anteriormente (Querol et al., 1995).

Con los datos resultantes de estos ensayos se dedujeron las mejores condiciones de síntesis para los diferentes tipos de zeolitas obtenidas y las cenizas volantes que pueden ser utilizadas para la producción de cada una de ellas.



Figura 3.3. Bomba Parr 4748, de 125 ml de capacidad utilizada en los experimentos a escala de laboratorio de síntesis de zeolitas.

Una vez realizado el estudio anterior se procedió a ensayar condiciones que tuviesen mayor aplicabilidad a nivel industrial por lo que se redujo el tiempo de conversión (entre 3 y 24 horas) y la relación activante/ceniza volante (2 ml g^{-1}).

Se hicieron algunas pruebas reduciendo aún más la relación de activante/ceniza volante (hasta 1 ml g^{-1}), pero se encontraron algunas limitaciones, no en la zeolitización sino en la manejabilidad de la mezcla.

Una vez determinado el tiempo de conversión idóneo para los diferentes ensayos las muestras fueron lavadas con agua destilada grado MilliQ, filtradas y secadas a temperatura ambiente. El producto obtenido fue analizado por DRX usando un difractómetro de polvo SIEMENS D500 con un monocromador de grafito, un detector NaI(Tl) y radiación $\text{CuK}\alpha$.

Para comparar los rendimientos de síntesis de los diferentes experimentos se ha seleccionado una reflexión de DRX para cada zeolita y se ha determinado la intensidad normalizada de ésta (proporcional al contenido en zeolita en el producto final). Por tanto a mayor intensidad normalizada de cada zeolita, mayor es el rendimiento de la síntesis.

3.4.1.2. Síntesis convencional a escala de kilogramos

Para estos experimentos se seleccionaron dos cenizas volantes de acuerdo con los resultados obtenidos a escala de gramos una que hubiese presentado un rendimiento de síntesis intermedio (Teruel) y la otra con alto rendimiento de síntesis (Narcea). Los experimentos se encaminaron hacia la síntesis de la

zeolita NaP1, por ser una de las zeolitas con mayor potencial de aplicaciones en intercambio iónico y que se sintetiza con un alto rendimiento. Por lo tanto, se utilizó como solución activante NaOH y una relación solución/ceniza volante de 2 ml g^{-1} , aunque los experimentos con ésta relación a escala de laboratorio se realizaron con la ceniza volante de Narcea y Los Barrios, Teruel fue seleccionada por la facilidad en el transporte de la muestra de ceniza volante debido a la cercanía de la central y por su composición similar a la ceniza volante de Los Barrios.

Las condiciones de síntesis aplicadas en la ceniza volante de Teruel fueron concentración de activante 2 M, temperaturas de 125 y 150 °C y tiempo de activación de 16, 20 y 24 h y para la ceniza volante de Narcea, concentración de 3 M NaOH, 125 y 150 °C y tiempo de activación 9 h.

Los estudios a escala de kilogramo se realizaron en las instalaciones de la empresa CLARIANT, S.A. mediante un reactor BACHILLER de 5 litros de capacidad con agitación permanente, control de temperatura y presión (Figura 3.4).



Figura 3.4. Reactor BACHILLER de 5 litros de capacidad utilizado en los ensayos a escala de kilogramos.

3.4.1.3. Síntesis con microondas

Estos experimentos se realizaron en los laboratorios del Instituto de Carboquímica del CSIC en Zaragoza. La ceniza volante de Teruel se seleccionó para realizar el primer ensayo con microondas y optimizar la síntesis

3. Metodología

de zeolita NaP1, para ello se utilizó un horno microondas del tipo Milestone MLS-1200MEGA con microprocesador y un reactor tipo autoclave con 500 ml de capacidad (Figura 3.5).

Los experimentos se realizaron con 5 g de ceniza volante, concentración de la solución activante entre 0.5-5 M (NaOH y KOH), la relación solución/ceniza volante entre 4 y 20 ml g⁻¹. La potencia utilizada fue de 1000 W, temperatura 175-225 °C y los tiempos de reacción estuvieron entre los 5 y los 30 minutos.

En una segunda etapa, la síntesis con microondas se realizó en las cenizas volantes de Compostilla, Dou He, Espiel, La Robla, Los Barrios, Meirama, Puertollano, y Teruel. Se utilizaron reactores de 90 ml, con NaOH como solución activante con una relación solución/ceniza entre 2.5 y 5 ml g⁻¹, temperaturas entre 150-200 °C, y tiempo de activación de 10 a 30 minutos.

Al igual que en la síntesis convencional, después de la reacción los productos obtenidos fueron lavados con agua destilada, filtrados y secados a temperatura ambiente, y analizados mediante DRX.



Figura 3.5. Horno microondas MILESTONE MLS-1200MEGA utilizado en los experimentos de síntesis de zeolitas.

3.4.2. Síntesis a escala piloto

Se realizó un experimento a escala piloto en las instalaciones de la empresa CLARIANT S.A. En este experimento se utilizó la ceniza volante de Teruel debido a sus características intermedias de síntesis y también debido a las

facilidades de transporte del material proporcionadas por ENDESA. Se utilizaron las condiciones de síntesis optimizadas a escala de laboratorio para la síntesis de la NaP1; NaOH 2 M, temperatura de 150 °C y un tiempo de 24 horas. Con este experimento se pretende comprobar la reproducibilidad de los experimentos obtenidos en primer lugar a escala de gramos y posteriormente a escala de kilogramos.

El reactor utilizado es del tipo R-410-A con una capacidad de 10 m³ fabricado en acero inoxidable 304.

Para este experimento se utilizaron 1848 litros de agua, 352 kg de solución de NaOH al 50% y 1100 kg de ceniza volante de Teruel. Una vez finalizado el tiempo de reacción se refrigeró el reactor mediante alivio de presión a través de una válvula manual, posteriormente 1000 l de agua osmotizada fueron adicionados con el fin de fluidificar el producto.

El producto obtenido es lavado y filtrado mediante filtros prensa de polipropileno para eliminar el exceso de sosa. El producto final es descargado manualmente y empaquetado en bidones.

3.5. APLICACIONES DE LAS ZEOLITAS SINTETIZADAS

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos, con elementos del grupo I y II como iones de signo contrario. Su estructura está formada por tetraedros de [SiO₄]⁴⁻ y [AlO₄]⁵⁻ unidos en los vértices por medio de oxígenos compartidos. Los tetraedros conforman una estructura tridimensional, con gran cantidad de espacios abiertos y vacíos. Estos espacios vacíos son los que definen muchas de las propiedades especiales de las zeolitas, tales como la adsorción de moléculas en los canales internos.

La sustitución de Si (IV) por Al (III) en los tetraedros explica la carga negativa de la estructura lo que conlleva a una alta capacidad de intercambio iónico (hasta 6 meq g⁻¹) cuando los espacios abiertos permiten el acceso de los cationes.

Como consecuencia de la particular estructura de las zeolitas, éstas poseen un amplio rango de aplicaciones industriales (Breck, 1984):

- Intercambio iónico: Capacidad de intercambiar Na⁺, K⁺, Ca²⁺ por otros cationes basados en la selectividad iónica.
- Retención de gases: Capacidad de absorber selectivamente moléculas específicas de gases.

3. Metodología

- Adsorción de agua: Capacidad de adsorber reversiblemente agua sin que ningún proceso de desorción química o física cambie la matriz de la zeolita.

Las principales aplicaciones de las zeolitas investigadas en el presente estudio son la utilización como intercambiadores iónicos (en soluciones preparadas en el laboratorio, en aguas residuales reales y en lixiviados provenientes de muestras de suelos contaminados) y en su uso como filtros moleculares para la retención de gases.

3.5.1. Aplicaciones como intercambiadores iónicos

3.5.1.1. Absorción de amonio y metales pesados en soluciones preparadas

3.5.1.1.1. Muestras de zeolitas obtenidas a escala de laboratorio

En la Tabla 3.2 se muestran los productos zeolíticos obtenidos y las condiciones de síntesis a escala de gramos para los cuales se hicieron experimentos de intercambio y en la Tabla 3.3 los productos zeolíticos obtenidos a partir de la síntesis mediante microondas a los que se le aplicaron pruebas de intercambio para el amonio.

Tabla 3.2. Productos zeolíticos obtenidos a escala de laboratorio mediante síntesis convencional con sus respectivas condiciones de síntesis a los cuales se les realizaron las pruebas de intercambio iónico. Todas las zeolitas con excepción de la herschelita fueron sintetizadas con una relación solución activante/ceniza volante de 18 ml g⁻¹, para la síntesis de herschelita se utilizó una relación de 2 ml g⁻¹.

Catión	Zeolita	Ceniza Volante	Condiciones de síntesis
NH ₄ ⁺ , Pb ⁺² , Zn ⁺² , Cd ⁺² , Ba ⁺²	NaP1	Narcea	NaOH 1M/150°C/24h
NH ₄ ⁺ , Pb ⁺² , Zn ⁺² , Cd ⁺² , Ba ⁺²	Phillipsita	Narcea	KOH 1M/200°C/48h
NH ₄ ⁺ , Pb ⁺² , Zn ⁺² , Cd ⁺² , Ba ⁺²	Analcima	Narcea	NaOH 0.5M/200°C/48h
NH ₄ ⁺ , Pb ⁺²	Kalsilita	Narcea	KOH 3M/200°C/24h
Zn ⁺² , Cd ⁺² , Ba ⁺²	Kalsilita	Compostilla	KOH 5M/200°C/24h
NH ₄ ⁺ , Pb ⁺² , Zn ⁺² , Cd ⁺² , Ba ⁺²	Sodalita	Espiel	NaOH 3M/150°C/24h
NH ₄ ⁺ , Pb ⁺² , Zn ⁺² , Cd ⁺² , Ba ⁺²	Linde-F	Compostilla	KOH 3M/150°C/24h
NH ₄ ⁺ , Pb ⁺² , Zn ⁺² , Cd ⁺² , Ba ⁺²	Cancrinita	Espiel	NaOH 3M/200°C/24h
NH ₄ ⁺ , Pb ⁺² , Cd ⁺² , Ba ⁺²	Tobermorita	Meirama	NaOH 5M/200°C/24h
Zn ⁺²	Tobermorita	Cercs	KOH 3M/150°C/24h
NH ₄ ⁺ , Pb ⁺² , Zn ⁺² , Cd ⁺² , Ba ⁺²	K-chabazita	Compostilla	KOH 1M/150°C/48h
NH ₄ ⁺ , Pb ⁺²	Nefelina	Soto de Ribera	NaOH 1M/200°C/24h
Zn ⁺² , Ba ⁺²	Nefelina	Espiel	NaOH 1M/200°C/48h
Cd ⁺²	Nefelina	SA-2	KOH 1M/150°C/48h
NH ₄ ⁺ , Pb ⁺² , Zn ⁺² , Cd ⁺² , Ba ⁺²	Herschelita	Narcea	NaOH 5M/150°C/9h

Tabla 3.3. Productos zeolíticos obtenidos a partir de la ceniza volante de Teruel a escala de laboratorio mediante síntesis con microondas en un tiempo de 30 minutos y con sus respectivas condiciones de síntesis, a los cuales se les realizaron las pruebas de intercambio para el amonio.

Zeolita	Condiciones de síntesis
NaP1	NaOH 1M/ 175 °C
Analcima	NaOH 1M/ 225 °C
Sodalita	NaOH 5M/ 175 °C
Cancrinita	NaOH 5M/ 225 °C
Linde F	KOH 5M/ 175 °C
Kalsilita	KOH 5M/ 225 °C

El intercambio iónico se determinó a partir de soluciones acuosas puras de nitratos o cloruros (NH_4Cl , $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, ZnCl_2 y BaCl_2). Se tomaron 100 ml de cada solución con un contenido de 400 mg l^{-1} del catión a analizar, se adicionó 0.1 g de producto zeolítico en botellas de PVC a temperatura ambiente y la mezcla se sometió a agitación continua durante 3 horas. Luego las muestras fueron filtradas y las soluciones obtenidas fueron almacenadas a $4 \text{ }^\circ\text{C}$ para su análisis posterior.

La concentración de K^+ , Na^+ , Cd^{+2} , Pb^{+2} , Zn^{+2} y Ba^{2+} en las soluciones después de los experimentos se determinó por ICP-AES y los niveles de NH_4^+ mediante el análisis de colorimetría por inyección de flujo continuo (FIA) utilizando un equipo Technicon Analyzer II.

Se realizaron también algunos experimentos específicos para la determinación de la capacidad de intercambio de la zeolita NaP1 para el amonio con respecto al tiempo, para lo cual, siguiendo el método descrito se tomaron muestras a diferentes periodos de tiempo (10 minutos, 30 minutos y para 1, 3, 6, 9 y 24 horas).

En todos los casos una vez realizados los experimentos, se calculó el balance de cargas entre K^+ ó Na^+ liberado de la zeolita y los metales intercambiados, para asegurar que el proceso de intercambio iónico dominaba sobre posibles procesos de precipitación.

3.5.1.1.2. Muestras de zeolitas obtenidas a escala de planta piloto

Las pruebas de intercambio iónico de metales pesados del producto zeolítico obtenido a partir del experimento a escala de planta piloto se hicieron mediante soluciones preparadas procedentes de patrones químicamente puros de las siguientes sales: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$,

3. Metodología

$\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Se utilizaron 500 ml de cada solución con un contenido de 1000 mg l^{-1} de metal y se realizaron las pruebas de intercambio en botellas de PVC adicionando 2 y 5 gramos de producto zeolítico. La mezcla fue sometida a agitación a 1000 rpm durante 20 minutos a temperatura ambiente. Las muestras fueron filtradas y almacenadas a 4°C para su análisis posterior.

Además se determinaron los valores de absorción para el Zn, Cd, Pb, Cu y Cr teniendo en cuenta los valores de concentración inicial y los de la concentración de equilibrio mediante la aplicación de la ecuación de Langmuir ($X/M = K_b C / (1 + K_b C)$) en donde: X/M =capacidad de absorción, k =constante de fuerza, b =cantidad máxima que puede ser adsorbida, C =concentración en el equilibrio). Para la determinación de las isothermas de absorción se tomaron soluciones con concentraciones iniciales del metal entre 0 y 400 mg l^{-1} y se adicionaron 2.5 g de zeolita por litro de solución para el Zn, Cd, Cu y Ni; para Cu 1 g l^{-1} y para Cr 2 g l^{-1} . El pH inicial para el Zn, Cd, Cu y Ni fue de 6.0 y para el Pb y el Cr de 4.0, los experimentos se llevaron a cabo en botellas de PVC y la mezcla fue sometida a agitación durante 3 horas.

Los experimentos de absorción de amonio se realizaron a partir de soluciones de cloruro de amonio tal y como se ha expuesto para las muestras obtenidas a escala de laboratorio. Las pruebas fueron dirigidas principalmente hacia el estudio de la influencia de algunos parámetros como la temperatura y la presencia de otros cationes en la solución.

Determinación de la influencia de la temperatura en absorción de NH_4^+

Se utilizó una solución pura de NH_4Cl ($795 \text{ mg NH}_4^+ \text{ l}^{-1}$), el pH de la solución fue de 4.4 y las temperaturas a las que se hicieron las pruebas de retención de amonio fueron de 25, 32, 42 y 52°C .

Determinación de la influencia de la presencia de cloruro y sulfato de sodio en la absorción de NH_4^+ .

Se ha utilizado la misma solución anterior a 25°C y pH 4.4 a partir de la cual se prepararon diferentes disoluciones con diferentes proporciones de sales desde 100 a 10000 mg l^{-1} de $\text{NaCl-Na}_2\text{SO}_4$ (50% sulfatos de sodio y 50% cloruro de sodio).

Determinación de la influencia de la presencia de tiosulfato en la absorción NH_4^+ .

Se utilizó la misma solución NH_4Cl ($795 \text{ mg NH}_4^+ \text{ l}^{-1}$) a una temperatura de 25°C a partir de la cual se prepararon un conjunto de disoluciones con diferentes cantidades de tiosulfato (entre 5000 y $100000 \text{ mg (S}_2\text{O}_3)^{2-} \text{ l}^{-1}$).

3.5.1.2. Experimentos de absorción de amonio y de metales pesados en soluciones reales

3.5.1.2.1. Absorción de amonio en aguas residuales industriales

Se realizaron experimentos para determinar la absorción de amonio del producto zeolítico obtenido a escala de planta piloto en aguas residuales reales de la empresa de tintes para textiles CLARIANT S.A.

Estas aguas presentan altos contenidos en sulfato, tiosulfato, cloruro sódico y en amonio. Se utilizó una relación solución/producto zeolítico de 50 ml g^{-1} , la absorción se estudió bajo la influencia de los siguientes parámetros:

Determinación de la absorción NH_4^+ en aguas residuales sin tratamiento previo

El experimento se realizó partiendo de aguas negras sin tratar con un contenido de $1635 \text{ mg NH}_4^+ \text{ l}^{-1}$ a una temperatura de 25°C . Estas aguas tienen un contenido aproximado de 50000 mg l^{-1} de cloruro de sodio, 50000 mg l^{-1} de sulfato de sodio y 150000 mg l^{-1} de tiosulfatos sódicos.

Determinación de la absorción de NH_4^+ en aguas negras decoloradas

Las muestras de aguas negras utilizadas en el experimento anterior se trataron con carbón activo ACKK para producir la decoloración de las aguas. Una vez decoloradas se siguió el mismo proceso anterior.

En estas condiciones, el contenido de NH_4^+ una vez adicionado el carbón activo es de $1583 \text{ mg de NH}_4^+ \text{ l}^{-1}$.

Determinación de la absorción de NH_4^+ en las aguas de vertido

Se parte de las aguas residuales efluentes al río con un contenido de amonio de 1596 mg l^{-1} a una temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Estas aguas tienen un contenido aproximado de 1500 mg l^{-1} de cloruro sódico, 1500 mg l^{-1} de sulfato sódico y 5000 mg l^{-1} de tiosulfato sódico.

Determinación de la absorción de NH_4^+ en las aguas efluentes al río tratadas previamente con carbón activo ACKK

Sobre las mismas aguas de río examinadas anteriormente se observó la influencia que tiene el hecho de tratarlas previamente con carbón activo ACKK, produciéndose su decoloración.

3.5.1.2.2. Retención de metales pesados en suelos y aguas contaminadas

Se realizaron experimentos de retención de metales procedentes de lixiviados de suelos y lodos del vertido tóxico de la mina de Aznalcóllar ocurrido el 25 de Abril de 1998, que conllevó a la acumulación de metales pesados (principalmente Zn, Cu, Pb, Cd, y Tl) en los suelos del valle del Guadiamar en Sevilla.

Las pruebas iniciales de intercambio iónico se hicieron con 3 muestras: una de los lodos piríticos y dos muestras formadas por una mezcla de lodo pirítico y suelos.

Muestra A: Lodos piríticos tomados del río Guadiamar, cerca de la ciudad de Aznalcázar, 2 meses después del vertido.

Muestra B: 95% de suelo y 5% en peso de lodos piríticos.

Muestra C: 90% de suelo y 10% de lodos piríticos.

Las tres muestras fueron sometidas a lixiviación con y sin la adición de producto zeolítico (17% en peso respecto al peso de las muestras A, B y C). Se utilizó agua grado MilliQ en una relación de 100 ml g^{-1} para la lixiviación (siguiendo la Norma DIN 38414). Las mezclas se agitaron durante 4 horas, luego fueron filtradas y acidificadas para ser analizadas. Los lixiviados obtenidos fueron analizados mediante ICP-AES y ICP-MS.

El producto zeolítico utilizado en las pruebas de intercambio iónico fue el

obtenido a partir de los experimentos de síntesis a escala de laboratorio a partir de la ceniza volante de los Barrios (central térmica más próxima a la zona afectada por el vertido), las condiciones de síntesis para la obtención de un producto rico en la zeolita NaP1 a partir de la ceniza volante de los Barrios son: solución 1M de NaOH en una relación de 18 ml g⁻¹ de ceniza volante, 150 °C y 24 h.

También se hicieron ensayos de descontaminación de 3 muestras de aguas superficiales provenientes de la presa del cauce del río Guadiamar de las que se tomaron 50 ml y se le adicionaron 0.4 g de producto zeolítico. La mezcla fue sometida a agitación durante 1 hora, luego filtrada y los lixiviados obtenidos se analizaron mediante ICP-AES y ICP-MS.

3.5.1.2.3. Retención de metales pesados en lixiviados de pilas mediante la utilización de NaP1

Se hicieron pruebas para la eliminación de metales pesados provenientes de la lixiviación de pilas comerciales de 1.5 V constituidas principalmente por un ánodo de carbón y un recipiente de zinc que actúa como cátodo.

Se tomaron dos pilas de tamaño mediano agotadas y mediante procedimientos mecánicos se extrajo el cátodo. Este residuo con un peso de 23.4 g fue mezclado con 1 litro de agua MilliQ y sometido a agitación durante 24 horas. Luego se procedió al filtrado de la solución.

Se tomaron tres muestras de 25 ml cada una del lixiviado obtenido y se mezclaron con diferentes cantidades de material zeolítico sintetizado a escala de planta piloto (CC18) rico en NaP1 (0.5, 0.25 y 0.125 g) y se sometieron a agitación durante 48 horas a temperatura ambiente. Luego la solución fue filtrada y el lixiviado obtenido se almacenó a 4 °C para su análisis posterior.

3.5.2. Adsorción de gases

Una propiedad importante de las zeolitas es permitir la adsorción de diferentes tipos de moléculas gaseosas por lo que también son conocidas como tamices moleculares. Ello se debe a que una de las principales características que presentan las zeolitas es que son materiales típicamente microporosos, con un tamaño de poro entre 2 y 10 Å, una distribución de tamaño de poro muy estrecha y altas áreas superficiales. Por tanto, esta capacidad de retención de moléculas gaseosas está directamente relacionada con el tamaño molecular del gas a adsorber y el diámetro de poro característico de cada zeolita.

Los experimentos se realizaron en los laboratorios del Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Alicante.

Con la finalidad de caracterizar la porosidad de las zeolitas sintetizadas se han realizado pruebas de adsorción a temperatura constante con diferentes gases que no presenten problemas de difusión en el interior de la zeolita tales como, N₂ a 77 °K y CO₂ a 273 °K.

Las zeolitas seleccionadas para este experimento fueron la NaP1 comercial (P-IQE), NaP1 sintetizada a partir de los ensayos de planta piloto (NaP1-CC18), NaP1 sintetizada a partir de la ceniza volante de Narcea (NaP1-NA), herschelita, sodalita, Linde-F, phillipsita y analcima estas seis últimas sintetizadas a escala de laboratorio.

Una vez obtenidos los resultados de caracterización de la porosidad, se seleccionaron las zeolitas que presentaron mayor volumen libre de poros: NaP1 (P-IQE), NaP1-NA, herschelita y KM, para la realización de los estudios sobre la capacidad de retención de contaminantes gaseosos (SO₂ y NH₃).

3.5.2.1. Caracterización de la textura porosa mediante la adsorción de N₂ y CO₂

Entre las técnicas más empleadas para la caracterización de la textura porosa de sólidos es la adsorción de N₂ a -196 °C (Gregg et al., 1982, Lowell et al., 1991), que cubre presiones relativas desde 10⁻⁸ hasta 1, siendo sensible a todo el rango de porosidad. Sin embargo, esta técnica presenta limitaciones para el caso de la caracterización de sólidos microporosos, como algunas de las zeolitas sintetizadas (por lo general con tamaños de poro inferiores a 7 Å) (García, 2000).

Por lo tanto, también se realizaron estudios mediante la utilización de CO₂ a 0 °C para obtener una estimación más aproximada de la porosidad de las zeolitas debido a que al realizarse el experimento a una temperatura sensiblemente superior a la de ebullición evitando problemas de difusión, y por tanto este gas accede a todo el rango de porosidad del sólido (Rodríguez et al., 1988, Cazorla-Amorós et al., 1996).

La determinación de las isothermas de adsorción de N₂ a -196 °C y CO₂ a 0 °C se llevó a cabo a presión subatmosférica. La densidad utilizada para el N₂ a -196 °C fue de 0.808 g ml⁻¹ y para el CO₂ a 0 °C de 1.023 g ml⁻¹, de acuerdo a la metodología descrita por García (2000). La Figura 3.6. muestra imágenes de los equipos utilizados.



Figura 3.6. Equipos de los laboratorios de la Universidad de Alicante utilizados para la caracterización de la textura porosa de las zeolitas. La imagen de la izquierda muestra el equipo desgasificador AUTOSORB DESGASER-6 utilizado para la caracterización con N_2 y la imagen de la derecha muestra el equipo OMNISORB 610 utilizado para la caracterización mediante CO_2 .

Para la realización de estos ensayos se tomaron un peso aproximado de 100 mg de muestra la cual fue llevada a un desgasificador AUTOSORB DESGASER-6 en donde se desgasifica la muestra y seguidamente se calienta a $250\text{ }^\circ\text{C}$ durante 4 horas para eliminación del agua que puede estar presente en la zeolita. Una vez realizado este proceso la muestra es colocada en un equipo de adsorción volumétrico automático (AUTOSORB-6) para N_2 y en un equipo OMNISORB 610 para CO_2 . La muestra se pesa de nuevo y se calcula el volumen de microporos mediante la ecuación de Dubinin-Radushkevich (Dubinin et al., 1966 y Sing et al., 1985).

3.5.2.2. Adsorción de SO_2 Y NH_3

La capacidad de adsorción de SO_2 y NH_3 de los materiales zeolíticos fue determinada indirectamente mediante análisis termogravimétrico. La composición del gas utilizado fue de 0.3 %v para SO_2 y NH_3 en un flujo de N_2 . Esta concentración se encuentra dentro del rango de valores frecuente en la corriente de gases de salida de las centrales térmicas (García, 2000). Se utilizaron aproximadamente 10 mg de material zeolítico, al cual se le hizo pasar un flujo de gas (SO_2 o NH_3) de 60 ml min^{-1} durante dos horas a temperatura ambiente, después de haber realizado una etapa previa de activación de 1 hora con N_2 a $400\text{ }^\circ\text{C}$ para expulsar el agua retenida por las zeolitas.

Una vez los experimentos de adsorción finalizan, las muestras fueron llevadas nuevamente a una temperatura de $150\text{ }^\circ\text{C}$ con el fin de extraer y por lo tanto,

3. Metodología

determinar la fracción de gas retenida por adsorción física, así como su capacidad de regeneración. La rampa de calentamiento utilizada fue de $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. La figura 3.7 muestra el programa de temperaturas seguido y la secuencia utilizada durante los experimentos de retención de SO_2 y NH_3 .

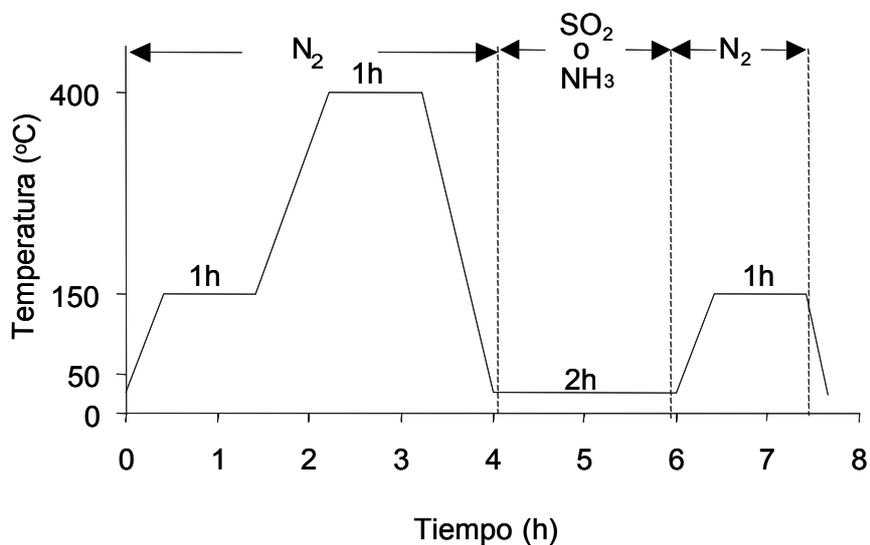


Figura 3.7. Programa de temperatura y secuencia utilizado para la determinación de la adsorción de SO_2 y NH_3 de las muestras de material zeolítico.

Las diferentes temperaturas de activación (150 y $400\text{ }^{\circ}\text{C}$) y las condiciones de adsorción se seleccionaron para estudiar la interferencia de las moléculas de agua en la capacidad de retención de los gases.