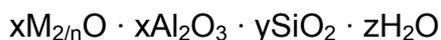


### 4.3. SÍNTESIS DE ZEOLITAS

La estructura de las zeolitas está basada en una red tridimensional constituida por tetraedros con  $O^{2-}$  y  $Si^{4+}$  y  $Al^{3+}$  en las posiciones centradas. La relación  $Si^{4+}/Al^{3+}$  de la estructura de cada zeolita determina la carga de la red. Cuantas más sustituciones de  $Si^{4+}$  por  $Al^{3+}$  se produzcan, mayor será el exceso de carga negativa y más alta será la capacidad de intercambio iónico.

Por lo tanto, la fórmula empírica de las zeolitas es:



En donde M representa al ion intercambiable y n su estado de oxidación.

En la síntesis de zeolitas por conversión alcalina de cenizas volantes se diferencian dos etapas muy bien definidas:

1. En los primeros estadios de la reacción se produce la disolución de sílice y alúmina, en primer lugar de la fase vítrea y posteriormente de las fases cristalinas.
2. Seguido a la etapa de disolución, la sobresaturación de la solución activante da lugar a la precipitación de zeolitas.

Estos dos pasos son válidos para la síntesis convencional, ya que en el caso de aplicar microondas se producen casi simultáneamente.

Uno de los objetivos de esta tesis es el tratar de variar las condiciones de síntesis de manera que bien en la fase de disolución o bien en la de precipitación se produzca la síntesis de zeolitas con una relación  $Al^{3+}/Si^{4+}$  alta.

#### 4.3.1. SÍNTESIS A ESCALA DE LABORATORIO

##### 4.3.1.1. Síntesis convencional a escala de gramos

Los primeros ensayos de zeolitización se realizaron a escala de gramos con el fin de investigar la influencia de algunos factores como la composición mineralógica de las cenizas volantes, temperatura, tiempo de activación, relación solución activante/ceniza volante y concentración de los agentes activantes sobre el proceso de síntesis y en la obtención de uno u otro tipo de zeolita.

#### 4. Resultados y discusión

La Tabla 4.23 muestra las 12 zeolitas diferentes sintetizadas y la tobermorita la cual ha sido incluida en el grupo de zeolitas debido a sus características estructurales similares. De estas zeolitas se ha de distinguir un grupo constituido por: NaP1, herschelita, phillipsita, chabazita y Linde F; con elevada aplicación industrial debido a su alta capacidad de intercambio catiónico hasta 5 meq g<sup>-1</sup> (Breck, 1974). Sin embargo, las zeolitas: perialita, analcima, nefelina, sodalita, cancrinita y kalsilita; presentan una capacidad de intercambio catiónico muy baja (< 1 meq g<sup>-1</sup>). La Tabla 4.24 resume las condiciones experimentales determinadas como óptimas para la síntesis de cada una de estas zeolitas.

##### 4.3.1.1.1. Soluciones activantes

###### 4.3.1.1.1.1. NaOH/KOH

La selección de la solución activante (NaOH o KOH), influye directamente en el tipo de zeolitas sintetizadas, debido a que la presencia de los iones Na<sup>+</sup> o K<sup>+</sup> definen el tipo de zeolita obtenida. Las principales zeolitas obtenidas en los experimentos utilizando estos dos activantes se muestran en la Tabla 4.23.

Tabla 4.23. Productos zeolíticos sintetizados con su respectiva fórmula química y JCPDF (Powder Diffraction File), código de identificación de DRX.

Producto zeolítico	Fórmula	JCPDF
Zeolita NaP1	Na <sub>6</sub> Al <sub>6</sub> Si <sub>10</sub> O <sub>32</sub> ·12H <sub>2</sub> O	39-0219
Herschelita	NaAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O	19-1178
Phillipsita/zeolita KM	K <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>10</sub> ·H <sub>2</sub> O	30-0902
K-chabazita	K <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> SiO <sub>6</sub> ·12H <sub>2</sub> O	12-0194
Linde F	KAlSiO <sub>4</sub> ·1.5H <sub>2</sub> O	25-0619
Perialita	KNaCaAl <sub>12</sub> Si <sub>24</sub> O <sub>72</sub> ·15H <sub>2</sub> O	38-0395
Analcima	Na <sub>16</sub> Al <sub>16</sub> Si <sub>32</sub> O <sub>96</sub> ·16H <sub>2</sub> O	19-1180
Nefelina	Na <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ·H <sub>2</sub> O	10-0460
Hidroxi-sodalita	Na <sub>1.08</sub> Al <sub>2</sub> Si <sub>1.68</sub> O <sub>7.44</sub> ·1.8H <sub>2</sub> O	31-1271
Hidroxi-cancrinita	Na <sub>14</sub> Al <sub>12</sub> Si <sub>13</sub> O <sub>51</sub> ·6H <sub>2</sub> O	28-1036
Kalsilita	KAlSiO <sub>4</sub>	33-0988
Tobermorita	Ca <sub>5</sub> (OH) <sub>2</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>16</sub> ·4H <sub>2</sub> O	19-1364

Tabla 4.24. Resultados obtenidos bajo las condiciones de síntesis a escala de laboratorio (método convencional) con relación activante/ceniza volante de 18 y 2 ml g<sup>-1</sup>.

## Síntesis de zeolitas a partir de cenizas volantes de centrales termoeléctricas de carbón

<b>18 ml g<sup>-1</sup></b>		
<b>Concentración</b>	<b>Temperatura</b>	<b>Producto zeolítico</b>
<b>NaOH</b>		
0.5-3.0 M	<175 °C	NaP1 (herschelita, solamente en Espiel)
	>175 °C	Analcima, sodalita, tobermorita, Nefelina
3.0-5.0 M	150-200 °C	Sodalita, cancrinita, tobermorita
<b>KOH</b>		
0.5-1.0 M	150-200 °C	Phillipsita (KM), tobermorita
3.0 M	<175 °C	Linde F, tobermorita
5.0 M	<175 °C	Linde F, kalsilita, tobermorita
3.0-5.0 M	>175 °C	Kalsilita, tobermorita
<b>2 ml.g<sup>-1</sup></b>		
<b>Concentración</b>	<b>Temperatura</b>	<b>Producto zeolítico</b>
<b>NaOH</b>		
0.5 M	150-200 °C	Baja activación a cualquier temperatura y tiempo
1.0 M	150 °C	Baja activación, NaP1 y herschelita (trazas)
	200 °C	NaP1 y herschelita para 8 h
2.0-3.0 M	150 °C	NaP1 y trazas de herschelita
	200 °C	NaP1 (Teruel, Los Barrios), Trazas de herschelita y analcima (Narcea)
5.0 M	150-200 °C	Herschelita, analcima (Narcea) sodalita, cancrinita (Teruel, Los Barrios)
<b>KOH</b>		
<b>Concentración</b>	<b>Temperatura</b>	<b>Producto zeolítico</b>
2.0 M	150-200 °C	Phillipsita (KM)
5.0 M	150 °C	Phillipsita (KM), chabazita y linde F (trazas)
	200 °C	Kalsilita y phillipsita. Trazas de perialita y tobermorita

Las Tablas 4.25 a 60 muestran detalladamente los resultados de los experimentos de síntesis de zeolitas para las 19 cenizas volantes estudiadas mediante la utilización de la relación activante/ceniza volante de 18 ml g<sup>-1</sup>. Las Tablas 4.61 a 63 muestran los resultados de los experimentos de optimización obtenidos con la relación 2 ml g<sup>-1</sup> y en la Tabla 4.64 se observan los resultados obtenidos para relaciones de 0.3, 0.6 y 1.2 ml g<sup>-1</sup>.

Como se observa en las Tablas 4.25-60, en los experimentos con una relación solución activante/ceniza de 18 ml g<sup>-1</sup> se obtuvo un buen rendimiento de síntesis tanto con NaOH como con KOH para casi todas las cenizas volantes. Mientras que en la síntesis mediante la relación de 2 ml g<sup>-1</sup> se obtuvieron buenos resultados principalmente con NaOH, lográndose la síntesis de zeolitas de interés como NaP1 y herschelita con altos contenidos (hasta el 75%),

mientras que con KOH el principal producto zeolítico obtenido fue la philipsita con un contenido máximo del 50%.

##### 4.3.1.1.1.2. Relación solución activante/ceniza volante

En base a resultados previos, en este estudio se han utilizado dos relaciones de activante/ceniza volante 18 y 2 ml g<sup>-1</sup>. La primera relación persigue el obtener la disolución total de todas las fases aluminosilicatadas para la obtención del máximo rendimiento de síntesis posible para cada ceniza. La segunda relación (2 ml g<sup>-1</sup>) se aproxima más a posibles procesos industriales y se ha experimentado para condiciones y cenizas seleccionadas en función de los resultados obtenidos con la relación 18 ml g<sup>-1</sup>.

La influencia de la relación solución activante/ceniza volante en el proceso de zeolitización está relacionada con dos factores importantes desde el punto de vista industrial, uno es el tiempo de síntesis y el otro es el consumo de agua.

Se observó una fuerte disminución del tiempo de síntesis con rendimientos de síntesis similares en 24 o 48 horas en los experimentos de 18 ml g<sup>-1</sup> y en 3 y 8 horas mediante la relación de 2 ml g<sup>-1</sup> para la activación con NaOH.

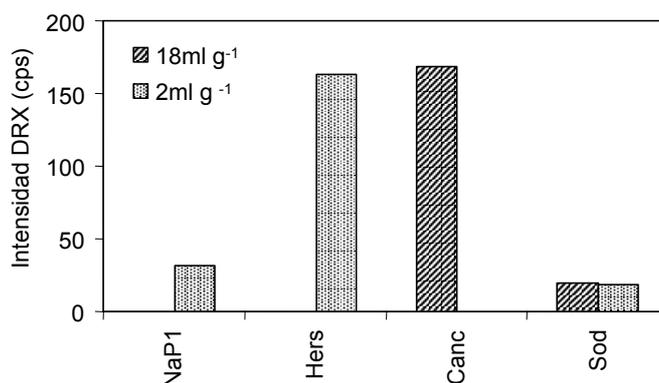
En los ensayos realizados con KOH como activante no se obtuvo una disminución de tiempo importante en los experimentos con relación 2 ml g<sup>-1</sup> con respecto a la relación 18 ml g<sup>-1</sup> (Tabla 4.63).

A modo de ejemplo, los resultados de los ensayos realizados para Los Barrios con NaOH y relaciones de solución activante/ceniza volante de 18 y 2 ml g<sup>-1</sup> muestran que, para esta ceniza volante, los principales productos zeolíticos obtenidos son NaP1 y en menor proporción sodalita. Con la relación de 18 ml g<sup>-1</sup> (Tabla 4.47) se logra la síntesis con altos rendimientos de NaP1 con concentraciones de activante bajas 0.5 y 1 M y tiempos de activación de 24 y 48 horas. Si la concentración del activante aumenta se obtiene la síntesis de sodalita sin interés comercial. Sin embargo, con una relación de 2 ml g<sup>-1</sup> (Tabla 4.61) la reducción en el tiempo de síntesis es notable obteniéndose NaP1 en un tiempo comprendido entre 3 y 8 horas para concentraciones de 2 y 3 M NaOH. Con concentraciones de 5 M también se obtiene la sodalita.

Otro aspecto importante de la influencia de la relación solución activante/ceniza volante fue observado en Narcea, en donde a concentraciones medias y altas de NaOH (entre 2 y 5 M) y con una relación de 2 ml g<sup>-1</sup> se obtuvo la síntesis de herschelita, mientras que con la relación de 18 ml g<sup>-1</sup> y mediante concentraciones de activante bajas se obtiene principalmente NaP1 y con concentraciones altas de activante se produce cancrinita. La Figura 4.22 muestra un ejemplo de lo descrito anteriormente bajo condiciones de síntesis 5 M NaOH, 150 °C, utilizando las relaciones de solución activante/ceniza volante

de 2 y 18 ml g<sup>-1</sup> durante 3 y 24 horas respectivamente.

Además de las relaciones 18 y 2 ml g<sup>-1</sup> se investigó también con relaciones 0.3, 0.6 y 1 ml g<sup>-1</sup>. La Tabla 4.64 muestra los resultados obtenidos con estas proporciones. Aunque los rendimientos de síntesis con ratios de 0.6 y 1 ml g<sup>-1</sup> son buenos, el problema que se presenta en la utilización de estos ratios es la manipulación de la pasta que se forma muy densa, difícil de mezclar y agitar. Por lo tanto, el límite de reducción del consumo de agua debe situarse alrededor de la relación 2 ml g<sup>-1</sup>.



**Figura 4.22.** Productos zeolíticos obtenidos en la ceniza volante de Narcea para condiciones de síntesis de 5 M NaOH /150 °C y relación de solución activante/ceniza volante de 2 y 18 ml g<sup>-1</sup> durante 3 y 24 horas respectivamente. Los resultados están expresados en intensidad de DRX (cps, cuentas por segundo) proporcional a la concentración de fase presente en la muestra. Los productos zeolíticos son: NaP1; Hers, herschelita; Canc, cancrinita; Sod, sodalita.

#### **4.3.1.1.1.3. Concentración de la solución activante**

La influencia de este parámetro viene dada principalmente en la obtención de diferentes tipos de zeolita. En los ensayos realizados con una relación de 18 ml g<sup>-1</sup> se observa que para la obtención de zeolitas como la NaP1, analcima, phillipsita es necesaria una baja concentración de activante en la solución (entre 0.5 y 1 M). Para síntesis de sodalita y linde F son necesarias concentraciones medias (3 M), mientras que para la obtención de cancrinita y kalsilita son necesarias altas concentraciones de activante (5 M). A modo de ejemplo la Figura 4.23 muestra la secuencia de estos productos zeolíticos obtenidos de la ceniza volante de Meirama para diferentes concentraciones de KOH, con temperatura y tiempo de reacción fijos (200 °C y 24 horas).

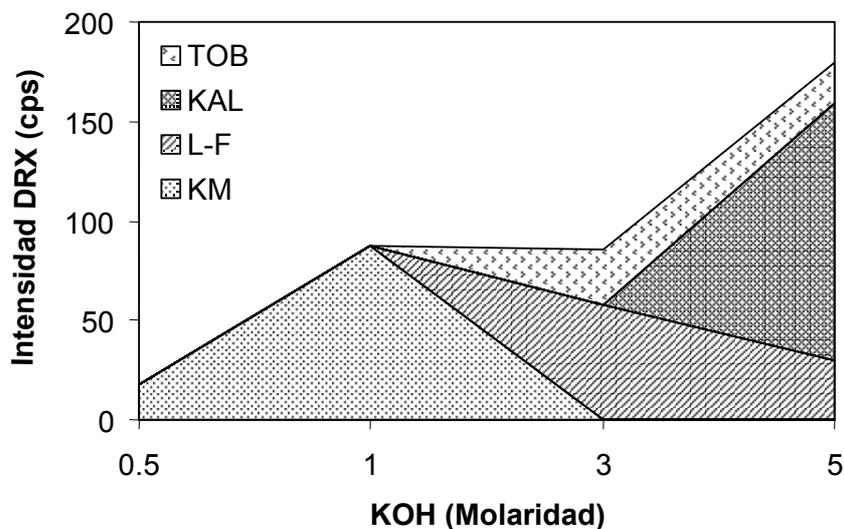


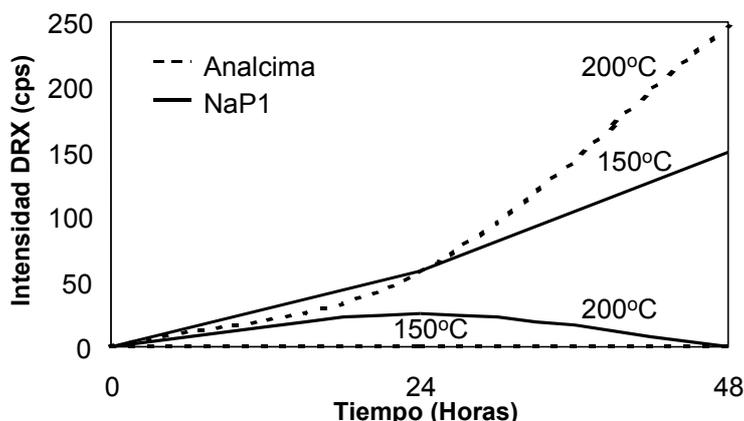
Figura 4.23. Influencia de la concentración de KOH durante la síntesis de zeolitas a partir de la ceniza volante de Meirama bajo condiciones de 150 °C y 24h y relación de solución activante/ceniza volante de 18 ml g<sup>-1</sup>. Los resultados están expresados en intensidad de DRX (cps, cuentas por segundo) proporcional a la concentración de fase presente en la muestra. Los productos zeolíticos son: TOB, tobermorita; Kal, kalsilita; L-F, Linde-F; KM, phillipsita.

Para la relación de solución activante/ceniza volante de 2 ml g<sup>-1</sup> con concentraciones muy bajas de activante (0.5 M) no se llega a la síntesis de ninguna zeolita, pero entre 1 y 5 M se puede lograr la síntesis de diferentes productos como la herschelita, NaP1, phillipsita y kalsilita (Tablas 4.61 y 62).

#### 4.3.1.1.2. Temperatura

La temperatura tiene una fuerte influencia en la zeolitización, tanto en la producción de un tipo determinado de zeolita como en la cantidad de producto obtenido. En la Figura 4.24 se puede ver la influencia de la temperatura durante la síntesis de NaP1 y analcima mediante activación con 0.5 M NaOH para la ceniza volante de Teruel, lo cual se puede hacer extensible a casi todas las cenizas volantes estudiadas.

Para una temperatura de 150 °C se logra la síntesis de NaP1 tanto a 24 como a 48 horas, mientras que a 24 horas obtenemos aproximadamente un 20% de NaP1 y a las 48 horas aproximadamente el 50%. Con temperatura de 200 °C se favorece la formación de nuevos productos zeolíticos como la analcima, la cual a las 24 horas se obtiene en aproximadamente en un 20% y a las 48 horas en aproximadamente 70%.



**Figura 4.24.** Influencia de la temperatura y el tiempo en la síntesis de NaP1 y analcima bajo condiciones de activación con 0.5 M NaOH, para la ceniza volante de Teruel. Los resultados están expresados en intensidad de DRX, cps (cuentas por segundo), proporcional a la concentración de fase presente en la muestra.

#### **4.3.1.1.3. Influencia de la composición química y mineralógica de las cenizas volantes**

La comparación de los resultados de rendimiento de síntesis y los de caracterización de las cenizas permite deducir el comportamiento de las fases aluminosilicatadas de las cenizas durante las fases de nucleación y crecimiento de las zeolitas.

Los resultados muestran que durante el proceso de síntesis el vidrio y el cuarzo se disuelven en periodos cortos de activación y temperaturas bajas, mientras que la mullita necesita de periodos de activación más largos y condiciones de concentración de activante y temperatura más altas. Estas fases se disuelven en diferentes etapas durante la síntesis, generalmente en el siguiente orden: vidrio>cuarzo>mullita. Por lo que al disolverse primero el vidrio, esta fase determina los productos zeolíticos a obtener durante el proceso de nucleación en la síntesis.

En la Figura 4.25 se puede observar el comportamiento descrito (general para la gran mayoría de las cenizas volantes estudiadas) durante la formación de la zeolita NaP1 por activación con 1 M NaOH y 150 °C para diferentes periodos de tiempo utilizando la ceniza volante de Teruel. En esta figura se puede apreciar como a las 8 horas de activación se forma la zeolita a partir del vidrio y del cuarzo. Se observa también que el cuarzo a las 24 horas ha sido disuelto en su totalidad pero se necesitan 36 horas para que la mullita se disuelva completamente.

#### 4. Resultados y discusión

Así, si la relación Si/Al de la fase vítrea (primera en disolverse) es próxima a la relación de estos elementos en la analcima, el proceso comenzará con la nucleación de esta zeolita, y ello condicionará la síntesis. Si la relación Si/Al del vidrio es próxima a la de la zeolita NaP1, la nucleación de esta fase condicionará la síntesis. Generalmente con el incremento del periodo de reacción, la síntesis de NaP1 continuará con el enriquecimiento de la zeolita en el producto final. Sin embargo, en zeolitas con altos contenidos de fases aluminosilicatadas cristalinas, se ha observado que tras la nucleación de la zeolita NaP1 puede producirse una conversión a analcima o a sodalita para largos tiempos de reacción. A modo de ejemplo véase Tabla 4.29 para la ceniza volante de Escucha, en donde se obtiene NaP1 en 24 horas bajo condiciones de 1 M NaOH y 150 °C pero analcima a 48 horas. Esta ceniza volante tiene altas cantidades en cuarzo, y por tanto, tras las primeras 24 horas en donde se sintetiza la NaP1 a partir de las fases disueltas del vidrio, las siguientes 24 horas se caracterizan por la disolución del cuarzo y el incremento de la relación Si/Al de la solución. Este hecho da lugar a la conversión de NaP1 en analcima.

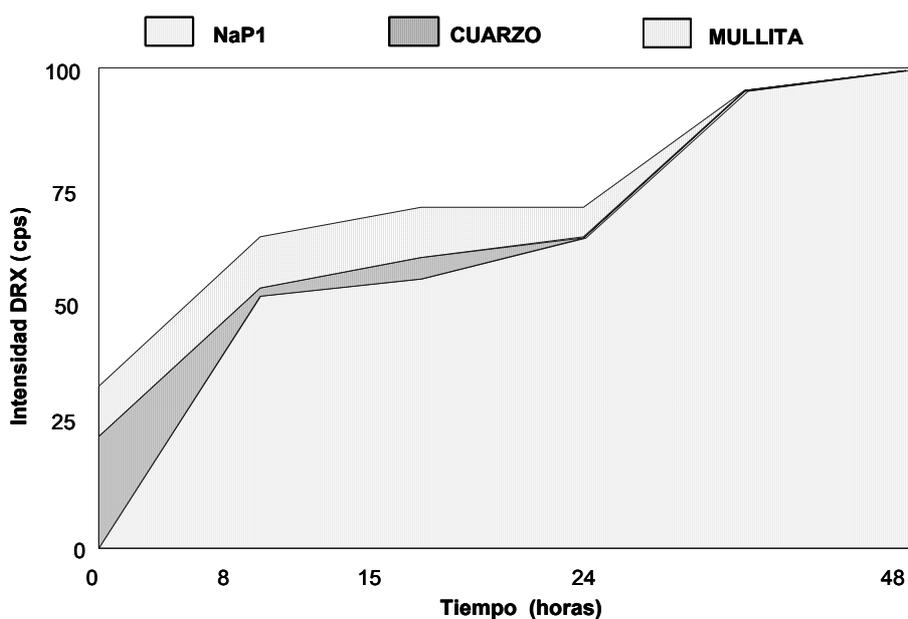


Figura 4.25. Disolución del cuarzo, la mullita y el vidrio durante la activación con 1 M NaOH, 150 °C para diferentes periodos de tiempo utilizando la ceniza volante de Teruel. Se observa la disolución total del vidrio dando origen a la formación de la NaP1 en tiempos de activación cortos, mientras que el cuarzo y la mullita necesitan más tiempo para su disolución.

La Figura 4.26 muestra un ejemplo muy evidente de la influencia de la composición de la ceniza volante en el producto de síntesis a obtener. Así los productos obtenidos a partir de las cenizas volantes de Meirama (con una relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de 2) y Los Barrios (con una relación de 1.2), en donde bajo condiciones de activación con 0.5 M, NaOH 200 °C y 48 son analcima

(aproximadamente un 88%) para la primera ceniza y NaP1 (86%) para la segunda ceniza.

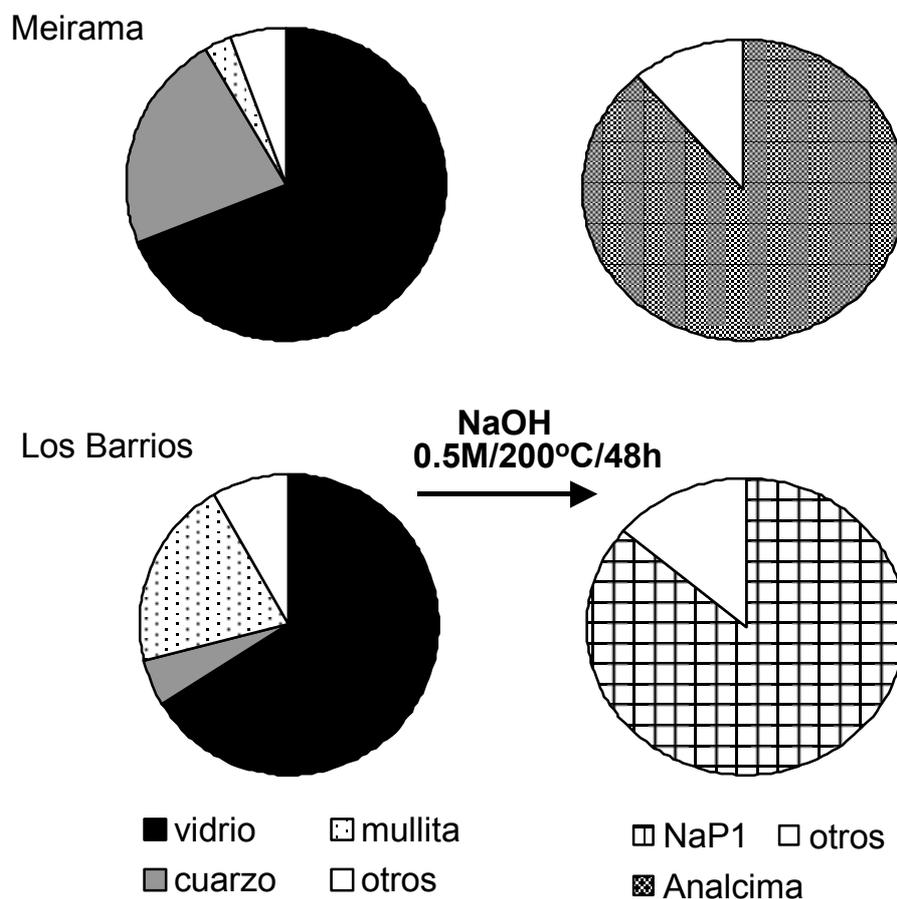


Figura 4.26. Influencia de la composición de las cenizas volantes en la síntesis de zeolitas de diferentes tipos.

La Figura 4.27 muestra otro ejemplo de como se puede obtener diferentes tipos de zeolitas, utilizando las mismas condiciones de síntesis para diversas cenizas. En esta figura se puede observar que dos cenizas con una composición química muy similar (Teruel y Escucha) pero con proporciones de vidrio y mullita diferentes dan lugar a la síntesis de zeolitas diferentes utilizando las mismas condiciones de síntesis.

Este ejemplo vuelve a demostrar la importancia de la composición de la fase vítrea de las cenizas en la obtención de diferentes tipos de zeolitas.

#### 4. Resultados y discusión

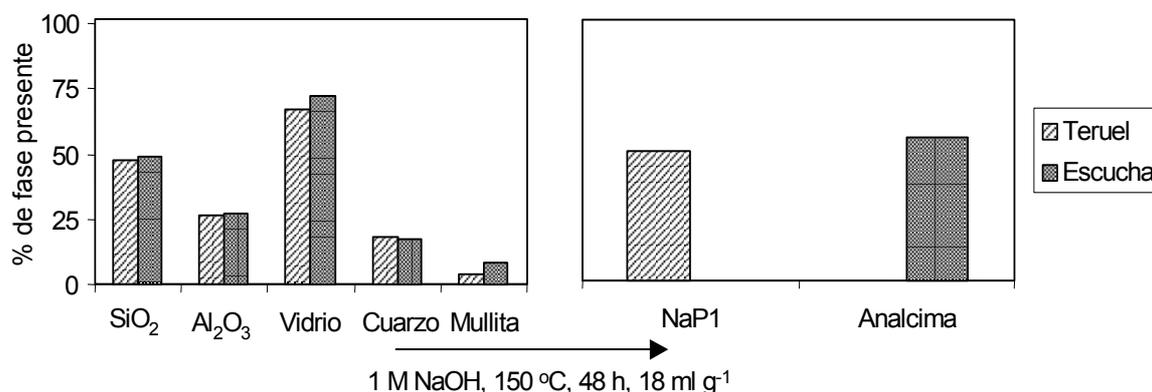


Figura 4.27. Influencia de la proporción de fase vítrea presente en las cenizas volantes para la síntesis de diferentes zeolitas.

##### 4.3.1.1.4. Tiempo de activación

Tanto el tiempo como la temperatura influyen especialmente en el tipo de zeolita formada y en el crecimiento de los cristales, obteniéndose nuevos productos o un mayor tamaño de los cristales de zeolitas a mayor tiempo de activación. La Figura 4.28 muestra el crecimiento de los cristales para la zeolita NaP1 bajo condiciones de activación mediante 0.5 M NaOH, 8h, 150 °C y para 1 M, 96 h y 150 °C utilizando la ceniza volante de Teruel.

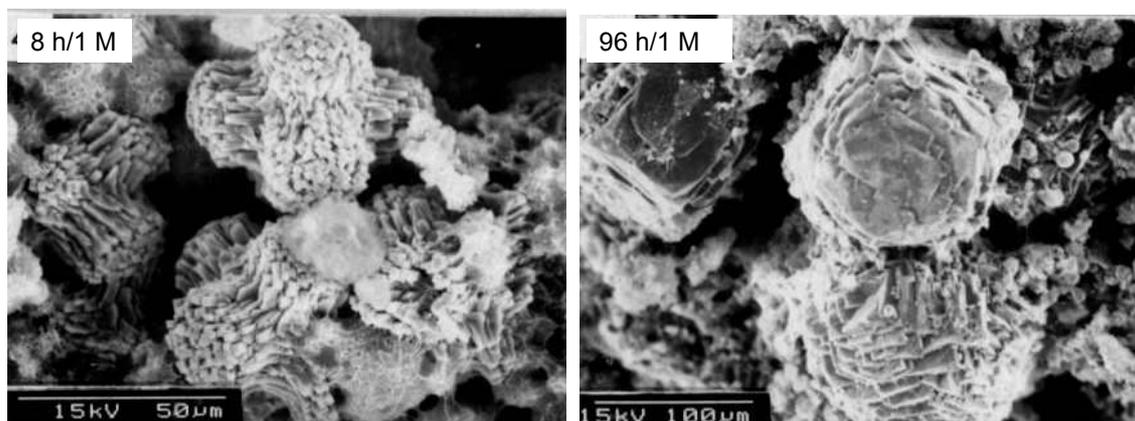


Figura 4.28. Influencia del tiempo en el crecimiento de los cristales de NaP1 obtenida a partir de la ceniza volante de Teruel bajo condiciones de activación con NaOH 0.5 M/8h y 1 M/96 h 150 °C. La temperatura de activación es de 150 °C en los dos casos.

La Figura 4.29 muestra los resultados obtenidos para la activación de la ceniza volante de Teruel mediante 5 M NaOH en los ensayos de 18 ml g<sup>-1</sup>, en donde se observa la formación de sodalita y cancrinita. A 150 °C se produce la formación de los dos productos en cantidades prácticamente iguales, lo que no sucede para 200 °C en donde a 24 horas se obtiene mayoritariamente

cancrinita en un 80% aproximadamente de los productos zeolíticos obtenidos frente a un 10% aproximado de sodalita; en un tiempo de 48 horas la sodalita ha desaparecido totalmente y el producto obtenido es cancrinita prácticamente pura.

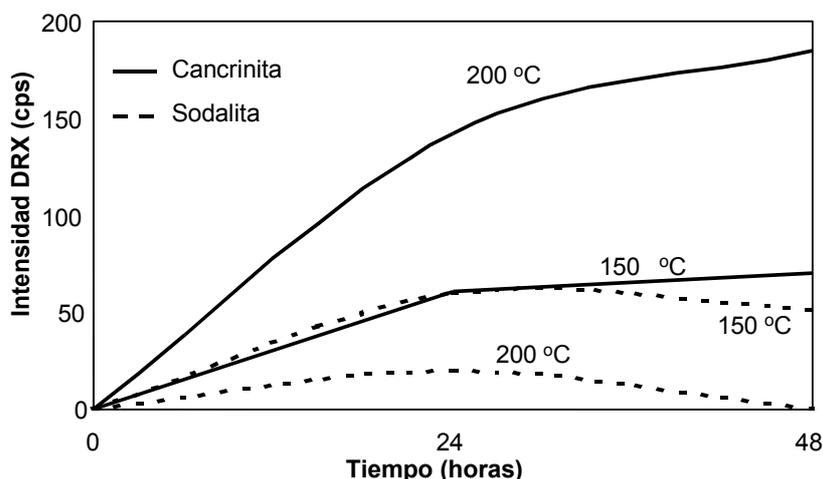


Figura 4.29. Influencia del tiempo en la síntesis de cancrinita bajo condiciones de activación con 5 M NaOH, para la ceniza volante de Teruel. Los resultados están expresados en intensidad de DRX (cps, cuentas por segundo) proporcional a la concentración de fase presente en la muestra.

#### 4.3.1.1.5. Zeolitas Sintetizadas

A continuación se describen las condiciones de síntesis óptimas para la obtención de los principales productos zeolíticos a escala de laboratorio utilizando relaciones de solución activante/ceniza volante de 18 y 2 ml g<sup>-1</sup>.

#### NaP1

Esta zeolita es una de las más interesantes a obtener ya que tiene una elevada capacidad de intercambio iónico y por tanto un alto potencial de aplicación industrial. La Figura 4.30 (a) muestra una imagen SEM de la NaP1 obtenida mediante la síntesis de la ceniza volante de Teruel bajo activación con 0.5 M NaOH, 150 °C y 48 horas. Las mejores condiciones de síntesis para esta zeolita vienen dadas por la activación con NaOH con concentraciones de 0.5 y 1 M, temperatura de 150 °C y tiempos de síntesis de 24 y 48 horas en relaciones de activante/ceniza volante de 18 ml g<sup>-1</sup>. Para relaciones de 2 ml g<sup>-1</sup> con la ceniza volante de Los Barrios con temperaturas de 150 y 200 °C y concentraciones 2 y 3 M de NaOH.

Todas las cenizas volantes en estudio a excepción de Cercs y Escatrón presentaron buen rendimiento de síntesis para esta zeolita, destacándose las siguientes: SA-1, Espiel, SA-2, Soto de Ribera, Narcea, Los Barrios, Meirama, Compostilla, As Pontes, Puertollano y Dou He.

#### **Analcima**

Esta zeolita tiene baja CEC y por tanto poco interés industrial. En la Figura 4.30 (b) se aprecia la imagen SEM de la analcima obtenida a partir de la síntesis de la ceniza volante de Dou He y condiciones de síntesis con 0.5 M NaOH, 200 °C y 48 horas. La analcima se sintetizó generalmente mediante la activación con NaOH y principalmente bajo condiciones de baja concentración de activante (0.5 y 1 M), temperatura de 200 °C y con 24 y 48 horas para 18 ml g<sup>-1</sup>.

Aunque las cenizas volantes en estudio presentaron un buen rendimiento a excepción de Escatrón y Cercs, se destacan las cenizas volantes de Dou He, Puertollano, Narcea, Espiel, Compostilla, Escucha y Meirama.

#### **Sodalita**

Al igual que la analcima esta fase tiene baja CEC. La Figura 4.30 (c) muestra la imagen SEM de la sodalita obtenida a partir de la síntesis de la ceniza volante de As Pontes bajo condiciones de síntesis con 5 M NaOH, 150 °C y 24 horas. Para 18 ml g<sup>-1</sup> la sodalita se sintetiza mediante las condiciones asociadas a concentraciones de 3 y 5 M NaOH.

Las cenizas volantes en donde se obtuvieron los rendimientos más altos de síntesis para esta zeolita son Dou He, SA-1, Los Barrios, SA-2 y As Pontes.

#### **Cancrinita**

Esta fase tiene también poco interés industrial dado su baja CEC. En la Figura 4.30 (d) se aprecia la imagen SEM de la cancrinita en la síntesis con la ceniza volante de Compostilla bajo activación con 5 M NaOH, 200 °C y 24 horas para 18 ml g<sup>-1</sup>. La cancrinita fue sintetizada en casi todas las cenizas volantes exceptuando nuevamente a Cercs y Escatrón. Las mejores condiciones de síntesis se producen bajo las condiciones asociadas con alta concentración de activante (3 y 5 M NaOH) y altas temperaturas.

Las cenizas volantes en donde se produjo un mejor rendimiento de síntesis para la cancrinita son: Puertollano, Soto de Ribera, Meirama, Espiel y Narcea.

### **Tobermorita**

La tobermorita fue sintetizada para todas las cenizas volantes independientemente del activante utilizado (NaOH y KOH), aunque el valor máximo alcanzado fue de 35% en la ceniza volante de Meirama. Esta fase tampoco tiene interés industrial dado su baja CEC.

### **Herschelita**

La herschelita es uno de los productos zeolíticos de mayor interés en cuanto aplicaciones por su alta CEC y capacidad de adsorción de moléculas gaseosas, pero desafortunadamente solo fue posible su síntesis bajo la relación activante/ceniza volante de 18 ml g<sup>-1</sup> en la ceniza volante de Espiel en la que se llegó a obtener hasta 35%, bajo condiciones de 1 M NaOH, 150 °C y 48 horas y mediante la relación de 2 ml g<sup>-1</sup> en la ceniza volante de Narcea (hasta 65%) bajo condiciones de 5 M NaOH/150 °C para 3 y 9 horas.

### **Nefelina**

En la Figura 4.30 (e) se aprecia la imagen SEM de la nefelina producida por la síntesis de la ceniza volante de As Pontes y activación con 3 M NaOH, 200 °C y 48 horas. La nefelina fue sintetizada bajo diferentes condiciones de síntesis con relación de 18 ml g<sup>-1</sup> especialmente mediante 1 M y 3 M NaOH, 200 °C, 24 y 48 horas aunque también se ha obtenido en algunas cenizas con concentraciones de 5 M.

La ceniza volante con la que se logró sintetizar mayor cantidad de nefelina fue Dou He, pero esta fase tiene poco interés industrial.

### **Phillipsita (KM)**

La alta CEC de esta zeolita hace de ella otro objetivo de síntesis. La Figura 4.30 (f) muestra la imagen SEM de la philipsita obtenida a partir de la activación de la ceniza volante de Teruel mediante 1 M KOH, 200 °C y 24 horas. La philipsita se forma generalmente por la actuación del KOH como solución

#### 4. Resultados y discusión

---

activante 0.5 y 1 M y alta temperatura (200 °C), para relaciones de 18 ml g<sup>-1</sup>. Para relación de 2 ml g<sup>-1</sup> con condiciones 5 M KOH, 200 °C y 24 horas.

Las cenizas volantes con mejores resultados de síntesis con respecto a esta zeolita son: Dou He, Puertollano, SA-1, Escucha y Narcea.

##### **Kalsilita**

En la Figura 4.30 (g) se aprecia la imagen SEM de la kalsilita obtenida de la síntesis de la ceniza volante de Compostilla y activación con 5 M KOH, 200 °C y 48 horas con relaciones de 18 ml g<sup>-1</sup>. La kalsilita fue obtenida mediante activación con 3 y 5 M KOH. Aunque los rendimientos de síntesis obtenidos son altos su interés industrial es bajo.

Las cenizas que presentan mayor capacidad de síntesis con respecto a la kalsilita son: Dou He, Soto de Ribera, Meirama, Compostilla y los Barrios.

##### **Linde F**

La Figura 4.30 (h) muestra la imagen SEM de la zeolita Linde F sintetizada a partir de la ceniza volante de Los barrios por activación con 3 M KOH, 200 °C y 48 horas con 18 ml g<sup>-1</sup>. Esta zeolita se forma mediante KOH, principalmente con condiciones 3 M, 150 °C para 24 y 48 horas.

La ceniza volante con la que produjo en mayor proporción fue Narcea. La Linde F, la K-chabazita y la phillipsta ó KM son las zeolitas potásicas con mayor CEC, y por tanto mayor interés industrial.

##### **K-Chabazita**

La chabazita se obtiene mediante activación por KOH con concentración de 1 M y temperatura de 150 °C y tiempo de 24 y 48 horas con 18 ml g<sup>-1</sup>. Se obtuvieron bajas concentraciones de esta zeolita con un valor máximo del 45% en la ceniza volante de Compostilla.

Síntesis de zeolitas a partir de cenizas volantes de centrales termoeléctricas de carbón

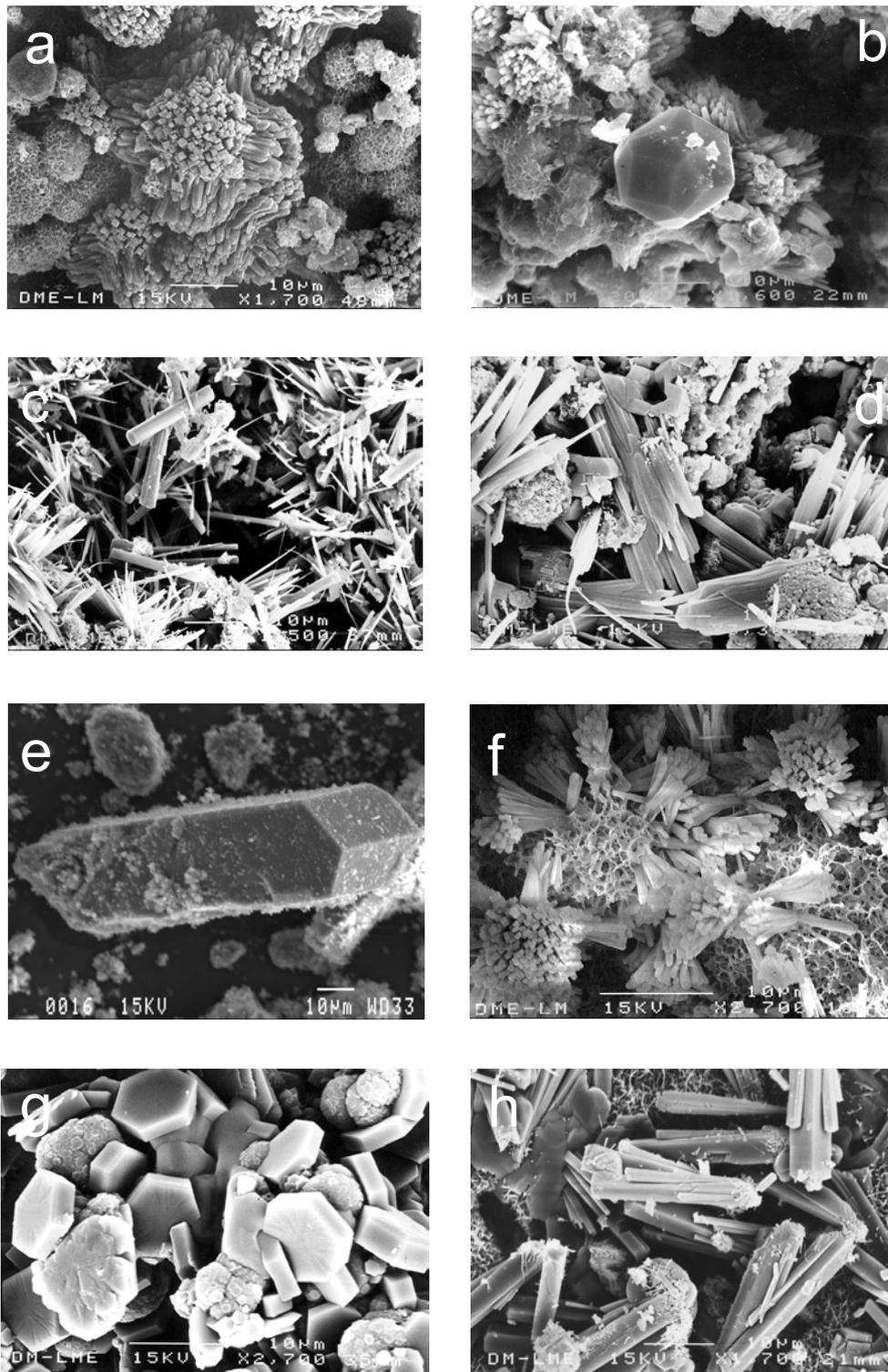


Figura 4.30. Imágenes SEM de algunas de las zeolitas sintetizadas durante los ensayos a escala de laboratorio con una relación de 18 ml g<sup>-1</sup>; a, NaP1; b, analcima; c, sodalita; d, cancrinita; e, nefelina; f, philipsita; g, kalsilita; h, Linde F.

### Perliárita

Esta fase se sintetizó solamente en la ceniza volante de Puertollano con una concentración baja (menor al 25%) utilizando KOH con concentraciones de 0.5 y 1 M, temperatura de 200 °C para 24 y 48 horas con 18 ml g<sup>-1</sup>.

#### 4.3.1.1.6 Comportamiento de las cenizas volantes durante la síntesis de zeolitas a escala de laboratorio

Las cenizas volantes estudiadas presentan un comportamiento específico frente a la síntesis de zeolitas, en función de su mineralogía y composición química. Las Tablas 4.25 a 63 resumen los resultados de los experimentos de síntesis para las 19 cenizas volantes estudiadas para las relaciones 18 y 2 ml g<sup>-1</sup>. De acuerdo con estos resultados se puede describir el comportamiento de cada ceniza volante como sigue:

##### a. Relación 18 ml g<sup>-1</sup>

###### Escatrón:

Esta ceniza volante presenta un rendimiento de síntesis muy bajo debido al alto contenido en anhidrita y calcita (39 y 30%, respectivamente) y al bajo contenido en vidrio (12%).

###### Teruel:

La ceniza volante de Teruel presenta un rendimiento de síntesis intermedio; para el caso de NaOH como activante se obtuvo NaP1 con condiciones de síntesis: 0.5 M NaOH, 150 °C, 18 ml g<sup>-1</sup> y 48 horas, con una intensidad de DRX normalizada de 150 cuentas por segundo (aproximadamente 50% de NaP1 en el producto final). Al aumentar la temperatura y manteniéndose las demás condiciones se obtuvo un contenido bastante alto de analcima. Con el incremento en la concentración del activante se sintetizaron otros productos zeolíticos sin mayor interés industrial, principalmente sodalita, cancrinita y tobermorita.

En el caso de los experimentos con KOH como activante esta ceniza volante

presentó uno de los rendimientos más altos para la síntesis de phillipsita (60% aproximadamente), las condiciones utilizadas fueron: concentraciones de 0.5 M, 200 °C, 18 ml g<sup>-1</sup> y 48 horas y con 1 M, 200 °C y 24 horas se obtuvo 50% de este producto. Con una concentración mayor de activante se obtuvo linde F.

### **Escucha:**

Escucha presenta rendimientos de síntesis relativamente altos, obteniéndose mediante la activación con NaOH la síntesis de NaP1 bajo las condiciones: 0.5 M y 1 M, 150 °C, 18 ml g<sup>-1</sup> y 24 horas con unas concentraciones próximas al 50%. Con el incremento de la temperatura y/o el tiempo de conversión se obtuvieron cantidades elevadas de analcima entre 25 y 75%. Al incrementar la concentración de la solución activante se sintetizó sodalita, cancrinita y tobermorita.

Utilizando KOH como activante se obtiene la phillipsita KM en concentraciones entre 40 y 65% bajo condiciones de síntesis entre 0.5 y 1 M, 18 ml g<sup>-1</sup>, con temperaturas de 150 °C para 48 horas y de 200 °C para 24 horas, y con 3 M, 150 °C y 48 horas. Bajo condiciones 3 M, 200 °C, 24 - 48 horas y 5 M, 150-200 °C, 24 - 48 horas se obtiene principalmente Kalsilita.

### **La Robla:**

Mediante NaOH como activante se obtuvieron cantidades importantes de NaP1 (aproximadamente 70%) bajo condiciones de concentración de 0.5 M, 18 ml g<sup>-1</sup>, 150 °C y tiempo de 24 y 48 horas. Otros productos zeolíticos obtenidos fueron; analcima, sodalita, cancrinita, tobermorita.

Con KOH el principal producto zeolítico obtenido fue la kalsilita (hasta 75% aproximadamente) bajo condiciones de alta concentración de activante (3-5 M). También se sintetizó phillipsita y linde F.

### **Compostilla:**

Esta ceniza volante presenta una alta capacidad de síntesis. Con NaOH como activante se obtuvo la NaP1 (30-70%) utilizando concentraciones de activante bajas (0.5-1 M), solución/ceniza 18 ml g<sup>-1</sup>, temperaturas de 150 °C y tiempo de 24 y 48 horas. Utilizando estas condiciones pero con mayor temperatura (200 °C) se obtuvo analcima (30-70%) y con concentraciones más altas (3-5 M) se produce cancrinita, sodalita y tobermorita.

Con el uso de KOH como activante se obtuvo phillipsita (30-40%) mediante la activación con concentraciones bajas de activante (0.5-1 M), temperatura de 200 °C y tiempo entre 24-48 horas. Utilizando condiciones de activante más altas se produce linde F principalmente.

##### **Meirama:**

La ceniza volante de Meirama es otra de las cenizas volantes con alto rendimiento de zeolitización. Se obtuvo hasta un 70% de NaP1 con NaOH como activante y hasta 75% de analcima, bajo condiciones de síntesis 0.5-1 M, temperaturas de 150 °C y tiempo de 24 y 48 horas. Con mayor concentración de activante también se obtuvieron altos contenidos de sodalita y cancrinita, hasta 80%

Los resultados de síntesis con KOH como activante presentaron un alto contenido en phillipsita (30-45%) con concentraciones bajas de activante (0.5-1 M), temperatura de 200 °C y tiempo entre 24-48 horas.

##### **Narcea:**

Esta ceniza volante presenta un alto rendimiento de síntesis de zeolitas. Bajo activación con NaOH y relación de 18 ml g<sup>-1</sup> se obtuvieron contenidos máximos de NaP1 entre 60-80% bajo condiciones 0.5 M, 150 °C y para tiempos de 24 y 48 horas y condiciones 1 M, 150 °C y 24 horas. La analcima fue sintetizada en altos contenidos (hasta 85%) con relaciones de 18 ml g<sup>-1</sup> para concentraciones de activante bajas (0.5 M) y temperaturas de 200 °C y para 1 M, 150-200 °C y tiempos de 24 y 48 horas.

Con concentraciones más altas se produce principalmente cancrinita, sodalita y tobermorita. Para relaciones de 2 ml g<sup>-1</sup> se obtuvo principalmente herschelita (hasta 75%) bajo condiciones de 5 M NaOH/150 °C para 3 y 9 horas

Utilizando KOH como activante se produce la síntesis de phillipsita para concentraciones bajas (0.5 y 1 M), también se obtuvo linde F y kalsilita utilizando concentraciones altas de activante tanto para relaciones de 18 y 2 ml g<sup>-1</sup>.

### **As Pontes:**

En esta ceniza se obtienen buenos resultados para la síntesis de NaP1 (entre 20-65%) utilizando NaOH como activante con concentraciones bajas (0.5-1 M), temperatura de 150 °C para 24 y 48 horas. Si la temperatura aumenta a 200 °C se obtiene analcima y sodalita. Esta última fue obtenida también con concentraciones más altas de activante conjuntamente con cancrinita, tobermorita y nefelina.

Mediante la utilización de KOH en bajas concentraciones y temperatura de 200 °C se obtiene la phillipsita. Con concentraciones mayores de activante se obtiene principalmente kalsilita.

### **Cercs:**

Cercs presenta un rendimiento de síntesis bastante bajo debido al alto contenido en cal que presenta, los únicos productos sintetizados fueron la katoita y la tobermorita en proporciones relativamente bajas y utilizando indistintamente cualquiera de los dos activantes.

### **Puertollano:**

Puertollano presenta buenos rendimientos de zeolitización. Se sintetizó NaP1 (25-75%) utilizando NaOH como activante con concentraciones bajas (0.5-1 M), temperatura de 150 °C, 18 ml g<sup>-1</sup>, para 24 y 48 horas. Al incrementar la temperatura a 200 °C se obtiene analcima (45-85%), también se obtuvo analcima con condiciones 3 M, 200 °C y 48 horas. Con concentraciones de 3 y 5 M se produjo la síntesis principalmente de cancrinita y sodalita.

Mediante KOH como activante se produjo altos rendimientos para la síntesis de phillipsita (entre 45-65%) con concentraciones de activante de 0.5 M, 1 M y 3 M. También se obtuvieron altos rendimientos para la síntesis de la kalsilita (hasta un 85%).

### **Espiel:**

Esta ceniza volante también puede ser considerada como de alto rendimiento

#### 4. Resultados y discusión

---

para la síntesis de zeolitas. Utilizando NaOH se obtuvo NaP1 en proporciones entre 20-60% aproximadamente, para concentraciones de activante entre 0.5 y 1 M. Utilizando estas concentraciones pero aumentando la temperatura a 200 °C se obtiene también analcima (hasta 75%), con concentraciones de 3 y 5 M se produce principalmente cancrinita y sodalita.

Cabe destacar la producción de herschelita (40%) con condiciones de 1 M, 150 °C y 48 horas, debido al gran interés en cuanto aplicaciones de intercambio iónico de esta zeolita.

Con KOH como activante se obtienen cantidades importantes de phillipsita con concentraciones entre 0.5 y 1 M con 200 °C. Con concentraciones mayores de solución activante se produce la formación de linde F y kalsilita.

##### **Los Barrios:**

Mediante la activación con NaOH se indujo la formación de NaP1 (entre 20-60%) utilizando concentraciones bajas de activante con relación solución/ceniza de 18 ml g<sup>-1</sup>, Para 2 ml g<sup>-1</sup> y principalmente con concentraciones medias (2 y 3 M) se produjo hasta un 75% de NaP1. Se ha de resaltar que en esta ceniza no se produjo la formación de analcima como sucede en la mayor parte de las cenizas volantes en estudio y si produciéndose mayoritariamente sodalita, bajo la mayor parte de las condiciones aplicadas.

Utilizando KOH se obtiene phillipsita (40%) bajo condiciones de 0.5 M, 200 °C y 24-48 horas y relaciones de 18 ml g<sup>-1</sup>. Con condiciones de alta molaridad se obtiene linde F y kalsilita principalmente.

##### **Soto de Ribera:**

Con NaOH como activante se produce la formación de NaP1 (30-70%) para condiciones de baja concentración y temperatura de 150 °C, a mayor temperatura se forma analcima. Con concentraciones de activante más altas se obtiene principalmente sodalita y cancrinita.

Mediante KOH como activante se produce phillipsita (35-50%) bajo condiciones de concentración de activante bajas (0.5-1 M), con 3 y 5 M KOH se obtiene principalmente kalsilita (hasta 75%) y cantidades menores de linde F y chabazita.

### **Dou He:**

Esta ceniza volante presenta buena eficiencia de zeolitización. Con NaOH como activante se sintetizó NaP1 (hasta 70%) bajo condiciones 0.5-1 y 3 M con temperatura de 150 °C. Con 200 °C se llega a la síntesis de analcima con un máximo de 80%. Con concentración de 5 M se obtuvo sodalita, cancrinita y nefelina principalmente.

Utilizando KOH como activante se favorece la síntesis de phillipsita bajo condiciones de baja molaridad (0.5 y 1 M) y a condiciones de 3 y 5 M se obtiene principalmente linde F y kalsilita.

### **SA-1:**

Para las cenizas volantes SA-1, SA-2, SA3, Paipa y Tasajero no se realizaron todos los experimentos de zeolitización aplicados a las demás cenizas volantes tan solo se tomaron las mejores condiciones de síntesis observadas.

La ceniza volante de SA-1 presenta buena capacidad de síntesis alcanzándose hasta 65% para condiciones 1 M, 18 ml g<sup>-1</sup>, 150 °C, 48 horas y hasta 70% de analcima con condiciones 0.5 M, 200 °C y 24 horas. Bajo condiciones de activante más altas se obtuvo la formación de sodalita, cancrinita, nefelina, katoita y proporciones muy bajas de tobermorita.

Por medio de la activación con KOH se obtuvo un máximo de phillipsita del 60% bajo condiciones de activación 0.5 M, 200 °C y 24 horas. Con condiciones altas de activante se formó linde F, kalsilita y chabazita.

### **SA-2:**

Por medio de la activación con NaOH se obtuvo la formación de NaP1 con un contenido máximo del 70% bajo condiciones de 1 M, 18 ml g<sup>-1</sup>, 150 °C y 48 horas, aplicando condiciones de alta molaridad se obtiene principalmente sodalita.

Mediante KOH como activante se buscó simplemente la obtención de phillipsita, debido a las aplicaciones industriales de esta zeolita. Se llegó a obtener aplicando las condiciones óptimas observadas en otras cenizas volantes hasta 50% de phillipsita bajo condiciones de síntesis 1 M, 150 °C y 48 horas.

##### **SA-3:**

Para esta ceniza volante, mediante la activación con NaOH se buscó sintetizar NaP1 aplicando las condiciones de mayor rendimiento para la obtención de esta zeolita observadas en otras cenizas volantes de composición similar. Se produjo la formación de NaP1 con 65% máximo, bajo condiciones 1 M, 150 °C, 18 ml g<sup>-1</sup> y 48 horas.

Para la activación con KOH se buscó la síntesis de la phillipsita produciéndose un valor máximo de 65% bajo condiciones 1 M, 150 °C y 48 horas.

##### **Paipa:**

Con la ceniza volante de Paipa se obtuvo un rendimiento intermedio para la síntesis de zeolitas, produciéndose hasta 60% de NaP1 bajo condiciones 3 M, 150 °C, 18 ml g<sup>-1</sup> y 24 horas. Los contenidos de analcima llegaron a alcanzar 75% con condiciones de síntesis de 1 M, 18 ml g<sup>-1</sup>, 200 °C y 24 horas. También se produjo la formación en cantidades menores de sodalita, cancrinita y tobermorita.

Con esta ceniza volante y con la de Tasajero no se llevaron a cabo los experimentos de síntesis mediante KOH, debido a que los últimos estudios se dirigieron hacia la obtención especialmente de la NaP1 debido al gran potencial de aplicación de esta zeolita.

##### **Tasajero:**

Con Tasajero, al igual que con Paipa, se obtuvo un rendimiento intermedio de síntesis, se sintetizó hasta 50% de NaP1 con NaOH bajo las condiciones 3 M, 18 ml g<sup>-1</sup>, 150 °C y 24 horas. Un 55% de analcima fue producido bajo condiciones 1 M, 18 ml g<sup>-1</sup>, 200 °C y 24 horas.

También fueron sintetizadas sodalita y cancrinita en proporciones menores.

##### **b. Relación 2 ml g<sup>-1</sup>**

Los resultados obtenidos a partir de los ensayos realizados mediante la relación de solución activante/ceniza volante de 2 ml g<sup>-1</sup> se resumen en las

Tablas 4.61 a 63.

En estos experimentos se consiguió reducir considerablemente el tiempo de síntesis, obteniéndose muy buenos rendimientos de síntesis en la obtención de la NaP1 con tiempos desde 3 horas. Además se produjo la síntesis de herschelita y kalsilita.

A pesar de que los resultados con la relación  $18 \text{ ml g}^{-1}$  son buenos llegando en algunos casos a la síntesis de productos prácticamente monominerales, desde el punto de vista industrial es más viable la relación de  $2 \text{ ml g}^{-1}$  debido a la disminución en el consumo de agua lo que conlleva a un gran ahorro desde el punto de vista económico. Además, una disminución en la relación solución activante/ceniza volante conlleva a la obtención de una mayor cantidad de producto zeolítico en un tiempo de síntesis menor.

En base a los experimentos con las cenizas de Los Barrios, Teruel y Narcea con relación de  $2 \text{ ml g}^{-1}$ , los resultados más importantes desde el punto de vista de las aplicaciones fueron:

### **NaP1**

Se obtuvieron buenos resultados para la síntesis de esta zeolita (45%) bajo condiciones de activación con 2 M NaOH,  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  y 8 horas con la ceniza volante de Los Barrios, aunque en general los resultados de síntesis con activante 2 y 3 M y las condiciones de síntesis relacionadas en estos experimentos fueron bastante buenas. También se obtuvo buen resultado bajo condiciones 1 M,  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  y 8 horas (40%).

### **Herschelita**

La herschelita se sintetizó hasta en un 65% en la ceniza volante de Narcea mediante NaOH como activante y condiciones de activación 2 M,  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  para 3 y 9 horas, 5 M,  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  para 3, 9 y 24 horas y con 5 M,  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  en 3 horas.

### **Phillipsita**

La phillipsita se obtuvo hasta en un 40% en la ceniza volante de Narcea mediante activación con 5 M KOH,  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  y 24 horas.