

5. CONCLUSIONES GENERALES

5. CONCLUSIONES GENERALES

La presente tesis doctoral se centra en la obtención de material zeolítico de interés industrial a partir de cenizas volantes de centrales térmicas de carbón mediante activación alcalina. Para la realización de este estudio se seleccionaron y muestrearon 19 cenizas volantes (13 corresponden a cenizas volantes de centrales térmicas del estado español, tres de Sudáfrica, 2 de Colombia y 1 de China) con el fin de abarcar una gran variedad de tipos de cenizas volantes y así conocer la influencia que pueden tener las características inherentes de cada ceniza volante sobre los procesos de síntesis de zeolitas.

CARACTERIZACIÓN DE LAS CENIZAS VOLANTES

Caracterización física

De acuerdo con los ensayos de pérdidas a la incineración se concluye que las cenizas volantes colombianas y Escatrón presentan un alto contenido de inquemados con un porcentaje entre el 12 y 16%. En el caso de las cenizas volantes colombianas esto es debido a las deficiencias en los sistemas de combustión de las centrales termoeléctricas, mientras que en Escatrón se debe al proceso de combustión FBC utilizado. Las cenizas volantes procedentes de Sudáfrica presentan valores cercanos al 1% y las restantes cenizas presentan valores entre 1.1 y 6.5%. El contenido de carbón inquemado no afecta de modo significativo a la eficiencia de la síntesis de zeolitas, pero si debe considerarse como una impureza poco reactiva.

El rango de valores de densidad real y aparente de las cenizas ($2.2-2.8 \text{ g cm}^{-3}$ y $0.6-1.0 \text{ g cm}^{-3}$, respectivamente) es bastante estrecho y tiene poca influencia en la aplicabilidad de una ceniza en la síntesis de zeolitas.

El valor de la superficie específica BET promedio de las cenizas volantes es de $3.6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, este valor es afectado principalmente por la porosidad de la muestra y la morfología de las partículas, Solamente la ceniza volante de Meirama presentó una elevada superficie específica BET ($12.4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), y por tanto una mayor reactividad en la síntesis.

La distribución de tamaño de grano de la mayor parte de las partículas en las cenizas volantes presenta una mediana granulométrica entre 1 y 100 μm , con excepción de As Pontes debido a que esta ceniza volante está compuesta por una mezcla de ceniza volante y escoria, y Soto de Ribera que presenta

5. Conclusiones generales

cenoesferas gruesas tal como se comprobó por tamizado manual. Las cenizas volantes de Tasajero, Escucha, Meirama y Soto de Ribera, también poseen un tamaño de grano grueso, mientras que las cenizas volantes SA1, SA2, SA3 y Narcea presentan un tamaño de grano fino. La influencia de esta característica en la reactividad de las cenizas volantes para la síntesis de zeolitas viene dada porque en cuanto más fina sea la distribución granulométrica se obtiene mayor reactividad.

Análisis morfológico

La microestructura de la mayor parte de las partículas esféricas aluminosilicatadas se caracteriza por una estructura de agregados aciculares, a veces radiales de mullita formando un enrejado compacto cuyos huecos se encuentran ocupados por material vítreo aluminosilicatado de proporciones variables de Ca, Fe, Na y K. En la masa vítrea a veces pueden localizarse además concreciones de magnetita, sílice y feldespatos. La única ceniza con potencial de aplicación en síntesis de zeolitas y morfología específica es la ceniza de Meirama. Esta presenta una morfología irregular con partículas aluminosilicatadas muy porosas, probablemente origen de los altos valores de superficie específica BET obtenidos.

Caracterización química

El estudio de caracterización química de las cenizas volantes es de gran importancia debido a que la concentración de elementos mayoritarios tiene influencia directa en el potencial de aplicación de las mismas. Además, el estudio de los elementos traza indica el posible impacto ambiental que podría causar la utilización de las cenizas. Los resultados muestran diferentes grupos de cenizas volantes dependiendo de su composición y propiedades. Éstas pueden clasificarse de acuerdo a la norma ASTM C618 en dos grupos; las de carácter cementante catalogadas como de clase C y las de naturaleza puzolánica como de clase F. De acuerdo a esta clasificación la mayor parte de las cenizas volantes en estudio se pueden catalogar dentro de las de tipo F, con excepción de Cercs que es de tipo C. Las cenizas volantes de Escatrón no pueden catalogarse dentro de la norma ASTM C618, debido a que el sistema de combustión utilizado en esta central es de lecho fluidizado con adición de caliza, y las cenizas presentan un bajo contenido en aluminosilicatos. Las cenizas volantes provenientes de Colombia tampoco pueden clasificarse debido a que exceden los parámetros de pérdidas al fuego.

El contenido de nitrógeno presente en las cenizas volantes es bajo (<0.25%), por lo que no se ha tenido en cuenta en los cálculos estequiométricos. El

contenido de carbono es bastante alto en las cenizas volantes colombianas de Paipa y Tasajero 12.5 y 13.4% respectivamente; valores entre 2.1 y 4% están presentes en las cenizas de Escatrón, Escucha, Compostilla, Meirama, Narcea, Espiel, Barrios. Las demás cenizas volantes presentan valores inferiores a 1.5%.

Las cenizas volantes con altos contenidos en aluminio y silicio y bajo contenido en Ca y Fe, presentan un alto potencial de zeolitización como es el caso de Dou He, SA1 y SA3, Puertollano, Narcea y Espiel.

La concentración de elementos traza tiene implicaciones importantes debido al impacto ambiental que se puede llegar a derivar a partir del potencial de solubilización de elementos peligrosos durante la síntesis de zeolitas y después durante sus diferentes aplicaciones.

Las cenizas volantes de Narcea, Compostilla, Dou He y las de Sudáfrica tienen un potencial alto de aplicación en la síntesis de zeolitas debido a su bajo contenido de impurezas y también al bajo contenido de elementos peligrosos solubles.

Las cenizas volantes de Espiel, Escucha, Los Barrios As Pontes, Soto de Ribera, Meirama y Teruel presentan un importante potencial de aplicación, pero ligeramente limitado por el contenido intermedio de impurezas no reactivas como el hierro y el calcio.

Las cenizas volantes de Cercs y Escatrón tienen bajo potencial de aplicación debido a los bajos contenidos de aluminio y silicio y al alto contenido de elementos solubles (S, Mo, Sr y Ba) y peligrosos (Hg, Mo, Se y U). Las cenizas volantes colombianas a pesar de que tienen alto contenido en silicio, tienen un nivel de aplicación bajo debido al alto contenido en carbono, y también se ha de resaltar el alto contenido en cadmio en Tasajero.

La ceniza volante de La Robla es de interés intermedio debido al relativamente alto contenido de óxidos de calcio y hierro que reducen su potencial de aplicación.

Puertollano también presenta un limitado potencial de aplicación debido al contenido relativamente alto en algunos metales pesados como As, Cd, Ge, Hg, Pb y Zn (estos dos últimos en concentraciones $>1000 \text{ mg kg}^{-1}$). Los altos contenidos de Ba y Sr en la ceniza volante de Los Barrios limitan también su potencial de utilización.

Caracterización mineralógica

Es de importancia para la síntesis de zeolitas que las cenizas volantes presenten un alto contenido en fase vítreas y/o en minerales

5. Conclusiones generales

aluminosilicatados, así como, bajos contenidos de óxidos y sales de hierro, azufre y calcio.

Las fases inorgánicas mayores presentes en las cenizas volantes estudiadas son: vidrio, mullita ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$), cuarzo (SiO_2), magnetita (Fe_3O_4), anortita-albita ($(\text{Ca},\text{Na})(\text{Al},\text{Si})_4\text{O}_8$), anhidrita (CaSO_4), hematita (Fe_2O_3) y cal (CaO).

La Tabla 5.1 resume de acuerdo con la caracterización química y mineralógica la idoneidad de las cenizas volantes estudiadas en cuanto a su potencial de aplicación.

Tabla 5.1. Clasificación de las cenizas volantes estudiadas, en función de sus características químicas y mineralógicas para la determinación de la idoneidad frente a su potencial de zeolitización. Idoneidad: B, baja; M, media; E, elevada.

	Contenido Si+Al	Contenido vidrio	Contenido Impurezas mayores	Contenido Contaminantes traza	Conclusiones
ESCATRON	B	B	B	B	B
TERUEL	M	M	M	E	M
ESCUCHA	M	M	M	E	M
ROBLA	M	M	M	M	M
COMPOSTILLA	M	E	M	E	E
MEIRAMA	E	M	E	E	E
NARCEA	E	E	E	E	E
AS PONTES	E	M	E	E	E
CERCS	B	B	B	B	B
PUERTOLLANO	E	M	E	B	M
ESPIEL	E	E	E	E	E
BARRIOS	E	M	E	E	E
SOTO RIBERA	E	E	E	E	E
DOU HE	E	M	E	E	E
SA-1	E	B	E	E	E
SA-2	E	B	E	E	E
SA-3	E	B	E	E	E
PAIPA	E	M	M	M	M
TASAJERO	M	B	B	M	M

En esta Tabla se observa que las cenizas volantes mejores para sintetizar zeolitas son Compostilla, Meirama, Narcea, As Pontes, Espiel, Los Barrios, Soto de Ribera, Dou He, SA1, SA2 y SA3. Como cenizas volantes con un nivel de aplicación medio se encuentran Teruel, Escucha, La Robla, Puertollano, Paipa y Tasajero. Finalmente como cenizas volantes no adecuadas se encuentran Cercs y Escatrón.

De la Tabla 5.1 se ha de resaltar que cenizas volantes con bajo contenido de vidrio como las de Sudáfrica, presentan una excelente potencialidad debido a la

presencia de otras fases aluminosilicatadas como la mullita o el cuarzo y también debido al tamaño fino de partícula de estas cenizas volantes.

TRATAMIENTOS PREVIOS A LA UTILIZACIÓN

Los tratamientos previos al proceso de síntesis de zeolitas se realizaron para determinar si es viable el enriquecimiento en aluminio y silicio en las cenizas volantes mediante la eliminación total o parcial de las principales impurezas que puedan limitar el potencial de síntesis de zeolitas. Las principales impurezas presentes en las cenizas volantes son los óxidos de hierro y calcio, sulfatos y algunos contaminantes traza lixiviables. Los ensayos realizados fueron la lixiviación en sistemas abiertos y en sistemas cerrados a temperatura ambiente y a 95 °C. El segundo tipo general de ensayo fue la extracción magnética de óxidos de hierro.

Estos tratamientos se podrían aplicar a determinadas cenizas en caso de que se exigiese una reducción del contenido en impurezas para su aplicación. Sin embargo en este estudio la síntesis de zeolitas se ha realizado a partir de la ceniza volante original sin tratamiento previo.

Lixiviación para extraer impurezas solubles

Lixiviación en sistema cerrado

Se obtuvieron las siguientes conclusiones sobre el comportamiento en la lixiviación de los elementos estudiados: a) Ca y S presentaron las concentraciones más altas en los lixiviados obtenidos 251 y 74 mg l⁻¹ en promedio respectivamente. b) A continuación de estos elementos, se encontraron altas concentraciones en Al, Si, Na, K, B, Mg y Sr (0.6 a 4.5 mg l⁻¹ como promedio y valores máximos entre 2 y 10.7 mg l⁻¹). En el rango de µg l⁻¹ se encontraron tres grupos de acuerdo a sus niveles de concentración: i) Li, Ba, P, Fe, V, Cr, As y Mo con un valor medio entre 70 y 190 µg l⁻¹ y valores máximos entre 130 y 720 µg l⁻¹; ii) Se, Zn y Ge con concentraciones entre 16 y 26 µg l⁻¹; iii) en orden descendente se encuentran el Ti, Mn, Ni, Rb, Cd, Sn, Pb, Cu, Co, U, Th y Be con concentraciones promedio menores de 14 µg l⁻¹.

De acuerdo con los valores relativos obtenidos durante los ensayos de lixiviación, se destaca un grupo de elementos con una mayor movilidad (S, B, Mo, Se, y Ca) con un valor promedio de porcentaje de extracción respecto al contenido original en la ceniza volante entre 16 y 60%. Otro grupo intermedio lo

5. Conclusiones generales

forman el As, Ge, Li, Cd, Na, Sr, V, Cr, Sn, Ba, K y P; con un porcentaje de movilidad entre 0.7 y 7%, los demás elementos presentes mostraron bajos porcentajes de extracción (<0.7%).

La baja extracción de la mayor parte de los metales pesados y la elevada movilidad de Mo, U, As, V y Cr indican que la alcalinidad inducida por la cal libre controla los procesos de lixiviación en el sistema de lixiviación cerrada.

Sistema de lixiviación abierto

Por medio del sistema de lixiviación abierto se persiguió un mayor rendimiento de extracción con respecto al sistema cerrado a temperatura ambiente, especialmente para aquellas cenizas volantes con alto contenido en cal, debido a que el sistema de lixiviación abierto se desarrolla sin equilibrio.

La medición del pH durante estos experimentos mostró cuatro tipos de evolución. El primero observado en las cenizas volantes de Narcea, La Robla Teruel y Los Barrios, presentando un incremento inicial del pH durante los primeros 20-50 ml seguido por una disminución progresiva desde los 30-60 ml hasta el final del experimento (1500 ml). El punto máximo de alcalinidad se encuentra entre 11.4 y 12.4 dependiendo de la ceniza volante. Una vez se llega a los 200 ml el valor del pH generalmente se estabiliza entre 10.4 y 10.7. El segundo tipo de comportamiento se produjo en la ceniza volante de Compostilla con muy poca variación del pH durante la lixiviación, alcanzando valores entre 9.3 y 9.6 a través de todo el experimento. Puertollano muestra el tercer tipo de evolución manteniendo valores cercanos a pH neutro (7.6 pH) en los lixiviados iniciales antes de llegar al punto máximo de 9.1 en los primeros 60 ml, posteriormente decrecer hacia valores neutros (7.0 pH). El último grupo esta formado por la ceniza volante de Paipa que presenta valor inicial de pH de 4.5 el cual incrementa paulatinamente hasta estabilizarse en un pH de 6.4 a partir de los 280 ml.

Respecto a los valores de conductividad, la mayor parte de las cenizas volantes presentaron el mismo comportamiento, mostrando un incremento inicial hasta un punto de inflexión después del cual decrecen hasta alcanzar un valor constante. El volumen de agua necesario para estabilizar la conductividad iónica a una baja concentración iónica (<0.1 $\mu\text{S cm}^{-1}$) se encuentra entre 15-30 ml g^{-1} para las cenizas volantes de Puertollano, y Compostilla, 100 ml g^{-1} para Narcea y entre 200-500 ml g^{-1} para las cenizas volantes de Los Barrios, La Robla y Teruel.

La evolución de la concentración de elementos mayoritarios y menores en las cenizas volantes seleccionadas para este estudio con excepción del vanadio y arsénico presentan un fuerte decrecimiento durante los primeros 50-100 ml

antes de llegar a estabilizarse, lo cual ocurre independientemente del pH. Esto puede atribuirse a la disolución de los elementos traza concentrados en la superficie externa de las cenizas o a la disolución más rápida de las partículas finas en donde se concentra la mayor parte de los elementos traza.

Las concentraciones en As y V presentan valores bajos al comienzo de los experimentos seguido de un incremento de concentración. Este tipo de evolución no se observa en la ceniza volante de Puertollano en donde el comportamiento de estos elementos es similar a la de los demás elementos traza. Se ha demostrado que las bajas concentraciones de estos elementos al inicio del experimento se deben a la precipitación de arseniatos y vanadatos de calcio.

La velocidad de lixiviación normalizada de un elemento traza en particular puede variar en más de un orden de magnitud de una ceniza a otra. No obstante, se puede realizar una clasificación muy constante de la velocidad de lixiviación en las cinco muestras analizadas: En orden decreciente, las velocidades de lixiviación son: $B \geq Mo \geq Se > Li > Sr \geq Cr \geq As = Ba = Cd = V > Sn > Rb = Zn \geq Cu = Ni = Pb > U > Co > Mn$.

Aunque algunos elementos incrementaron su tasa de extracción en el sistema abierto con respecto al cerrado, las diferencias obtenidas para las principales impurezas Ca^{2+} , SO_4^{2-} , Mo y B no fueron relevantes. El mayor incremento se registró para el Al, el cual presentó un aumento entre 2 y 20 veces su movilidad respecto al cerrado, con excepción de las cenizas volantes de Teruel y Los Barrios. Además esporádicamente el Si y el V duplicaron su fracción extraíble mediante el sistema abierto. Los demás elementos estudiados alcanzaron niveles similares o más altos de extracción en el sistema cerrado, con respecto al abierto, para la misma relación agua/ceniza volante (50 ml g^{-1}).

La utilización de relaciones agua/ceniza volante mucho mayores (250 ml g^{-1} o 550 ml g^{-1}) en el sistema abierto, eleva el resultado de la extracción con respecto al cerrado para muchos de los elementos en estudio, pero el elevado consumo de agua necesario para este fin podría limitar una posible aplicación industrial del proceso.

Lixiviación en sistema cerrado a 95 °C

Los rendimientos de extracción en este sistema superaron a los obtenidos en el sistema cerrado a temperatura ambiente en cuanto a la fracción aluminosilicatada, y principalmente para Al, Si, K, Na, Ba, Cr, Rb, Sr y V. Sin embargo la movilidad de las principales impurezas (Ca y Fe) y de muchos otros elementos tales como As, B, Cd, Co, Cu, Mo, Pb, Se, U, y Zn no presentó un

5. Conclusiones generales

incremento considerable (generalmente <30%). Consecuentemente, el proceso a 95 °C no presenta grandes ventajas respecto al de temperatura ambiente.

Extracción magnética de óxidos de hierro

Estos ensayos se aplicaron a la ceniza volante de Teruel, con elevados contenidos en Fe y permitieron una reducción de un 60% del hierro total presente en la ceniza y un incremento del 18% en el contenido de aluminio. También se obtuvieron diferencias en el contenido de algunos elementos asociados con los óxidos de hierro.

SÍNTESIS DE ZEOLITAS

Se han obtenido hasta 11 zeolitas diferentes de las cenizas volantes. Estas son: NaP1, herschelita, phillipsita (zeolita KM), K-chabazita, Linde-F, perliaita, analcima, nefelina, (hidroxi-sodalita), (hidro-cancrinita) y kalsilita. Variando las condiciones de síntesis se puede obtener la zeolita deseada, de manera que se han optimizado los parámetros de síntesis de cada zeolita para las diversas cenizas estudiadas.

Los factores analizados con mayor influencia en el proceso de síntesis de zeolitas son: a) composición química y mineralógica de la ceniza volante, b) temperatura, c) tiempo, d) relación solución activante/ceniza volante y e) concentración de los agentes activantes.

Solución activante

La selección de la solución activante en este estudio NaOH o KOH, influye directamente en el tipo de producto zeolítico que se desea sintetizar, debido a que la presencia de los iones Na⁺ o K⁺ definen el tipo de zeolita obtenida.

En los experimentos con una relación de 18 ml g⁻¹ 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⁻¹ 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 phillipsita (KM) con un contenido máximo del 50%.

Relación solución activante/ceniza volante

Las relaciones activante/ceniza han sido 2 y 18 ml g⁻¹. La primera relación persigue 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⁻¹) se aproxima más a posibles procesos industriales y se ha experimentado para condiciones y cenizas seleccionadas en función de los resultados de las matrices experimentales obtenidas con 18 ml g⁻¹.

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, desde 24 o 48 horas en los experimentos de 18 ml g⁻¹, hasta 3 y 8 horas mediante la relación de 2 ml g⁻¹ 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⁻¹ con respecto a la relación 18 ml g⁻¹.

Los ensayos realizados utilizando una relación solución activante/ceniza volante menor a 2 ml g⁻¹ produjeron resultados satisfactorios, 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 y con un fraguado rápido. Por lo tanto el límite de reducción del consumo de agua debe situarse alrededor de la relación 2 ml g⁻¹.

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⁻¹ se observa que para la obtención de zeolitas como NaP1, analcima y KM 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 (5M).

Para la relación de solución activante/ceniza volante de 2 ml g⁻¹ 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 herschelita, NaP1, KM y kalsilita.

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.

Generalmente en el rango $<150\text{ }^{\circ}\text{C}$ y con NaOH se logra la síntesis de NaP1 y herschelita tanto a 24 como a 48 horas, mientras a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ se favorece la formación de productos zeolíticos como analcima, sodalita y cancrinita, estas tres últimas sin interés comercial. Mediante KOH para el rango $<150\text{ }^{\circ}\text{C}$ se obtiene principalmente chabazita y Linde F y a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ se sintetiza KM y kalsilita.

A temperaturas inferiores a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ la disolución de las fases aluminosilicatadas es muy baja y por tanto el rendimiento de la síntesis es bajo también. Por el contrario, si se excede de 150 o $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ (dependiendo de NaOH o KOH) se obtienen productos con bajo interés industrial debido a la baja capacidad de intercambio iónico de los mismos.

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, la composición química de esta fase determina los productos zeolíticos a obtener durante el proceso de nucleación en la síntesis.

Por tanto, a mayor contenido en vidrio de las cenizas, mayor rendimiento de síntesis en periodos mucho más cortos.

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.

Se observa que para una misma temperatura con un tiempo mayor se produce el desplazamiento de NaP1 a sodalita o de KM a kalsilita.

Para periodos de tiempo menores a 8 h y con una relación solución activante/ceniza volante de 2 ml g^{-1} se obtiene un buen rendimiento para aquellas cenizas con alto contenido en vidrio. Sin embargo, son necesarias 24 h de activación con la misma relación de 2 ml g^{-1} , para alcanzar rendimientos de síntesis similares con cenizas con bajo contenido en vidrio y alto contenido en mullita.

Síntesis convencional a escala de kilogramos

Se seleccionaron 2 condiciones de síntesis experimentales para ser reproducidos a escala intermedia. Los resultados fueron satisfactorios y similares a los obtenidos a escala de gramos, produciéndose la síntesis de NaP1 para la ceniza volante de Teruel. Mientras que en la ceniza volante de Narcea no se obtuvo la síntesis de herschelita como se esperaba, produciéndose la disolución del cuarzo y dando como resultado la formación de NaP1, lo cual puede deberse a la mayor agitación aplicada durante los experimentos a escala de kilogramos.

Síntesis a escala de planta piloto

Por primera vez se ha obtenido material zeolítico a partir de cenizas volantes mediante un experimento llevado a término a escala de planta piloto (ensayo con una tonelada de ceniza volante). Los resultados han permitido sintetizar un material rico en NaP1 con algunas trazas de otros productos zeolíticos, a partir de la ceniza volante de Teruel, reproduciéndose fielmente los resultados obtenidos en el laboratorio.

El principal problema aún por resolver es la cantidad de sosa sobrante, lo que nos produce aguas residuales bastante alcalinas, y produciendo gastos de lavado y filtrado de las muestras. Este problema podría evitarse mediante un estudio estequiométrico para conocer la cantidad de sosa necesaria para la síntesis, pero se presenta entonces el problema de que si se disminuye la relación líquido/sólido se pueden producir mezclas de difícil manejo debido al rápido fraguado de las mismas.

Síntesis con microondas

El rendimiento de síntesis obtenido mediante microondas es similar al obtenido por activación clásica bajo los mismos parámetros de activación. Se destaca la disminución en el tiempo de síntesis, obteniéndose rendimientos considerables en tan solo 30 minutos.

Durante la síntesis de zeolitas por este método, el periodo de cristalización y nucleación son prácticamente simultáneos debido a la saturación inducida por la rápida disolución del silicio y el aluminio a partir del vidrio. Se observa también que la disolución del cuarzo y la mullita es mucho menor en los experimentos con microondas respecto a los convencionales.

Desde el punto de vista de las aplicaciones las principales zeolitas obtenidas fueron: NaP1 y Linde-F. La phillipsita o KM no pudo obtenerse mediante la síntesis con microondas, produciéndose en su lugar la síntesis de Linde-F.

En el caso de las microondas no se pudo rebajar la relación 10 ml g^{-1} debido a que por debajo de esta proporción la agitación no es buena y los rendimientos de síntesis son menores.

APLICACIONES DE LAS ZEOLITAS SINTETIZADAS

Las principales aplicaciones estudiadas en este trabajo para las zeolitas sintetizadas son el intercambio iónico y la retención de gases (SO_2 y NH_3). La sustitución de Si (IV) por Al (III) en los tetraedros de la estructura explica la carga negativa en la estructura, lo cual conlleva una elevada capacidad de intercambio iónico de las zeolitas. Por otro lado, las características estructurales de las zeolitas (elevada microporosidad interconectada) confiere a las zeolitas el carácter potencial de tamiz molecular.

Intercambio iónico

Durante los experimentos de intercambio iónico en soluciones preparadas en el laboratorio se destaca los valores obtenidos de la NaP1, herschelita, Linde F y K-chabazita entre 160 y 250 meq por 100 g para la mayoría de los cationes estudiados.

Los valores de intercambio de NH_4^+ en la mayoría de las zeolitas estudiadas dan como resultado valores cercanos a $30 \text{ mg NH}_4^+ \text{ g}^{-1}$ resaltando el valor de la herschelita ($37 \text{ mg NH}_4^+ \text{ g}^{-1}$). Estos valores presentan gran interés debido a que zeolitas comerciales como la clinoptilolita presentan valores entre 15 y 35

mg NH_4^+ g^{-1} (Kolousek et al., 1993). Hay que destacar que el tiempo de absorción máxima de la NaP1 y la KM es de 10 y 30 minutos respectivamente.

La retención de amonio de las zeolitas obtenidas mediante la síntesis por microondas es ligeramente inferior con respecto a los productos zeolíticos obtenidos en los experimentos convencionales (17-19 mg NH_4^+ g^{-1} para la linde F y entre 22-27 mg NH_4^+ g^{-1} para la NaP1), debido posiblemente a un ligeramente menor contenido zeolítico en los productos sintetizados con microondas.

Las zeolitas sintetizadas con mayor interés desde el punto de vista de la retención de amonio son: NaP1, herschelita, chabazita, KM y linde F, con las cuales se han obtenido valores entre 20 y 37 mg NH_4^+ g^{-1} al cabo de unos pocos minutos.

De acuerdo con los resultados de los ensayos de retención de amonio en soluciones preparadas utilizando la NaP1 se puede concluir que:

- La temperatura en un rango entre 25 y 50 °C no influye en la absorción de amonio.
- El contenido de cationes monovalentes de hasta 500 mg l^{-1} no afecta a la absorción del amonio, pero a concentraciones mayores la capacidad disminuye de forma progresiva.

En los experimentos de absorción de amonio en aguas residuales reales, se probaron diversos factores que pudiesen afectar al intercambio de amonio de la NaP1. En las aguas residuales sin ningún tipo de tratamiento previo se observó una retención de NH_4^+ muy baja debido a la alta concentración de Na^+ , pero se obtuvieron mejores resultados con las aguas efluentes ya que aún se conservaba una capacidad de retención de amonio de hasta 16.4 mg NH_4^+ g^{-1} NaP1 con menor contenido en Na^+ .

La inmovilización de metales pesados en muestras provenientes del vertido de lodos piríticos de la mina de Aznalcóllar muestra una reducción en Al, Cr y As mediante la adición de la zeolita NaP1, debido probablemente a la reducción de la acidez inducida por la presencia de cal libre del producto zeolítico y a la alcalinidad propia del mismo. El Fe, Tl, Sb, Cu y Pb presentaron una reducción, parte debida a la alcalinidad inducida y parte al intercambio iónico de la zeolita, reduciendo su movilidad en más de un 74%.

En los ensayos realizados con muestras de agua provenientes de la presa del cauce del río Guadiamar, el Tl y el Pb fueron retenidos completamente de la solución, el Fe en un 75%, Cd 55% y Zn en un 48%. Hay que resaltar que estos ensayos se realizaron sin llevar un control del pH por lo que cabe esperar que los resultados obtenidos son los mínimos de retención posible.

En cuanto a las pruebas realizadas con lixiviados de pilas, los resultados

5. Conclusiones generales

mostraron que prácticamente no se produjo intercambio iónico debido a la elevada concentración de K^+ y a la baja concentración de metales pesados en los lixiviados, produciéndose una ligera contaminación en los lixiviados por parte del producto zeolítico, principalmente en V, Rb, Sc, B y As. El Zn fue el único elemento para el cual se observó una absorción aunque muy poco significativa (92 μg por g de NaP1).

Retención de gases

Durante los experimentos de caracterización de la fracción porosa de las zeolitas se observaron mejores resultados mediante la utilización de CO_2 a 0°C que con N_2 a -196°C debido a que el CO_2 llega a la mayor parte de los canales de la zeolita. De todas formas, las isotermas obtenidas mediante N_2 demuestran que los materiales sintetizados corresponden al grupo de los materiales sólidos microporosos del tipo I, de acuerdo con la clasificación de la IUPAC (K.S.W. Sing et al., 1985).

Los valores experimentales de volumen de poro obtenidos son menores comparados con los calculados por (Breck, 1974), lo cual se debe a que el contenido de zeolita en los productos sintetizados varía entre el 30 y el 75%.

Del material zeolítico estudiado, el que presenta altas cantidades en herschelita, es el que presenta un mayor volumen libre de poros ($0.12\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$) seguido de la NaP1 ($0.07\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$) y la linde-F ($0.04\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$).

En cuanto a los resultados de adsorción de SO_2 y NH_3 tal como se esperaba, el material con altos contenidos en herschelita, fue el que presentó una mayor adsorción para estos gases (99 mg g^{-1} para el SO_2 y 38 mg g^{-1} para el NH_3). Los demás productos zeolíticos presentaron valores inferiores a 33 mg g^{-1} para el SO_2 y de 13 mg g^{-1} para NH_3 .

Durante los ensayos termogravimétricos de adsorción de SO_2 y NH_3 se estudió la capacidad de regeneración de las zeolitas, observándose que en el caso del producto con alto contenido en herschelita el 72% del SO_2 y el 92% del NH_3 son retenidos por procesos físicos de adsorción, lo cual evidencia la posibilidad de regeneración de las zeolitas.

Las emisiones industriales reales de SO_2 y NH_3 suelen contener vapor de agua, produciéndose una absorción preferencial del agua por las zeolitas, por lo que las principales aplicaciones de las zeolitas en tratamientos de gases podrían centrarse en la adsorción de vapor de agua o la adsorción de emisiones de SO_2 y NH_3 con bajos contenidos de vapor de agua.