

MATERIALES ZEOLÍTICOS OBTENIDOS A PARTIR DE CENIZAS VOLANTES ACTIVADAS POR FUSIÓN ALCALINA

ZEOLITIC MATERIALS OBTAINED FROM FUSION ACTIVATED FLY ASHES

J.D.Monzón^a, A.M. Pereyra^{a,b}, E.I. Basaldella^{a,b}

(a) Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencia y Tecnología de Materiales, CITEMA (UTN-FRLP), Av. 60 esq. 124 s/n, 1900 La Plata, Argentina

(b) Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas – Dr. Jorge J. Ronco, CINDECA (CONICET-CIC – UNLP), Calle 47 N° 257, La Plata, Argentina.

e-mail: eib@quimica.unlp.edu.ar

Resumen

Las cenizas volantes provenientes de centrales termoeléctricas constituyen un desecho muy utilizado en los últimos años como materia prima para la reacción de síntesis de zeolitas. Esto es posible porque los componentes principales de las cenizas volantes (aproximadamente 80 %) son aluminosilicato amorfos, que tienen gran semejanza química con los productos tradicionalmente usados para la fabricación de zeolitas. Dependiendo de la reactividad de las cenizas, el método usado para su conversión en zeolitas involucra un proceso hidrotermal, donde la ceniza industrial es tratada con una solución alcalina de NaOH a temperaturas cercanas a los 100°C. En este trabajo, la reactividad de cenizas volantes provenientes de una central termoeléctrica situada en San Nicolás, Argentina, fue evaluada en términos de su conversión en zeolitas de interés industrial. Se logró un aumento de la reactividad de las cenizas aplicando un pretratamiento de calcinación en presencia de Na₂CO₃ y se estudió la influencia de la variación de la composición de la mezcla inicial de reacción sobre la conversión en zeolita NaA.

Palabra clave: zeolitas, cenizas volantes, síntesis hidrotermal.

Abstract

Fly ashes coming from thermal power plants constitute a solid waste widely used in recent years as raw material for zeolite synthesis. The main components of the fly ash (approximately 80%) are amorphous aluminosilicates, very similar in chemical composition to raw materials conventionally used in the manufacture of zeolites. Depending on the ashes reactivity, the methodology usually employed for its conversion into zeolites involves a hydrothermal process, where industrial ashes are digested in a NaOH alkaline solution at temperatures near 100 ° C. In this work, the reactivity of a fly ash discarded from a thermal power plant situated in San Nicolás, Argentina, was evaluated in terms of its conversion into zeolitic products. Increased reactivity of

the starting material was obtained by alkaline fusion with sodium carbonate and the influence of the chemical composition of the initial synthesis mixture in NaA zeolite conversion was studied.

Keywords: zeolites, fly ashes, hydrothermal synthesis.

INTRODUCCIÓN

La presencia de compuestos inorgánicos como silicatos o aluminosilicatos vítreos y algunas fases cristalinas como mullita en las cenizas volantes industriales, las convierten en adecuadas para su utilización como materia prima en la síntesis de diferentes tipos de zeolitas [1].

En este trabajo se propone zeolitizar una ceniza volante industrial a través de un proceso hidrotermal. Para ello, la ceniza, previamente calcinada en presencia de Na_2CO_3 , se mezcló con una solución alcalina que contiene cantidades especificadas de Na_2O y Al_2O_3 , y se dejó reaccionar en condiciones de temperatura controlada, analizando la conversión en fases zeolíticas obtenidas para las diferentes composiciones iniciales a diferentes tiempos de reacción. La reactividad de las diversas mezclas fue evaluada en términos de su conversión en zeolita NaA a través de DRX.

MATERIALES Y MÉTODOS

Caracterización físicoquímica

La composición de la ceniza volante se obtuvo utilizando una microsonda electrónica (EDAX), Tabla 1 (promedio de cuatro determinaciones). La caracterización de los sólidos iniciales y los productos de reacción fue realizada por DRX y SEM.

Síntesis Hidrotérmica

La ceniza volante proveniente de la Central Termoeléctrica de San Nicolás fue sometida a calcinación a $800\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 horas con 50% p/p de Na_2CO_3 (Carlo Erba p.a.) de acuerdo a la metodología descrita en [2]. Posteriormente se incorporó la ceniza calcinada a la mezcla de activación formada por cantidades apropiadas de NaOH (Carlo Erba p.a.), agua deionizada y NaAlO_2 (Carlo Erba p.a.), contenida en un reactor de polipropileno de 250 ml. Se mezclan con agitador magnético y se dejan en reposo a temperatura ambiente durante 48 h. Una vez finalizado el reposo, la mezcla conducente a la cristalización hidrotérmica se colocó en estufa a $100\text{ }^\circ\text{C}$ y se tomaron muestras a distintos tiempos de reacción. Los sólidos obtenidos se lavaron y se secaron a $110\text{ }^\circ\text{C}$.

Las composiciones de las mezclas de reacción usadas se detallan en la Tabla 2. Se designó como muestra patrón la denominada D7.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El análisis cristalográfico de la ceniza evidenció estructuras tales como mullita, cuarzo, hematita y calcita.

Tabla 1. Composición porcentual de las cenizas volantes.

óxidos	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	K_2O	CaO	TiO_2	Fe_2O_3
% Peso	0,77	1,57	27,41	62,83	0,67	1,8	1,38	3,50

XII Jornadas Argentinas de Tratamientos de Materiales

Los estudios DRX analizados por medio del método de Rietveld [3], muestran que las variaciones de alcalinidad y de agregado de fuente de aluminio adicional, dentro de los rangos estudiados, indican que es posible obtener fases zeolíticas NaA (A) e hidroxisodalita (HS), y otros productos tales como nefelina, albita, óxido de calcio aluminio y cristobalita. La muestra D7 (muestra patrón) evidenció el mayor grado de conversión en zeolita NaA, junto con la muestra D10. El porcentaje obtenido de conversión máxima de zeolita NaA fue 39% a t=23 h (Ensayo 7, muestra calcinada con Na₂CO₃, cuarta extracción en el tiempo de reacción denominada D724) para el primer caso y el mismo grado de conversión a las 5 h (Ensayo 10, muestra calcinada con Na₂CO₃, tercera extracción en el tiempo de reacción denominada D1023) para el segundo caso. En la Fig.1 se muestran los respectivos diagramas de DRX. La variación del porcentaje de NaOH (soluciones de activación D8 y D11) mostró que para un incremento de la alcalinidad el máximo de conversión en NaA se alcanza a tiempos menores, acelerándose también la aparición de zeolita HS. Por otra parte, la disminución del aluminato de sodio condujo a la formación de zeolita NaA, HS y trazas de zeolita X a t=3 h con un bajo porcentaje de conversión (12%). El incremento del aluminato permitió alcanzar la conversión máxima a tiempos menores que para D7 (5 h), Fig. 1. En lo referente a las variaciones porcentuales de agua en los rangos seleccionados, el incremento o la disminución de la misma (D12, D13 y D14) no condujo a variaciones sustanciales en la obtención de zeolita NaA con respecto a la muestra patrón. Con la disminución del 50% del agua a las 24 horas de reacción los picos característicos de la NaA a medida que avanza la reacción van desapareciendo para dar lugar a la formación de hidroxisodalita en 2 θ = 14.0 que es más estable. Con el aumento del 75% del agua se incrementa el tiempo necesario para la aparición de los picos de NaA.

Las reacciones llevadas a cabo sin pretratamiento de calcinación sin Na₂CO₃ (D15) condujeron a la formación de zeolitas tipo HS y trazas de NaP. En la reacción D16 (calcinación sin presencia de Na₂CO₃), a t=5 h se observó la formación de zeolita NaA y trazas de NaP y a t=30 h trazas de HS, detectándose presencia de cuarzo, mullita y albita.

Tabla 2. Variaciones de las composiciones de la mezcla patrón.

Muestra	Pretratamiento		Solución de activación (g)			t de reacción (h)	Conversión máx. en zeolita NaA		Tipo
	Calcinación	Na ₂ CO ₃	NaOH	H ₂ O	NaAlO ₂		Hora	%	
D7	Si	Si	3,56	87,6	1,2	0, 3, 23, 30	23	39	A + Tr HS
D8	Si	Si	1,78	87,6	1,2	0, 5, 24, 48	48	35	A + HS
D9	Si	Si	3,56	87,6	0,9	0, 3, 5, 24	31	12	A + HS + Tr X
D10	Si	Si	3,56	87,6	1,5	0, 5, 24, 31	5	39	A + Tr HS
D11	Si	Si	5,34	87,6	1,2	0, 3, 21, 48	3, 27	35	A + Tr HS
D12	Si	Si	3,56	131,4	1,2	0, 21, 45	21	34	A + Tr HS
D13	Si	Si	3,56	43,8	1,2	0, 3, 24	3	34	A + Tr HS
D14	Si	Si	3,56	153,3	1,2	0, 24, 48	48	35	A + Tr HS
D15	No	No	3,56	87,6	1,2	0, 5, 24, 30	-	-	HS + P
D16	Si	No	3,56	87,6	1,2	0, 5, 24, 30	24	19	A + P

*A: Zeolita A
 HS: Hidroxisodalita
 P: Zeolita P

Tr HS: Trazas de hidroxisodalita
Tr X: Zeolita X

En la Fig. 2 se muestra el porcentaje de conversión en NaA en función del tiempo de reacción para las distintas composiciones.

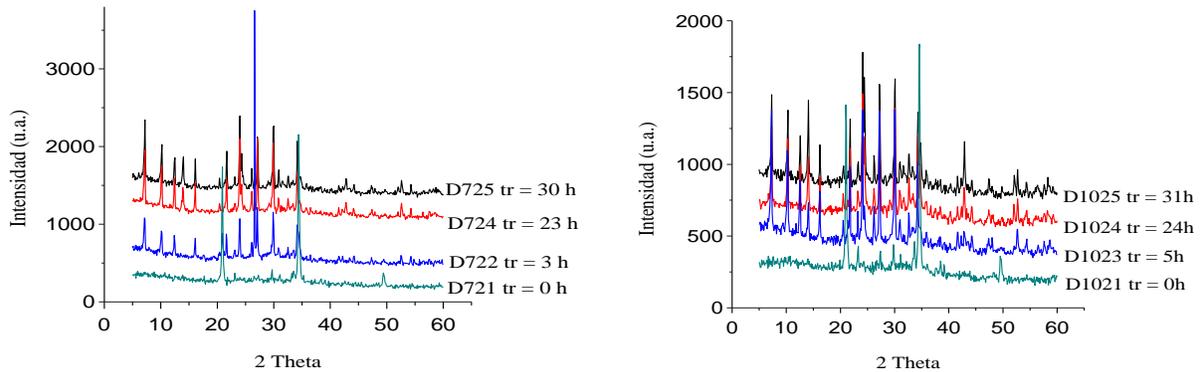


Figura 1. DRX de las reacciones con mayor conversión de zeolita. t_r = tiempo de reacción

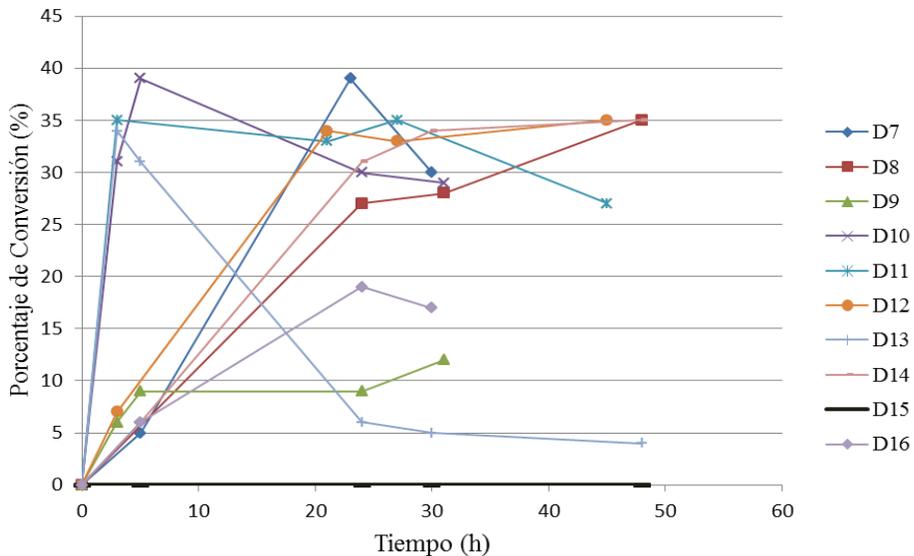


Figura 2. Conversión en NaA (%DRX) en función del tiempo para los diferentes ensayos.

De acuerdo al diagrama de RX y a su análisis usando el método de Rietveld, se encuentra que en la mayoría de las mezclas se obtuvo zeolita NaA como componente mayoritario de interés tecnológico.

La Fig. 3 muestra las micrografías correspondientes a las partículas de ceniza en su estado inicial (Fig. 3.a) y el producto obtenido en el ensayo D7 a las 23 h de reacción (Fig. 3.b, 3.c y 3.d), donde se puede apreciar la formación de cubos de $6\mu\text{m}$ de arista sobre la superficie de una

microesfera, una morfología típica de la zeolita A. En la tabla 3 se indica el análisis composicional EDAX correspondiente a un promedio obtenido sobre la imagen SEM mostrada en la Fig. 3.d.

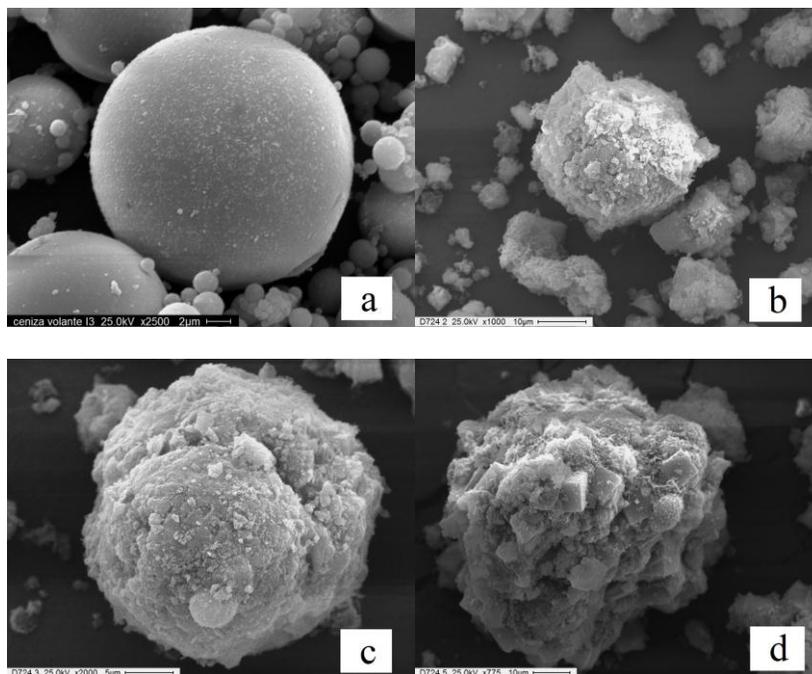


Figura 3. Evolución de la síntesis hidrotérmica.

Tabla 3. Análisis EDAX del producto obtenido en el ensayo D7 (D724)

óxido	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃
%Peso	19,70	1,15	31,37	43,62	-	2,26	0,49	1,42

CONCLUSIONES

En la búsqueda de optimizar la zeolitización de cenizas industriales, se demostró que la aplicación de un pretratamiento de calcinación en presencia de Na₂CO₃ aumenta considerablemente la reactividad de este residuo industrial, favoreciendo su conversión en diferentes productos. Se observa que en general durante las primeras horas se produce la cristalización de zeolita NaA y luego formación de hidroxisodalita con diferentes porcentajes máximos de conversión en zeolita NaA que disminuyen a medida que aumenta la cristalización de HS.

Fue posible además determinar las condiciones de síntesis que permiten lograr una conversión apreciable de las cenizas industriales pretratadas en zeolita NaA. Se estudió la evolución de la reacción de cristalización usando diferentes composiciones químicas de las mezclas iniciales de reacción y se determinaron condiciones de síntesis que permiten obtener valores de conversión en zeolita NaA cercanos al 40% para tiempos cercanos a las 3h. Estos valores representan una alta mejora en la conversión, si se compara con los resultados de conversiones cercanas al 16% obtenida cuando se realiza la síntesis usando la ceniza volante sin calcinar o la ceniza volante calcinada sin utilizar carbonato de sodio Na₂CO₃.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Dra. Nancy Quaranta por proveer las cenizas volantes industriales para la realización del presente trabajo.

REFERENCIAS

1. Ahmaruzzaman M. A review on the utilization of fly ash; *Progress in Energy and Combustion Science* 36 (2010) 327–363.
2. Gonzalez M., Firpo N. y Basaldella, E. Materiales zeolíticos para purificación de aguas obtenidos a partir de catalizadores de cracking agotados; XVI Congreso Argentino de Catálisis; 2009.
3. H. M. Rietveld, A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures, *J. Appl. Crystal.* 2 (1969) 65-71.