

ESTUDIO DE DIFERENTES CONDICIONES DE SÍNTESIS PARA LA OBTENCIÓN DE ZEOLITA NaA A PARTIR DE CENIZAS INDUSTRIALES

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

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 mezcla con una solución alcalina que contiene cantidades especificadas de Na_2O y Al_2O_3 , y se deja reaccionar en condiciones de temperatura controlada, analizando la conversión en fases zeolíticas obtenida 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. Se optimizó la reacción de zeolitización utilizando como variables la relación en peso solución de activación/cenizas y el tiempo de reacción.

Materiales y métodos

Síntesis Hidrotérmica. La muestra de cenizas volantes proveniente de una Central Termoeléctrica fue sometida a calcinación a 800 °C durante 2 horas con 50% p/p de Na_2CO_3 . Posteriormente se incorporó la ceniza calcinada a la mezcla de activación formada por 3,56 g NaOH, 87,6 g de agua y 1,2 g NaAlO_2 contenida en un reactor de polipropileno de 250 ml. Una vez finalizado el reposo de 48 h, la síntesis conducente a la cristalización hidrotérmica se realizó en estufa a 100°C. Los reactores fueron equilibrados a la temperatura de reacción. Se tomaron muestras a distintos tiempos de reacción. Los sólidos obtenidos se lavaron y se secaron a 110°C (muestra patrón, D7).

Las composiciones de las mezclas de reacción usadas con respecto a D7 se detallan en la Tabla I.

Tabla I. Variaciones de las composiciones de la mezcla patrón

Muestra	Pretratamiento		Solución de activación, g			t de reacción, h
	Calcinación	Na_2CO_3	NaOH	H_2O	NaAlO_2	
D7	Si	Si	3,56	87,6	1,2	0, 3, 5, 30
D8	Si	Si	1,78	87,6	1,2	0, 5, 24, 48
D9	Si	Si	3,56	87,6	0,9	0, 3, 5, 24
D10	Si	Si	3,56	87,6	1,5	0, 3, 24, 31
D11	Si	Si	5,34	87,6	1,2	0, 3, 21, 48
D12	Si	Si	3,56	131,4	1,2	0, 21, 45
D13	Si	Si	3,56	43,8	1,2	0, 3, 24
D14	Si	Si	3,56	153,3	1,2	0, 24, 48
D15	No	No	3,56	87,6	1,2	0, 5, 24, 30
D16	Si	No	3,56	87,6	1,2	0, 5, 24, 30

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

Resultados y discusión

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

Tabla II. Composición porcentual de las cenizas volantes.

Elemen.	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

Los estudios DRX muestran que para todos los ensayos al inicio de la reacción se observan trazas de la zeolita NaA (LTA), hidroxisodalita (HS) y aparecen otros picos que, determinados por medio del método Ritveld, se deben a productos tales como nefelina, óxido de calcio aluminio y cristobalita. La muestra D7 (muestra patrón) evidenció el mayor grado de zeolitización, con formación de zeolita LTA a $t=3$ h y trazas de HS a $t=24$ h; el porcentaje de conversión máxima de zeolita LTA fue 39% a $t=23$ h. La variación del porcentaje de NaOH (soluciones de activación D8 y D11) mostró que para un incremento del mismo se alcanza un mayor porcentaje de conversión a tiempos menores. La disminución del aluminato de sodio condujo a la formación de zeolita LTA, 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 LTA 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 sodalita en $2\theta=14.0$. 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 con Na_2CO_3 (D15) condujeron a la formación de zeolitas tipo HS y trazas de NaP, detectándose presencia de cuarzo, mullita y albita. En la reacción D16 (calcificación sin presencia de Na_2CO_3), a $t=5$ h se observó la formación de LTA y trazas de NaP y a $t=30$ h trazas de HS con un porcentaje de conversión máxima de LTA del 19% a las 24 h.

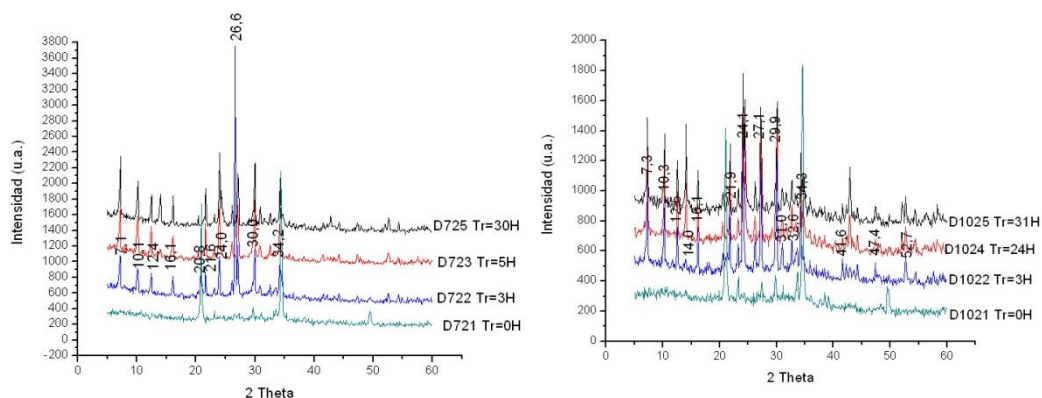


Figura I. DRX de las reacciones con mayor conversión de zeolita NaA

Conclusión

Se logró la conversión de cenizas volantes en materiales de apreciable contenido en fases zeolíticas que poseen reconocidas aplicaciones tecnológicas. La calcinación en presencia de carbonato de sodio como pretratamiento de activación posibilitó la formación de zeolita NaA como componente mayoritario. Se comprobó adicionalmente que una fuente extra de aluminio también contribuye a mejorar la conversión en zeolita NaA

Referencias

[1] Ahmaruzzaman M. "A review on the utilization of fly ash". Progress in Energy and Combustion Science 36 (2010) 327–363

Agradecimientos

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