

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} y E.I. Basaldella^{a,b}

^a Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencia y Tecnología de los Materiales, CITEMA (UTN-FRLP) Av. 60 esq. 124 s/n, 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. eib@quimica.unlp.edu.ar

Resumen

En este trabajo se propuso zeolitizar una ceniza volante industrial a través de un proceso hidrotermal. Para ello, se probó mejorar su reactividad sometiéndola a un pretratamiento de calcinación en presencia de compuestos fundentes como Na₂CO₃, NaOH y ClNa. Fue también pretratada por molienda. Una vez activada, se preparó una mezcla de reacción agregándole cantidades especificadas de Na₂O y Al₂O₃. Luego de la reacción en condiciones de temperatura controlada, se analizó la conversión en fases zeolíticas obtenidas a diferentes tiempos de reacción. La reactividad de diversas mezclas se evaluó en términos de su conversión en zeolita NaA a través de DRX, SEM y EDX. Se observó que la aplicación de un pretratamiento adecuado de calcinación y fusión alcalina, condujo a un aumento de la reactividad de las cenizas.

Palabras clave: Zeolita, ceniza volante, síntesis hidrotermal.

Introducción

La ceniza volante es uno de los desechos sólidos generados en centrales de energía de carbón incinerado. Es el resultado de la transformación, fundición y/o gasificación de la materia orgánica relacionada con el carbón. Debido a que este material inorgánico comprende aproximadamente 5-20% del total del carbón, grandes cantidades de ceniza volante son generadas todos los años como consecuencia de la generación de electricidad. Desde que el uso de carbón para la generación de energía comenzó en 1920, millones de toneladas de ceniza y subproductos relacionados han sido generadas. La producción anual actual de ceniza de carbón en el mundo es calculada en alrededor de 600 millones de toneladas, la ceniza volante constituye aproximadamente 500 millones de toneladas, un 75 – 80% de la ceniza total producida¹. La ceniza volante puede ser considerada como el quinto recurso de materia prima más grande del mundo.

De la perspectiva de la generación de energía, la ceniza volante es un material de desperdicio, mientras que desde una perspectiva de utilización del carbón, la ceniza volante es un recurso aún utilizado; las productoras de electricidad están buscando la forma de explotarla. La industria del cemento lo utiliza como una materia prima para la producción de hormigón. Los Estados Unidos produjeron aproximadamente 180 millones de metros cúbicos de hormigón utilizando aproximadamente el 50% de ceniza volante como un material cementicio suplementario^{2,3}.

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 aluminosilicatos amorfos, que tienen gran semejanza química con los productos tradicionalmente usados para la fabricación de zeolitas⁴. Las zeolitas comprenden un grupo grande de microporos sólidos cristalinos con las estructuras bien definidas que contienen principalmente aluminio, silicio y oxígeno en su estructura regular tanto como cationes y agua en los poros. Zeolitas naturales y sintéticas son bien conocidas por su habilidad de actuar como catalizadores, intercambiadores iónicos y absorbentes. Debido a estas habilidades encuentran muchas aplicaciones potenciales en los campos del control de contaminación^{5,6}, la dirección de residuos radiactivos^{7,8}, las reacciones de producto petroquímico^{9,10}, la purificación de agua^{11,12}, la purificación de gases y agricultura. Por lo tanto, la producción de zeolitas que usa ceniza volante como un recurso constituye un asunto importante del control de desechos.

Dependiendo de la reactividad de las cenizas, el método usado para su conversión en zeolitas involucra un proceso hidrotermal, en donde la ceniza volante 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 la ciudad de San Nicolás, Santa Fe, 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 inicial de reacción sobre la conversión en zeolita NaA.

Materiales y métodos

Caracterización fisicoquímica: 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.

Tabla 1. Composición porcentual de las cenizas volantes.

óxidos	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃
% Pes.	0,77	1,57	27,41	62,83	0,67	1,8	1,38	3,50

Síntesis Hidrotérmica: Las muestras evaluadas son mezclas de la ceniza volante con diferentes porcentajes de fundentes (Na₂CO₃ (Carlo Erba p.a.), NaOH (Anedra) o NaCl (Especialidades Químicas). que fueron calcinadas a 800 °C durante 2 horas y opcionalmente tratadas por molienda exhaustiva. La molienda se realizó usando un molino oscilante del tipo Herzog HSM 100 durante períodos de tiempo determinados.

Posteriormente se incorporó la mezcla a una solución formada por cantidades apropiadas de NaOH (Carlo Erba p.a.), agua deionizada y NaAlO₂ (Carlo Erba p.a. y Alum S.R.L.), contenida en un reactor de polipropileno de 250 ml. Se mezclaron con agitador magnético y se dejaron 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 °C y se tomaron muestras a distintos tiempos de reacción. Los sólidos obtenidos se lavaron y se secaron a 110 °C. Las composiciones de las mezclas de reacción usadas se detallan en la tabla 2.

Tabla 2. Composiciones de las mezclas de reacción.

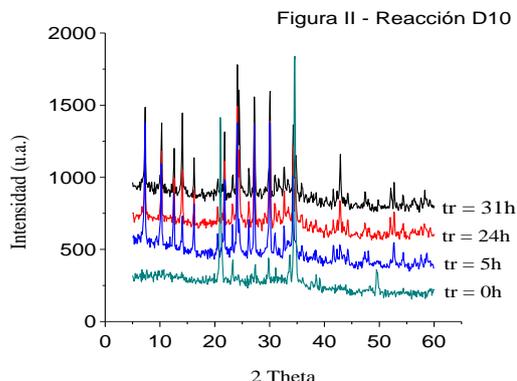
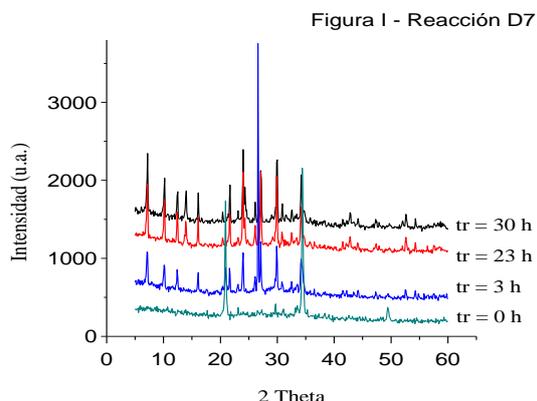
Muestra	Solución de activación (g)			Conv. Máx en zeolita NaA		Tipo
	NaOH	H ₂ O	NaAlO ₂	Hora	%	
D7	3,56	87,6	1,2	23	39	A + Tr HS
D8	1,78	87,6	1,2	48	35	A + HS
D9	3,56	87,6	0,9	31	12	A + HS + Tr X
D10	3,56	87,6	1,5	5	39	A + Tr HS
D11	5,34	87,6	1,2	3, 27	35	A + Tr HS
D12	3,56	131,4	1,2	21	34	A + Tr HS
D13	3,56	43,8	1,2	3	34	A + Tr HS
D14	3,56	153,3	1,2	48	35	A + Tr HS
D15	3,56	87,6	1,2	-	-	HS + P
D16	3,56	87,6	1,2	24	19	A + P
D17	3,204	87,6	1,5	21	31	A + HS
D18	2,848	87,6	1,5	27	35	A + HS
D19	3,4	87,6	1,5	22	30	A + HS
D20	3,26	87,6	1,8	3	33	A + HS
D21	3,16	87,6	2	3	14	A + HS
D22	3,56	87,6	1,2	-	-	P
D23	3,56	87,6	1,2	-	-	P
D24	3,56	87,6	1,2	-	-	P
D25	3,204	87,6	1,5	24	21	A + P
D26	3,204	87,6	1,5	-	-	Tr X + Tr P
D27	3,204	87,6	1,5	3	26	A + HS
D28	5,284	87,6	1,5	3	13	A + HS + Tr P
D29	4,724	87,6	1,5	3	19	A + Tr HS + P

Resultados y discusión

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

Análisis de los productos de reacción. En las reacciones D7 a D14 y de la D17 a la D21 se usó ceniza calcinada con 50% p/p de Na₂CO₃. Los resultados obtenidos 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 la nefelina, albita, óxido de calcio aluminio y cristobalita. El porcentaje máximo de conversión obtenido de zeolita NaA fue de 39% a 23 horas de reacción en el ensayo D7 y el mismo grado de conversión a las 5 horas de reacción en el ensayo D10. En la figura 1 y 2 se muestran los respectivos diagramas de DRX. Tomando como referencia el ensayo D7, la variación del porcentaje de NaOH (solución de activación D8 y D11) mostró que un incremento de la alcalinidad acelera la conversión en zeolita NaA, acelerándose también la aparición de hidroxisodalita (HS). Por otra parte, la disminución del aluminato de sodio condujo a la formación de zeolita NaX.

hidroxisodalita (HS) y trazas de zeolita (X) a 3 horas de reacción con un bajo porcentaje de conversión (12%).



Un incremento del aluminato de sodio permitió alcanzar la conversión máxima a tiempos menores. Es posible regular el tamaño y la morfología de los cristales modificando la concentración de aluminio en las mezclas al inicio, con el cambio del tiempo total del proceso de síntesis.

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 aumentos sustanciales en la obtención de zeolita NaA con respecto a la muestra D7.

Las reacciones llevadas a cabo sin pretratamiento de calcinación (D15) ó condujeron a la formación de hidroxisodalita (HS) y trazas de zeolita NaP. En la reacción D16 (calcinación a 800°C sin Na₂CO₃) a 5 horas de reacción se observó la formación de zeolita NaA y trazas de NaP y 30 horas de reacción trazas de hidroxisodalita (HS), detectándose presencia de cuarzo, mullita y albita.

Se observa que disminuyendo un 10% (D17) y un 20% (D18) el NaOH tomando como base el (D10) se obtiene un buen porcentaje de conversión entre 30 y 35%.

Luego, aumentando los porcentajes de NaAlO₂ un 20% (D19), 34% (D20) y 40% (D21) con una leve variación del NaOH para mantener constante el Na₂O con respecto a la reacción (D7) se obtuvo un pico en el porcentaje de conversión con el aumento del 34% del NaAlO₂ con 33% de conversión en zeolita NaA.

Para las reacciones con cenizas molidas durante un tiempo de 60 s. (D22), 300 s. (D23) y 600 s. (D24) sin pretratamiento de calcinación, se obtuvo en todas ellas como componente mayoritario zeolita NaP, acompañada de hidroxisodalita (HS) y algunas trazas de zeolita NaA.

En la reacción D25, se utilizó ceniza volante calcinada con NaOH 25% p/p (Anedra) y se encontró la formación de zeolita NaA con un 21% de conversión.

En el caso del ensayo D26, se utiliza la ceniza volante calcinada con ClNa 25% p/p, obteniéndose trazas de zeolita NaP y X.

Ensayos adicionales, donde se se utiliza ceniza molida durante 600 segundos y calcinada con 50% p/p de Na₂CO₃ (D27), ceniza calcinada con 25% p/p de NaOH (D28), 30% p/p de NaOH (D29), no se obtienen conversiones mayores a las del Ensayo D10.

La figura 3 muestra micrografías correspondientes a las partículas de ceniza en su estado inicial (Figura 3a) y el producto obtenido en el ensayo D7 a las 23 horas de reacción (Figura 3d), donde se puede apreciar la formación de cubos de 6 μm de arista sobre la superficie de una microesfera, una morfología típica de la zeolita NaA.

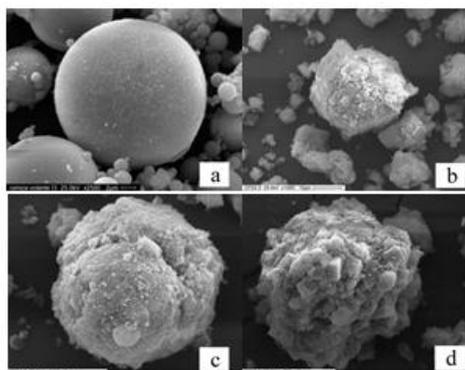


Figura 3. Evolución de la síntesis hidrotermica.

En la tabla 3 se indica el análisis composicional EDAX correspondiente a un promedio obtenido sobre la imagen SEM mostrada en la (Figura 6d).

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

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 volantes, 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 la formación de hidroxisodalita (HS) con diferentes porcentajes máximos de conversión en zeolita NaA que disminuyen a medida que aumenta la cristalización de hidroxisodalita (HS).

Fue posible además determinar las condiciones de síntesis que permiten lograr una conversión apreciable de las cenizas volantes 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 3 horas. 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, la ceniza volante calcinada sin Na₂CO₃. El análisis de los resultados obtenidos utilizando otros fundentes tampoco mejoró la conversión en zeolita NaA.

Agradecimientos

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

Referencias

- 1- Joshi RC, Lothia RP. "Fly ash in concrete: production, properties and uses. In: *Advances in concrete technology*", vol. 2. Gordon and Breach Science Publishers; (1997).
- 2- Garrabrants AC, Kosson DS, Delapp R, Van Der Sloot HA. "Effect of coal combustion fly ash in concrete on the mass transport release of constituents of potential concern". *Chemosphere* (2014) 103: 131-9.

- 3- Liu R, Durham SA, Rens KL, *"Effects of post-mercury-control fly ash on fresh and hardened concrete properties"*. Constr. Build. Mater (2011) 25:3283-90.
- 4- Ahmaruzzaman M. *"A review on the utilization of fly ash"*. Progress in Energy and Combustion Science 36 (2010) 327–363
- 5- Wajima T, Kuzawa K, Ishimoto H, Tamada O, Nishiyama T. *"The synthesis of zeolite P, Linde type A and hydrosodalite zeolites from paper sludge ash at low temperatura (80 °C): optimal ash-leaching condition for zeolite synthesis"*. Am mineral (2004) 89:1694-700.
- 6- Moreno N, Querol X, Ayora C, Alastuey A, Fernández-Pereira C, Janssen-Jurkovicová M. *"Potential enviromental applications of pure zeolitic material synthesized from fly ash"*. J. Environ. Eng. (2001) 127: 994-1002.
- 7- Malekpour A, Millani MR, Kheikhah M. *"Synthesis and characterization of a NaA zeolite membrane and its application for desalination of radioactive solutions"*. Desalination (2008) 225: 199-208.
- 8- Sinha PK, Panicker PK, Amalraj RV, Krishnasamy V. *"Treatment of radioactive liquid waste containing caesium by indigenously available synthetic zeolites: a comparative study"*. Waste Manage (1995) 15: 149-57.
- 9- Landau MV, Vradman L, Valtchev V, Lezervant J, Liubich E, Talianker M. *"Hydrocracking of heavy vacuum gas oil with a Pt/H-beta Al₂O₃ catalyst: effect of zeolite crystal size in the nanoscale range"*. Ind. Eng. Chem. Res. (2003) 42:2773-82.
- 10- Babajide O, Musyoka N, Petrik L, Ameer F. *"Novel zeolite NaX synthesized from fly ash as a heterogeneous catalyst in biodiesel production"*. Catal. Today (2012) 190:54-60.
- 11- Savage N, Diallo MS. *"Nanomaterials and wáter purification: opportunities and challenges"*. J. Nanoparticle Res. (2005) 7:331-42.
- 12- Fan Y, Zhang F-S, Zhu J, Liu Z. *"Effective utilization of waste ash from MSW and coal co-combustion power plant-zeolite synthesis"*. J. Hazard. Mater. (2008) 153:382-8.