

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

J. D. Monzón¹; Andrea M. Pereyra^{1,2} y E. I. Basaldella^{1,2}

¹ Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencia y Tecnología de los Materiales. CITEMA (UTN-FRLP), Av. 60 esq. 124 s/n, 1900 La Plata, Buenos Aires, Argentina.

² Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas – Dr. Jorge J. Ronco. CINDECA (CONICET-CIC – UNLP), Calle 47 N° 257, La Plata, Buenos Aires, Argentina. e-mail: 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 sometiendo 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. La producción anual actual de ceniza volante constituye aproximadamente 500 millones de Tn [1], pudiendo ser considerada como el quinto recurso de materia prima más grande del mundo [2]. Éstas constituyen un desecho muy utilizado como materia prima para la síntesis de zeolitas, dado que sus componentes principales son aluminosilicatos amorfos [3].

En este trabajo se evaluó la reactividad de cenizas volantes provenientes de una central termoeléctrica situada en la ciudad de San Nicolás, Santa Fe, Argentina, en términos de su conversión en zeolitas de interés industrial.

Metodología

Caracterización fisicoquímica: La composición de la ceniza se obtuvo utilizando una microsonda EDAX. La caracterización de los sólidos iniciales y los productos de reacción fue realizada por DRX, SEM y FTIR.

Síntesis Hidrotérmica: Las muestras se sometieron a calcinación a 800 °C durante 2 h, exceptuando la D15 y D22 a D26. En la mayoría de las muestras se aplicó además el tratamiento por fusión alcalina empleando soluciones de Na₂CO₃, NaOH y ClNa. Las muestras D22, D23 y D24 a D26 fueron además sometidas a molienda durante 1, 5 y 10 min respectivamente, usando un molino oscilante del tipo Herzog HSM 100. La D29 también fue molida por 10 min y además fue calcinada a 800 °C durante 2 horas con 50% p/p de Na₂CO₃ [4]. Posteriormente se incorporó la ceniza calcinada a la mezcla de activación, 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. 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 se detallan en la Tabla 1.

Resultados y Discusión

La composición de la ceniza volante se observa en la Tabla 2. El análisis cristalográfico de la ceniza evidenció estructuras tales como la mullita, cuarzo, hematita y calcita.

Tabla 1. Estructuras obtenidas de acuerdo a las 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 | 87,65 | 1,5 | 22 | 30 | A + HS |
| D20 | 3,26 | 87,68 | 1,8 | 3 | 33 | A + HS |
| D21 | 3,16 | 87,7 | 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 |

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 |

La influencia del tipo de pretratamiento aplicado, del tiempo de molienda y de la composición de la solución de activación empleada sobre el porcentaje de conversión alcanzado y el tipo de estructuras formadas, puede observarse en la Tabla 1. Los estudios DRX analizados por medio del método de Ritveld [5], 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 hidrosodalita (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), Tabla 1 y Figura 1. La Figura 2 muestra micrografías correspondientes a las partículas de ceniza en su estado inicial (Figura 6a) y el producto obtenido en el ensayo D7 a las 23 horas de reacción (Figura 6d), donde se puede apreciar la formación de cubos de 6 μm de arista sobre la superficie de una microsfera, una morfología típica de la zeolita NaA. En la tabla 3 se indica el análisis composicional EDAX correspondiente a un promedio obtenido sobre la imagen SEM mostrada en la (Figura 6d).

Se observa que en general durante las primeras horas se produce la cristalización de zeolita NaA y luego la formación de hidrosodalita con diferentes porcentajes máximos de conversión en zeolita NaA que disminuyen a medida que aumenta la cristalización de hidrosodalita (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 o la ceniza volante calcinada sin utilizar Na₂CO₃.

En las últimas reacciones analizadas incorporando un componente alcalino en la calcinación no se obtuvo un porcentaje de conversión de zeolita NaA elevado. Con un pretratamiento de molienda solamente se obtuvo zeolita NaP, que a los intereses del trabajo y desarrollo de la investigación del proceso de conversión en zeolitas esta última pierde importancia.

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] Mukherjee AB, Zevenhoven R, Bhattacharya P, Sajwan KS, Kikuchi R. "Mercury flow via coal and coal utilization by-product: a global perspective". *Resour Conserv. Recycl.* (2008) 52 (4): 571-591.
- [3] Ahmaruzzaman M. "A review on the utilization of fly ash". *Progress in Energy and Combustion Science* 36 (2010) 327-363
- [4] 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).
- [5] H. M. Ritveld, "A profile refinement method for nuclear and magnetic structures", *J. Appl. Crystal* 2 (1969) 65-71.

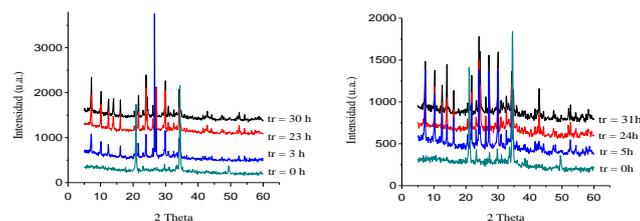


Figura 1. DRX de la reacción D7 y D10

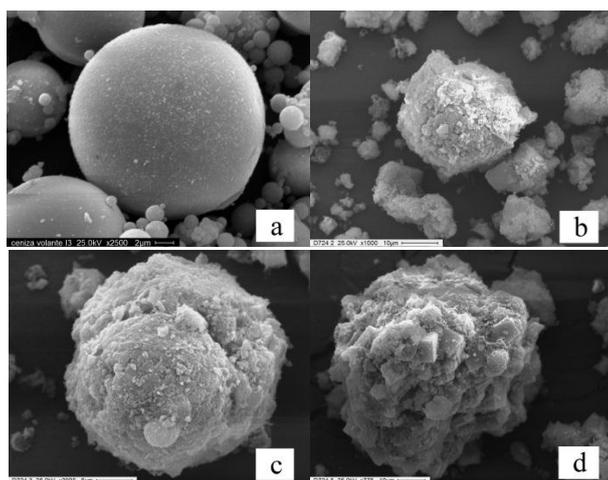


Figura 2. Evolución de la síntesis hidrotérmica.

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 |
|-------|-------------------|------|--------------------------------|------------------|------------------|------|------------------|--------------------------------|
| %Pes. | 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.