

1. INTRODUCCIÓN

La combustión del carbón produce en Europa alrededor de 55 millones de toneladas de residuos sólidos de combustión (ECOBA, 2001). Como máximo, el 50% de la producción anual de cenizas volantes es utilizada actualmente en la industria del cemento y del hormigón, pero ambas aplicaciones tienen un valor económico relativamente bajo. El resto de cenizas se depositan en vertederos cercanos a las centrales eléctricas o se utilizan como material de relleno, generalmente en minas de carbón. Dado el carácter pulvulento de este producto, el transporte y el apilado debe hacerse con adición de agua incluso en zonas donde ésta escasea. Este hecho comporta la creación de pantanos de cenizas de millones de toneladas, que posteriormente deben restaurarse y acondicionarse para evitar el peligro de contaminación de aguas subterráneas mediante la lixiviación de algunos metales pesados. Además, en poco tiempo, ocupan el territorio cercano a las centrales térmicas, con lo que los costes de transporte y restauración medioambiental se elevan considerablemente.

En realidad, nada de esto se adapta a las tendencias de sostenibilidad en la gestión de materias primas y medio ambiente. Por ello, de cara al futuro son previsibles legislaciones sobre residuos más exigentes, revisiones de los criterios de calidad para los lixiviados y objeciones a cualquier tipo de operación de vertido, que pueden suponer un fuerte incremento de los costes de gestión de las cenizas volantes. En consecuencia, está claramente justificado el interés de nuevos desarrollos tecnológicos para la utilización de este subproducto para la obtención de materiales de elevado interés industrial, como por ejemplo la síntesis de zeolitas. Por ello, esta tesis tiene como objetivos principales, optimizar la síntesis de zeolitas mediante el método de conversión directa y sintetizar zeolitas puras a partir extractos de sílice obtenidos de las cenizas volantes.

En este apartado se describe brevemente el funcionamiento de una central térmica de combustión de carbón y los subproductos que genera. Esto permitirá clasificarlos en función de su procedencia, y valorar los procesos que aportan soluciones técnicas a la utilización de los mismos. Así mismo, se revisan las cifras de producción y consumo de las cenizas volantes, así como la legislación vigente, para entender la problemática actual. A continuación, se explicará también qué son las zeolitas, y por qué se sintetizan a partir de las cenizas volantes. Finalmente, se revisan los conocimientos actuales sobre la solubilidad de la sílice en compuestos alumino-silicatos, dado que uno de los objetivos principales de esta tesis es la extracción de sílice de las cenizas volantes para sintetizar zeolitas puras.

1.1. RESIDUOS DE COMBUSTIÓN DEL CARBÓN

En una central térmica alimentada con carbón, el proceso de combustión se realiza en la caldera, donde la energía interna de las materias primas se libera generando calor. La mayor parte de las centrales eléctricas utilizan el calor para producir vapor de agua a alta

temperatura y presión; y éste produce un movimiento de las turbinas que, a su vez genera corriente eléctrica. Todo proceso de combustión genera un impacto ambiental y, en particular el de los carbones, con la producción de residuos sólidos que pueden causar problemas ambientales. Estos problemas no sólo afectan a la ordenación del territorio sino que, provocan riesgos de generación de polvo y de contaminación de aguas por lixiviación.

En función de la tecnología de combustión del carbón empleada, podemos distinguir entre los residuos generados en la combustión de lecho fluidizado y los residuos originados a partir del carbón pulverizado que son, en los que nos vamos a centrar en este trabajo. Aunque todas las categorías son importantes, se da un particular importancia a las cenizas volantes, ya que por si solas constituyen el mayor porcentaje, aproximadamente el 80 por ciento de los residuos originados a partir del carbón pulverizado, y principalmente porque son el material de estudio de esta tesis.

Los residuos de la combustión en lecho fluidizado se caracterizan por el contacto entre el combustible y las partículas no combustibles, que se mantiene en suspensión mediante un flujo ascendente del aire, a través del lecho. La principal ventaja de este sistema es que utiliza como partículas no combustibles absorbentes del azufre como la caliza, lo que supone, una considerable ventaja frente a los métodos convencionales, en los cuales, es necesario disponer de una instalación depuradora del SO₂ producido. Su alta capacidad para la retención in situ del azufre depende fundamentalmente de la relación calcio/azufre, temperatura del lecho, tipo y granulometría de la caliza y tiempo de residencia. Por tanto, las cenizas que produce este tipo de combustión presentan un elevado contenido en calcio, hecho que limita la síntesis de zeolitas. Por esta razón, estos materiales no se han estudiado en la presente tesis.

El proceso de combustión del carbón pulverizado genera diferentes tipos de residuos. Las escorias, cenizas de fondo y cenizas volantes se forman debido a los componentes minerales del carbón.

La Figura 1.1 muestra como el carbón pulverizado se quema a una temperatura entre 1400-1600 °C (Pietersen, 1993), y la materia mineral del carbón se funde en forma de escorias y cenizas de fondo que salen del combustor en estado fluido y se recogen en la boca del extractor de escorias. Estas escorias y las cenizas procedentes de la caldera constituyen como media aproximadamente un 17 % de los residuos totales generados en la combustión del carbón pulverizado. Este tipo de materiales, debido a sus propiedades físicas y su mayor granulometría, tienen usos más limitados que las cenizas volantes. No obstante, su utilización en fabricación de cemento, o bien, dependiendo de las características del material, como áridos en rellenos industriales, áridos en hormigón, bases de carreteras, techados, es muy común.

Los colectores de cenizas volantes pueden ser: ciclones sencillos, ciclones múltiples, precipitadores electrostáticos (Figura 1.1) y filtros textiles. La tecnología a utilizar depende de la eficiencia de retención requerida, pudiéndose alcanzar eficiencias del 60 - 70 % en los ciclones y > 99.5 % en los precipitadores electrostáticos y filtros textiles (Smith, 1987). En los precipitadores electrostáticos, la eficiencia de retención mejora con el número de campos conectados sucesivamente. Un inconveniente de los ciclones es que separan principalmente las fracciones de polvo grueso, dejando fracciones respirables de polvo fino, con mayor impacto potencial sobre la salud. Los filtros textiles son muy útiles para la separación de polvos finos con contenidos elevados en metales pesados.

Finalmente, los productos de la desulfurización del gas (mayoritariamente constituidos por sulfato cálcico), no son residuos de combustión propiamente dichos, sino que son subproductos del tratamiento de gases.

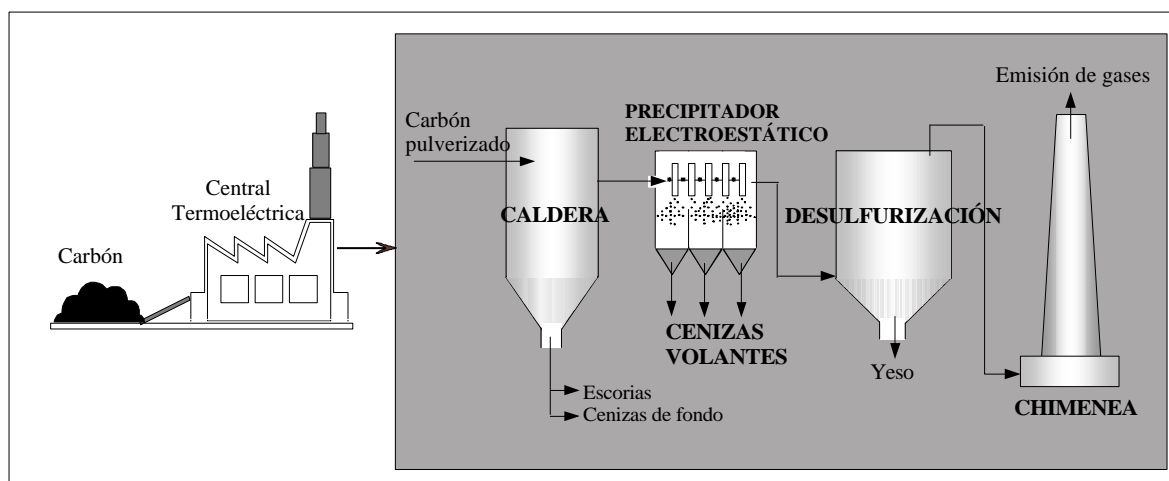


Figura 1.1. Esquema de la producción de las cenizas volantes, escorias y residuos de desulfurización.

1.1.1. Cenizas volantes

La primera norma Europea para materiales de construcción (EN450) define las cenizas volantes como granos de polvo que se componen principalmente de partículas vítreas esféricas, producidas durante la combustión de carbón pulverizado.

Según la Norma de ASTM C618 (American Society for Testing and Materials), existen principalmente dos tipos de cenizas volantes (ver Tabla 1.1):

- *Clase C*: Las cenizas volantes que se consideran en este grupo presentan propiedades cementíticas y puzolánicas, y en caso de utilizarse como cemento, el contenido en cal no puede sobrepasar el 20%.
- *Clase F*: Son las cenizas volantes que tienen bajo contenido en cal y presentan propiedades puzolánicas.

Tabla 1.1. Especificaciones para las cenizas según la Norma ASTM C 618.

	Clase C	Clase F
SiO ₂ +Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃	> 50 %	> 70
CaO	>10 %	<10 %
SO ₃	< 5.0 %	< 5.0
Alcalis disponibles como Na ₂ O	< 1.5 %	< 1.5 %
Pérdida a la incineración (LOI)	< 6.0 %, generalmente es <1 %	< 6.0 % generalmente es >3 %
Humedad	< 3.0 %	< 3.0

La composición de cada tipo de ceniza volante es muy diferente debido a que esta estrechamente relacionada con el tipo de carbón utilizado (Tabla 1.2), los tratamientos recibidos, manipulación y tecnología de combustión (Fraay, 1990). La relación de los tipos C y F de cenizas con los rangos de carbón, no es siempre adecuada dado que las características geoquímicas del carbón no siempre van ligados al rango (antracita a hulla y subbituminoso a lignito). Como muestra la Tabla 1.2 los componentes básicos de las cenizas volantes son: sílice (SiO₂), alúmina (Al₂O₃), óxidos de hierro (Fe₂O₃), de calcio (CaO), y en menores proporciones, de magnesio (MgO), sulfatos (SO₄²⁻), carbono (C) y álcalis (Na₂O y K₂O). Así mismo, como muestra la Tabla 1.3, la diferente composición de las cenizas volantes, se hace patente cuando se comparan carbones de distinta procedencia.

Tabla 1.2. Composición química de las cenizas volantes según el tipo de carbón del que proceden (Vadillo et al., 1995).

Componente	Bituminoso	Subbituminoso	Lignito
SiO ₂	20 - 60	40 - 60	15 - 45
Al ₂ O ₃	5 - 35	20 - 30	10 - 25
Fe ₂ O ₃	10 - 40	4 - 10	4 - 15
CaO	1 - 12	5 - 30	15 - 40
MgO	0 - 5	1 - 6	3 - 10
SO ₃	0 - 4	0 - 2	0 - 10
Na ₂ O	0 - 4	0 - 2	0 - 6
K ₂ O	0 - 3	0 - 4	0 - 4

Tabla 1.3. Composición de las cenizas volantes según los países que las producen (Vadillo et al., 1995).

	Australia	Canadá	Dinamarca	Alemania	Japón	Holanda	España	USA
SiO ₂	8 - 68	32 - 72	50 - 54	37 - 56	45 - 79	46 - 75	19 - 57	2 - 78
Al ₂ O ₃	5 - 35	11 - 29	26 - 28	22 - 31	17 - 33	21 - 38	12 - 41	3 - 46
Fe ₂ O ₃	1 - 32	6 - 55	7 - 12	9 - 23	1 - 13	5 - 12	3 - 21	4 - 48
CaO	2 - 37	3 - 22	1 - 5	2 - 13	0 - 11	0 - 11	1 - 51	1 - 49
MgO	1 - 27	1 - 5	1 - 6	2 - 6	0 - 3	0 - 4	0 - 3	0 - 14
Na ₂ O	0 - 6	0 - 9	0 - 1	0 - 1	0 - 3	0 - 2	0 - 1	0 - 12
SO ₃	0 - 12	0 - 1	0 - 1	0 - 1	0 - 1	0 - 7	0 - 8	0 - 32

Gran parte de estos óxidos componen fases cristalinas (Tabla 1.4) tales como, mullita (3Al₂O₃ · 2SiO₂) que se encuentra principalmente incorporada en las esferas de vidrio, cuarzo (SiO₂) que presenta una forma irregular, magnetita (Fe₃O₄) y hematita (Fe₂O₃), que pueden ser fácilmente identificadas mediante Difracción de Rayos-X.

Tabla 1.4. Composición mineralógica de las cenizas volantes, en % peso (Fly Ash Resource Center, 2001).

FASE	%
Vidrio aluminosilicatado	50-90
Mullita (Al ₆ Si ₂ O ₁₃)	3-40
Cuarzo (SiO ₂)	3-15
Magnetita (Fe ₃ O ₄)	0.1-3.5
Hematita (Fe ₂ O ₃)	<0.3-6
Cal libre (CaO)	<0.1-6
Periclasas (MgO)	-
Anhidrita (CaSO ₄)	0.2-15
Tridimita (SiO ₂)	-
Calcita (CaCO ₃)	<0.3-0.6
Feldespatos	<0.1-3

Las cenizas volantes también pueden presentar contenidos elevados en un gran número de elementos trazas en función de la composición del carbón y de la tecnología de combustión. Entre estos elementos figuran arsénico, bario, cadmio, cromo, mercurio, plomo y selenio (Tabla 1.5). Estas impurezas tienen un impacto negativo sobre la potencial utilización de las cenizas debido a las restricciones ambientales (Wasay, 1992, van der Hoek y Comans, 1994, Queralt et al., 1997 y Rice et al., 1997).

La Tabla 1.6 clasifica las partículas integrantes de las cenizas volantes en función a su morfología. Las cenizas volantes presentan un aspecto pulvulento, suave al tacto, con

coloración grisácea, dependiendo de la cantidad de hierro que poseen (que le da una coloración parda) y del contenido en carbón inquemado que presenta (que le proporciona una tonalidad más oscura). Si se observan al microscopio electrónico (Tabla 1.6), se puede apreciar que están constituidas principalmente por esferas compactas de tamaño variable y algunas huecas, estas últimas reciben el nombre de cenosferas (Figura 1.2). Las cenosferas son ligeras, inertes, compuestas principalmente de sílice y alúmina. Al lado de las cenosferas suelen encontrarse además fragmentos compactos irregulares vítreos y trozos esponjosos irregulares. Estas cenosferas pueden presentar otras esferas más pequeñas en su interior, en este caso, se denominan pleurosferas. La proporción de las partículas esféricas aumenta con la finura de la ceniza (Kokubu, 1969), y las partículas con alto contenido en calcio suelen ser gránulos esféricos y lisos, mientras que las que tienen altos contenidos de hierro son esferas más vítreas y con superficie rugosa.

Tabla 1.5. Rango de concentraciones medias de elementos trazas en las cenizas volantes (Fly Ash Resource Center, 2001).

ELEMENTO	mg/kg
Ba, Mn, Sr	100-2500
B, Zn, Cr, Cu, Ni, Pb, V, Li	50-500
Co, Rb, As	20-200
Cd, U, Th, Be, Ge, Sn, Se	1-50
Hg	<1

Tabla 1.6. Clasificación de las cenizas volantes mediante examen microscópico (Vadillo et al., 1995).

Tipo	Forma	Color	Cristalinidad y textura	Tamaño (µm)	Observaciones
1	Esférica	Incoloro	a) vítreas, transp. y sólidas b) vítreas con burbujas c) vítreas con cristales d) predominan cristalinas	0-20 0-20 0-20 10-50	
2	Esférica	Pardo-negro	poco coloreadas, vítreas y sólidas	5-30	El aumento de color: aumento contenido de hierro
3	Redonda	Blanco	Vítreas y esponjosas	10-200	Burbujas, cenosferas
4	Irregulares	Pardo	Parcialmente cristalinas, sólidas	10-200	Perfil irregular y superficie marcada
5	Irregulares	Variado	Parcialmente cristalinas, sólidas	50-500	Partículas aglomeradas
6	Irregulares	Negro	Sólidas porosas	20-200	Carbón inquemado
7	Angulares	Incoloro	Cristalinas, sólidas	10-100	cuarzo
8	Angulares	Rojo	Cristalinas, sólidas	5-50	hematita

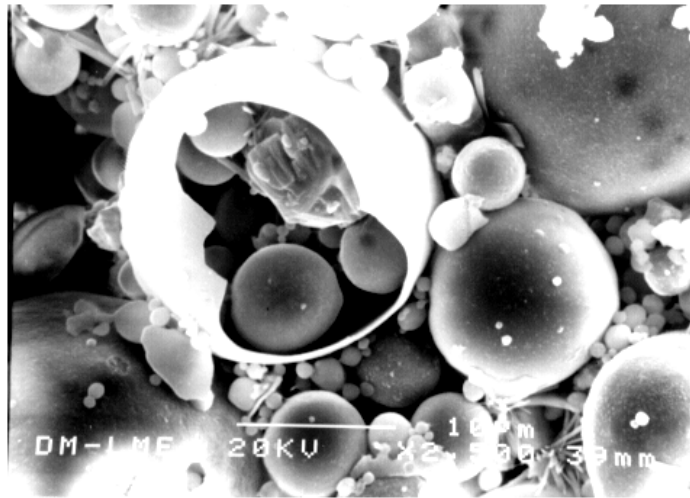


Figura 1.2. Aspecto de una cenosfera típica presente en cenizas volantes.

El tamaño de grano normalmente oscila entre el 1 y 200 μm de diámetro, pero aproximadamente el 80% de las partículas suelen tener un diámetro menor de 60 μm . La superficie específica puede aumentar mediante molienda, puesto que por desmenuzamiento pueden sacarse productos mucho más finos que son de gran importancia para sus posteriores aplicaciones. La densidad aparente se estima entre 0.5 y 0.8 g/cm^3 , próxima a la del cemento que, en las mismas condiciones es de 1 g/cm^3 . El peso específico suele variar entre 1.9 y 2.8 g/cm^3 . Este parámetro tiene importancia porque, una trituración de las partículas aumentaría la superficie específica, por disminución del número de huecos, y en consecuencia aumentaría la densidad aparente. Debido a la fina división en la superficie de contacto, las cenizas volantes tienen gran capacidad para absorber productos líquidos, pero únicamente presentan propiedades hidráulicas aquellas cenizas que presentan un contenido en cal mayor o cercana al 40%, además de sílice y alúmina, normalmente procedentes de centrales térmicas que queman lignitos alcalinos. Así pues, la presencia de alúmina, sílice y óxidos de calcio en estado vítreo dan la actividad hidráulica para la formación del cemento. Además, es fundamental determinar el valor de pérdida a la incineración (LOI, “loss on ignition”), ya que en la mayor parte de las cenizas se corresponde con la cantidad de carbón inquemado remanente en la ceniza volante, y es el indicador más significativo sobre la conveniencia del uso de dicha ceniza en la industria del cemento y del hormigón. A modo de resumen, la Tabla 1.7 muestra las principales propiedades físicas de las cenizas volantes.

Tabla 1.7. Propiedades físicas principales de las cenizas volantes.

PROPIEDAD FÍSICA	RANGO DE VALORES
Aspecto externo	Polvo fino, grisáceo
Tamaño de partícula	1 – 200 μm \varnothing
Superficie específica	0.2 – 25 m^2/g
Densidad	0.5 – 0.8 g/cm^3
Peso específico	1.9 – 2.8 g/cm^3
Fusión	950 – 1550 $^{\circ}\text{C}$
Absorción de líquido	20 – 30% de agua

1.1.2. Producción

Según datos de ECOBA (2001), en 1999 se produjeron en Europa (EU 15) aproximadamente 55 millones de toneladas de subproductos de combustión del carbón, de los cuales, el 86 % son los residuos de combustión del carbón propiamente dichos, y el 14 % restante son residuos de la desulfurización de los gases de combustión.

Los principales residuos de combustión del carbón son las cenizas volantes, la ceniza de fondo y la escoria. La Figura 1.3 detalla los porcentajes de producción de cada residuo de combustión del carbón en Europa, en 1999, según información suministrada por ECOBA (2001). Comparando estos valores con la producción en España, que según datos de Manz (1997a), produce 9 Mt entre escorias y cenizas por año (1.5 Mt de escorias y 7.5 Mt de cenizas volantes), podemos decir que España produce aproximadamente un 20 % de las cenizas volantes totales de Europa.

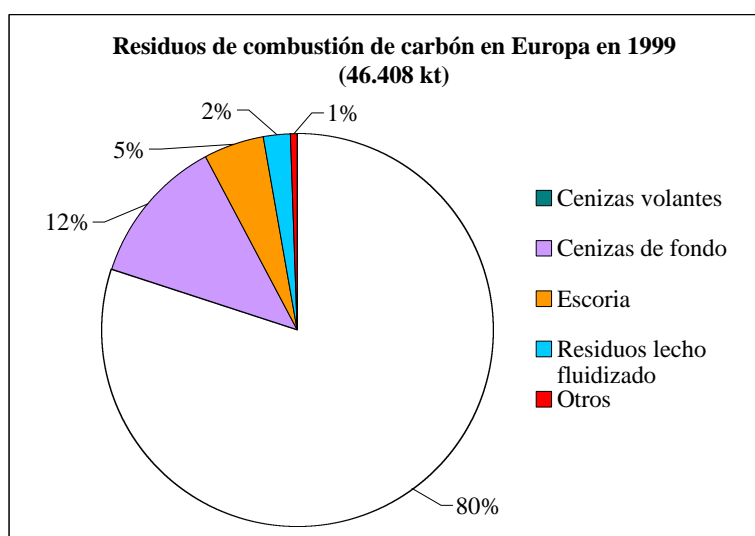


Figura 1.3. Producción de cada residuo de combustión del carbón en Europa, en 1999 (ECOBA, 2001)

A causa del rápido crecimiento de la utilización del carbón pulverizado en las centrales térmicas entre los años 70-80, junto con el incremento de las restricciones medioambientales, se intenta estudiar como hacer de las cenizas volantes un material aprovechable.

1.1.3. Utilización

Teniendo en cuenta que por cada tonelada de carbón pulverizado que se quema se producen aproximadamente unos 200 kg de cenizas volantes, el consumo del carbón pulverizado origina problemas ambientales debido a la acumulación de cenizas volantes en grandes depósitos en zonas próximas al lugar de consumo. En la mayoría de casos, se tiende a utilizar los residuos de combustión del carbón reemplazando otros recursos naturales y por tanto ofrece beneficios ambientales. Como ilustra la Figura 1.4, en Europa se utiliza como media un 40 % de las cenizas volantes como material de relleno en la restauración en minería y casi el 50 % se recicla, principalmente en la industria del cemento y del hormigón.

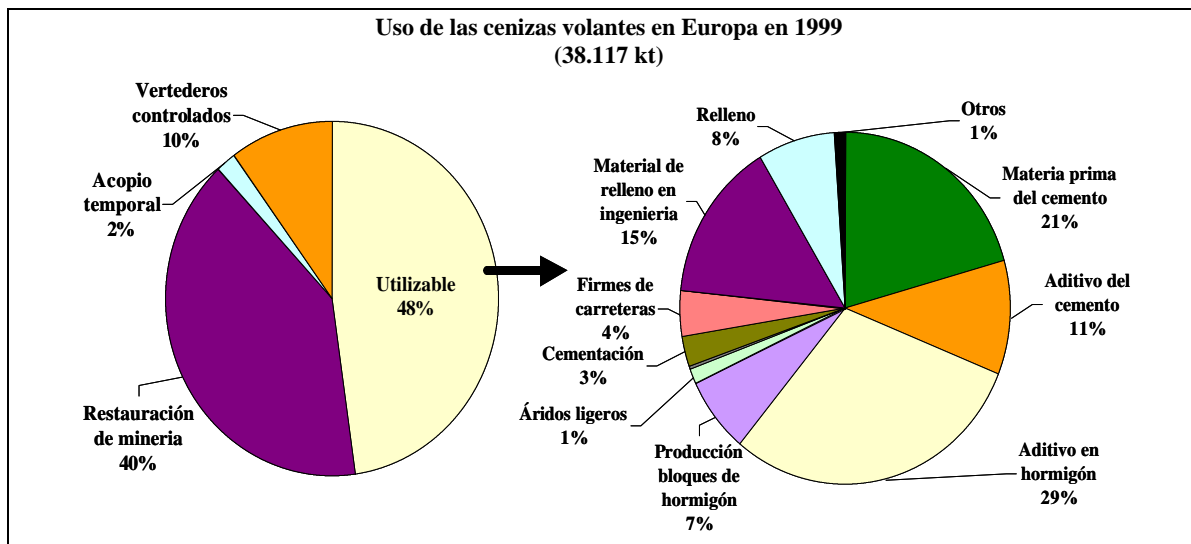


Figura 1.4. Principales usos de las cenizas volantes en Europa en 1999 (ECOBA, 2001).

Las cenizas volantes pueden utilizarse en la fabricación de cemento como aditivo, o como materia prima (Kokubu, 1969, Kalwa y Ropska, 1979) para elaborar el clínquer constituido de caliza, sílice y alúmina (Idorn, 1982 y Anderson y Jackson, 1983). Una de las propiedades más importantes de las cenizas volantes es su carácter puzolánico, es decir, su capacidad para combinarse con la cal para formar un aglomerado hidráulico. Por ello los

cementos a partir de cenizas volantes tienen un poder de retención de agua excepcional y un elevado poder aglomerante (Helmuth, 1986). Además este modo de reutilización de las cenizas volantes agrega una etiqueta verde a la construcción, porque esta técnica permite reducir la emisión de CO₂ que se generaría al producir la fracción de cemento sustituido por las cenizas volantes, al mismo tiempo que se reduce el consumo de materias primas naturales.

La utilización de cenizas volantes en la fabricación de hormigón tiene como finalidad la reducción de la cantidad de cemento. La sustitución de una fracción del cemento del hormigón por cenizas volantes resuelve satisfactoriamente este problema (Gebler y Klieger, 1986, Goñi et al., 1997, Manz, 1997b). Así pues, las cenizas volantes pueden utilizarse en el hormigón de dos maneras: como elementos activos, aprovechando su puzolanicidad, o como elemento inerte es decir, como árido. Las cenizas se incorporan al hormigón para mejorar la granulometría de la arena, para formar parte del conglomerante como producto cementicio o para ambas finalidades.

Tanto si las cenizas volantes se incorporan para sustituir al cemento, o al árido, éstas deben cumplir todas las normas UNE (UNE 83.275/87, UNE 83.415/87) y además la Norma UNE 83.414/90 tiene recomendaciones para la adición de cenizas volantes a los hormigones.

También pueden utilizarse cenizas volantes como materiales de relleno y firmes de carreteras solas, o bien mezcladas con cal (Mateos, 1965 y 1994) y cemento, que estabilizan el subsuelo en obras de ingeniería civil. Para este uso se necesitan pequeñas cantidades de cenizas. Últimamente se han obtenido resultados prometedores utilizando las cenizas para estabilizar terrenos y para obtener una estabilidad mecánica y química (Saylak et al., 1997 y Ghosh, 1997).

Mediante la pelletización de cenizas volantes con agua y sinterización a 1000 – 1200 °C se puede controlar el tamaño resultante para obtener áridos ligeros ó ardelita de dos tipos (Dagaonkar et al., 1996 y Barbieri et al., 1997):

- *Tipo pastilla*, compuesto por una mezcla de 90% de cenizas volantes, 5% de carbonato cálcico y 5% de refractario. Esta mezcla de humedece y se sinteriza.
- *En bloques*, este método es muy sencillo, primero se mezclan las cenizas con agua para sinterizarse y se rompen posteriormente.

En los últimos años se ha desarrollado otra metodología para la obtención de ardelita mediante la mezcla de ceniza (95 %) y cal (5 %) seguido del fraguado, a 75 °C durante 12

h, de “pellets” obtenidos mediante aglomeración. Una de las plantas existentes en la Unión Europea se sitúa en Andorra (Teruel).

Anderson y Jackson (1983), Stoch et al. (1986), Queralt et al. (1997) y Anderson et al. (2001) entre otros, demostraron la capacidad de las cenizas volantes para mezclarse con productos plásticos, como la arcilla, para que tras su extensión y secado se obtuviesen piezas cerámicas que pudieran competir en el mercado en calidad y precio. La adición de cenizas volantes a la arcilla no altera de forma especial su composición química, pero sí su composición mineral y granulometría.

Así mismo, se ha estudiado la utilización de las cenizas volantes como fuente de metales. Así, Bolt (1985) estudió la recuperación de aluminio, aunque desde el punto de vista económico el proceso no es competitivo con el basado en las bauxitas. Pero cabe tenerlo en cuenta como una fuente futura ante la posible escasez de bauxita. También se ha evaluado la recuperación de Fe y Si (Pickles et al., 1990). La recuperación de germanio y galio con los métodos actuales, ataque con ácido clorhídrico a 700 °C, encarecen mucho el proceso, sin embargo existen actualmente estudios encaminados a la extracción de estos metales utilizando otros métodos más competitivos (Font, 2001).

Los primeros estudios realizados en el campo de la agricultura ponían de manifiesto que las cenizas volantes difícilmente podrían ser utilizadas como sustrato de cultivo debido a que las características físico-químicas no eran las apropiadas (pH, salinidad principalmente). Además el poder fertilizante de las cenizas es bajo, debido a la ausencia de nitrógeno y a la falta de materia orgánica. Consecuentemente, no podrían garantizar un desarrollo vegetal adecuado, a pesar de poseer los micronutrientes necesarios tales como, Ca, Mg, K y P. Sin embargo, algunos estudios demuestran (Vadillo et al., 1995) que antiguos vertederos de cenizas volantes pueden repoblarse, en un plazo de 15-20 años, con diferentes especies arbóreas. Recientemente, Reynolds et al. (1999) han producido un nuevo sustrato para suelos, llamado “Slash”, constituido por una mezcla de cenizas volantes y lodos residuales de depuradora y especialmente diseñado para uso agrícola.

Finalmente, como otro uso prometedor cabe citar a Höller y Wrishing (1985), que fueron los primeros en experimentar la síntesis de zeolitas a partir de las cenizas volantes, y a partir de aquí, se han publicado numerosos artículos y patentes proponiendo diferentes métodos, así como la aplicación de dichos productos. Estas metodologías y sus aplicaciones se describen con más detalle en el apartado 1.2.4.

1.1.4. Legislación

Actualmente no existe en la Unión Europea, España ni en Cataluña, normativa acerca de las limitaciones de lixiviación de metales procedentes de las cenizas volantes. Las cenizas volantes únicamente, están catalogadas como residuos inertes.

En Catalunya, la “Junta de Residus de la Generalitat”, y más concretamente el “Catàleg de Residus de Catalunya”(2001), especifica que la vía de valorización es el uso en la fabricación del cemento, y la gestión de estos residuos ha de hacerse vía disposición en depósito controlado (con o sin tratamiento previo) .

Por tanto, las únicas limitaciones en cuanto a la su composición, en general, y en cuanto a la presencia de metales pesados, en particular, están determinadas por los requisitos de aceptación de los depósitos controlados que pueden aceptar estos residuos, que se detalla en el DECRET 1/1997, del 7 de Enero de 1997, sobre la disposición del residuo en depósitos controlados y el DECRET 93/1999, del 6 de Abril de 1997, sobre el procedimiento de gestión de residuos.

Además siempre que se quieran utilizar las cenizas volantes para usos tales como, la fabricación de cemento, de hormigón, de productos cerámicos, etc, éstas deberán cumplir todas las normas UNE, las especificaciones de ASTM y los límites de la normativa a la que estén sujetas las materias primas destinadas a estos usos.

1.2. LAS ZEOLITAS

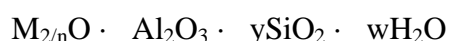
Las zeolitas fueron descritas por primera vez por el mineralógico sueco Cronstedt en 1756, al descubrir un mineral (Estilbita) que perdía agua cuando se calentaba, un proceso ahora conocido como intumescencia (Cronstedt, 1756). Él denominó a este mineral *zeolite*, del griego *zeo* (hervir) y *lithos* (piedra) porque hervía cuando se calentaba. A partir de entonces, las zeolitas se han considerado como un grupo de minerales aparte compuesto por una gran variedad de especies (Dyer, 1988), ya que se han encontrado unas 50 especies diferentes (Fleischer y Mandarino, 1991).

El estudio y la aplicación de las zeolitas ha aumentado considerablemente en las últimas décadas, como muestran el gran número de artículos y patentes publicados anualmente (Bekkum et al., 1991). Centenares de miles de toneladas de zeolitas (Bekkum, et al., 1991) se usan cada año, para eliminar la dureza del agua en detergentes, como catalizadores, como adsorbentes, para controlar el pH de suelos, la humedad, y como abonos (Dyer,

1988). Actualmente, la investigación en zeolitas se centra en la síntesis, las propiedades de intercambio catiónico y en sus aplicaciones como catalizadores.

1.2.1. Estructura

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos de elementos de los grupos I y II, en particular, Na, K, Mg, Ca, Sr, y Ba. Se representan mediante la fórmula empírica siguiente (Breck, 1974):



donde, M representa el ion intercambiable, n su estado de oxidación, y es 2 o mayor y w representa el agua contenida en los orificios de la zeolita.

La unidad básica de la estructura de una zeolita son los tetraedros de $[SiO_4]^{4-}$ y $[AlO_4]^{5-}$ que se unen entre sí compartiendo sus oxígenos (Turro et al., 1995). Tal como muestra la Figura 1.5 estos se combinan entre sí para dar lugar a “cajas” o piezas básicas de la estructura de una zeolita. Así en la Figura 1.5 se muestra como a partir de la “caja” base de una sodalita se pueden constituir diferentes estructuras de zeolitas. En el caso más sencillo del empaquetamiento cúbico, se forma la estructura de la hydroxi-sodalita, con diámetro de poro reducido (2.3 Å) debido al empaquetamiento denso. Si estas “cajas” básicas se unen mediante cubos, la estructura se ensancha dando lugar a un empaquetamiento menos denso (zeolita A) con tamaño de poro superior (4.2 Å). Por el contrario, si las “cajas” base se unen mediante formas hexagonales, la estructura es más compleja y menos densa (zeolita X) con poros muy grandes (7.3 Å). Además, esta característica confiere a las zeolitas la propiedad de ser utilizadas como tamices moleculares (Breck, 1974 y Barrer, 1982).

1.2.2. Propiedades y aplicaciones

Una de las características más interesantes de las zeolitas desde el punto de vista de sus posibles aplicaciones, es su capacidad para actuar como tamices moleculares dada su propiedad de adsorber otras moléculas dentro de su estructura. Debido a la capacidad de intumescencia que presentan, pueden perder agua con relativa facilidad, dejando de este modo más espacios libres para albergar otras moléculas en su micro-porosidad (Breck, 1974 y Barrer, 1982). Esta propiedad permite el uso de zeolitas en procesos de separación. Existen otros materiales, tales como la alúmina, el carbón, o el vidrio poroso, que también tienen estas propiedades, pero ninguno de ellos es tan versátil como las zeolitas, principalmente debido a la distribución de tamaño de poro. Tal como muestra la Figura

1.5, en el caso de las zeolitas el tamaño de poro viene determinado por el tipo de zeolita. Por tanto, debido a su capacidad de adsorción (fisi-sorción), las zeolitas se emplean para la purificación de CO_2 (eliminando el CO presente), en la retención de compuestos azufrados (H_2S y SO_2 generalmente), nitrogenados (NO_x y NH_3) (Scott, 1980, Maggtore, 1985, Puppe, 1986, Kirk y Othmer, 1991 y García-Matríguez, 2000).

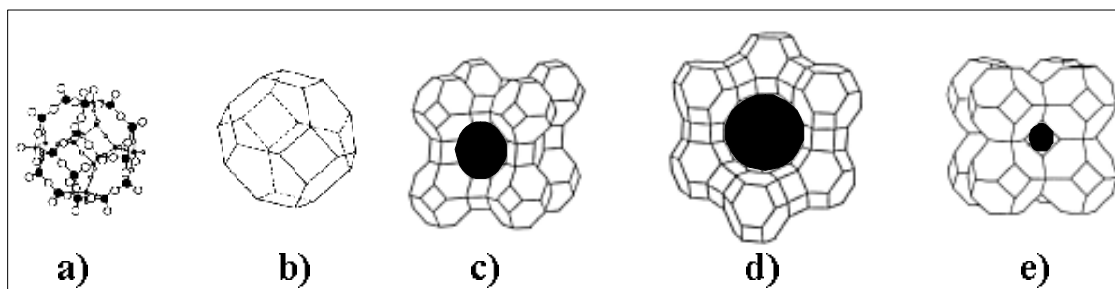


Figura 1.5. (a) Unidad estructural de Sodalita, en el que aparecen los átomos de oxígeno (o) y los de aluminio o silicio (●). (b) Caja base de la Sodalita que constituye a su vez la estructura de (c) zeolita A que presenta un tamaño de poro de 4.2 Å; (d) zeolita X y Y (7.3 Å) y (e) hidroxi-sodalita (2.3 Å).

Otra propiedad muy interesante de las zeolitas es su capacidad para intercambiar cationes (Breck, 1974, Barrer, 1982, Dyer, 1988 y Bekkum, et al., 1991). Ello se debe a que la presencia de iones aluminio trivalentes (sustituyendo silicio tetravalente en los tetraedros) origina un desequilibrio en la estructura caracterizado por un exceso de cargas negativas. (Figura 1.6). Para compensar este exceso de cargas negativas, las zeolitas incorporan en sus estructuras cationes tipo Na^+ , K^+ y Ca^{2+} (Breck, 1974, Barrer, 1982 y Fleischer y Mandarino, 1991). Estos cationes son fácilmente intercambiables por otros, lo que le confiere a la zeolita una elevada capacidad de intercambio catiónico (CIC). Mediante este intercambio, otros cationes metálicos pueden introducirse en la zeolita (Scott, 1980, Maggtore, 1985, Puppe, 1986 y Kirk y Othmer, 1991) y así, modificar sus propiedades catalíticas o de tamiz molecular. También pueden introducirse cationes orgánicos, por ejemplo en la fabricación de tintes (Alvaro et al., 1996). De todas maneras, se puede generalizar que a ratios Al/Si superiores, la capacidad de intercambio de las zeolitas será mayor.

Actualmente se comercializan en detergencia zeolitas ricas en aluminio, como las zeolitas A y X, principalmente para disminuir la dureza de aguas domésticas e industriales y como tensoactivos (Scott, 1980, Maggtore, 1985, Puppe, 1986 y Kirk y Othmer, 1991). En los últimos tiempos esta capacidad de intercambio se ha aprovechado también para utilizar a

ciertas zeolitas como soporte de fertilizantes (porque favorecen la nutrición mineral y la retención de humedad) y para la separación y purificación de radioisótopos de cesio y estroncio (Scott, 1980, Maggtore, 1985, Puppe, 1986 y Kirk y Othmer, 1991).

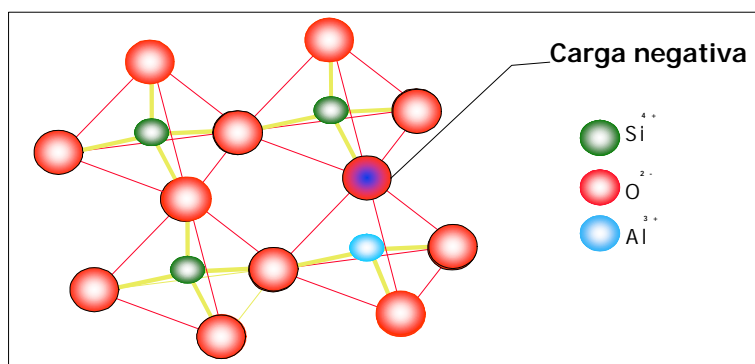


Figura 1.6. Balance de carga negativa en la estructura tetraédrica, que confiere a la zeolita la capacidad de intercambiar cationes.

La presencia de sitios ácidos en la red y la posibilidad de inducir nuevos sitios ácidos (Breck, 1974, Barrer, 1982 y Gates, 1992) convierte a las zeolitas en excelentes catalizadores con enormes aplicaciones, especialmente en la industria petroquímica y farmacéutica, catalizando reacciones de craqueo, de alquilación, de isomerización, hidrogenación y conversión del metanol en gasolina entre otras (Holdeirich y Gallei, 1984, Chen y Degnan, 1988, Trimm, 1990, Derouane, 1991 y Davis, 1991).

Por último, también se ha estudiado la adición de zeolitas en piensos animales por su efecto anti-aflatoxinas en hígado y en páncreas (Sova-Z et al., 1991, Harvey et al., 1993, Tomasevic-Canovic et al., 1995, y Bergero et al., 1995), por su control sobre el metabolismo mineral y perfiles sanguíneos (Ward et al., 1990, Galindo et al., 1991 y Watkins et al., 1992), por sus efectos sobre el crecimiento y producción (Hossein y Almeida, 1984, Pond et al., 1988 y Olver, 1989).

1.2.3. Formación y síntesis

Las zeolitas pueden ser naturales y sintéticas. Las primeras se forman en una variedad de ambientes geológicos, sobre materiales silíceos (rocas volcánicas, arcillas, feldespatos, sílice biogénica, y diferentes formas de sílice). La interacción de soluciones alcalinas con estos materiales geológicos da lugar a la formación de zeolitas naturales en el registro geológico (Breck, 1974, Dyer, 1988 y Bekkum et al., 1991). Entre ellas, las especies más abundantes son mordenita, clinoptilolita, erionita, chabazita, phillipsita y analcima (Tabla 1.8).

Las zeolitas sintéticas se obtienen en el laboratorio imitando las condiciones naturales de activación alcalina. Es decir, mediante la cristalización de un gel a partir de agua, una fuente de sílice, y una fuente de alúmina en medio alcalino. El producto final viene definido por su estructura cristalina, su relación Si/Al y su contenido en agua. Todo ello esta en función de la temperatura, presión, pH, y las concentraciones de reactivos utilizados durante la cristalización.

Tabla 1.8. Composición de algunas zeolitas naturales y sintéticas (Breck, 1974)

ZEOLITA	FÓRMULA
NATURALES	
CHABAZITA	$\text{Ca}_2 [(\text{AlO}_2)_4 (\text{SiO}_2)_8] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$
CLINOPTILOLITA	$\text{Na}_6 [(\text{AlO}_2)_6 (\text{SiO}_2)_{30}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$
ERIONITA	$(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Na}_2, \text{K}_2)_{4.5} [(\text{AlO}_2)_9 (\text{SiO}_2)_{27}] \cdot 27\text{H}_2\text{O}$
FAUJASITA	$\text{Na}_{12} \text{Ca}_{12} \text{Mg}_{11} [(\text{AlO}_2)_{59} (\text{SiO}_2)_{133}] \cdot 235\text{H}_2\text{O}$
MORDENITA	$\text{Na}_8 [(\text{AlO}_2)_8 (\text{SiO}_2)_{40}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$
SINTÉTICAS	
ZEOLITA A	$\text{Na}_{12} [(\text{AlO}_2)_{12} (\text{SiO}_2)_{12}] \cdot 27\text{H}_2\text{O}$
ZEOLITA X	$\text{Na}_{86} [(\text{AlO}_2)_{86} (\text{SiO}_2)_{106}] \cdot 264\text{H}_2\text{O}$
ZEOLITA Y	$\text{Na}_{56} [(\text{AlO}_2)_{56} (\text{SiO}_2)_{136}] \cdot 250\text{H}_2\text{O}$
ZEOLITA P (o NaP1)	$\text{Na}_6 [(\text{AlO}_2)_6 (\text{SiO}_2)_{10}] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$
KM (equivalente a phillipsita)	$(\text{Ca}, \text{Na}_2, \text{K}_2)_5 [(\text{AlO}_2)_{10} (\text{SiO}_2)_{22}] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$
ANALCIMA	$\text{Na}_{16} [(\text{AlO}_2)_{16} (\text{SiO}_2)_{32}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$

Se han descrito múltiples procesos de síntesis de zeolitas a escala industrial en numerosos artículos técnicos y patentes, pero todos ellos pueden agruparse en los tres grupos que se resumen a continuación:

- *Procesos hidrogel*: Se preparan hidrogeles homogéneos a partir de reactivos solubles, o bien, hidrogeles heterogéneos a partir de alúmina o sílice reactivas en forma sólida (Milton, 1959, Costa et al., 1980, Barrer, 1982, y Meier y Olson, 1992). La fuente de silicio es normalmente un silicato sódico o un gel de sílice coloidal, y el de aluminio, un aluminato de un metal alcalino. Estos reactivos se mezclan estequiométricamente en función de la proporción del material deseado hasta formar un gel que, una vez envejecido y polimerizado, se somete a cristalización en un recipiente cerrado a temperaturas entre 25-200 °C.
- *Conversión de arcillas*: Los procesos más conocidos son los que emplean caolín como fuente de silicio y aluminio. El procedimiento más común es transformar mediante un tratamiento térmico el caolín en otra fase mucho más fácilmente degradable, el

metacaolín (Breck, 1974, Barrer, 1982, Butter y Kuznicki, 1986 y García-Colina, 1999).

- ❑ *Conversión de otras materias primas:* Existen diversas fuentes de materias primas tales como: vidrio (Aiello et al., 1971), productos obtenidos de la industria metalurgia con elevados contenidos de Si y Al (Magolati, 1991), y como se muestra en esta tesis, cenizas volantes de centrales térmicas de carbón. La metodología de síntesis de zeolitas a partir de cenizas volantes se expone con detalle en el siguiente apartado.

1.2.4. Síntesis de zeolitas a partir de cenizas volantes

La similitud entre la composición de las cenizas volantes y algunos materiales volcánicos, precursores de las zeolitas naturales, fue la razón fundamental para que a principios de los 80 (Höller y Wrishing, 1985) empezaran a experimentar en la síntesis de zeolitas a partir de estos residuos. A partir de este primer estudio, se han publicado numerosos artículos y patentes proponiendo diferentes métodos para sintetizar zeolitas a partir de cenizas volantes, así como diferentes aplicaciones de dichos productos. Sin embargo, la mayoría de estos métodos están basados en la activación hidrotermal alcalina (principalmente mediante soluciones de NaOH o KOH) de la ceniza volante.

Shigemoto et al. (1992) y Berkgaut y Singer (1996) han mejorado la conversión tradicional introduciendo una fase de fusión alcalina anterior a la síntesis. Ello permite un aumento del rendimiento de conversión y la posibilidad de sintetizar diferentes zeolitas. Igualmente, otros trabajos han conseguido reducir el tiempo de síntesis (de horas a pocos minutos) mediante el uso de microondas (Querol et al., 1997b), hecho que podría reducir considerablemente los costes de producción. Finalmente el método de conversión directa se ha mejorado recientemente mediante la utilización de sistemas de conversión en seco (Park et al., 2000a y b). Sin embargo las zeolitas obtenidas hasta el momento por este método tienen una capacidad de intercambio iónico baja y un tamaño de poro pequeño.

Dependiendo del tipo de zeolita que se desea sintetizar, los métodos de conversión tradicional difieren en la concentración de los reactivos alcalinos, relación líquido/sólido, temperatura (25-200 °C), el tiempo de reacción (entre 3 y 48 h) y presión (Kato et al., 1986, Bergk et al., 1987, Mondragón et al., 1990, Larosa et al., 1992, Shigemoto et al., 1992, Kolousek et al., 1993, Singer y Berkgaut, 1995, Lin y His, 1995, Park y Choi, 1995, Shih et al., 1995, Querol et al., 1995, 1997a y 1999b y Berkgaut y Singer, 1996). Así pues, variando los parámetros citados, se pueden sintetizar más de 15 tipos diferentes de zeolitas a partir de una ceniza volante. El contenido en zeolita del producto obtenido varía entre 20 y 65% en función de las propiedades de ceniza volante y las condiciones utilizadas (Querol

et al., 1999b y 2001a). A causa de la conversión incompleta, el producto zeolítico contiene fracciones no reactivas de ceniza volante en forma de aluminatos o silicatos no activados como, cuarzo (SiO_2), mullita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), y otros componentes tales como, magnetita (Fe_3O_4), hematita (Fe_2O_3), calcita (CaCO_3) y cal (CaO). Además, la fracción residual de ceniza volante puede contener niveles relativamente altos de elementos lixiviables, tales como B, Mo, As, V, Cr y Se, que pueden limitar el uso de estas zeolitas en procesos de purificación de aguas residuales. Básicamente por estas dos razones, recientemente se ha comenzado a investigar sobre la síntesis de zeolitas puras a partir de extractos de sílice obtenidos de cenizas volantes (Hollman et al., 1999). Los resultados de estas investigaciones han permitido desarrollar un procedimiento de dos etapas, basado en una extracción inicial de sílice a partir de la ceniza volante mediante un tratamiento alcalino, seguida de la síntesis de zeolita pura mediante la combinación con otras soluciones portadoras de aluminato sódico. El residuo sólido que permanece después de la extracción de sílice puede convertirse también en un producto zeolítico mediante el método tradicional de conversión, siendo la capacidad de intercambio iónico de este producto residual inferior que el de la zeolita pura.

En general, podría decirse que las zeolitas que se obtienen a partir de los procesos mencionados anteriormente, son zeolitas de tipo NaP1, A, X, philipsita, (hidroxi-)sodalita, (hidroxi-)cancrinita, nefelina, analcima, chabazita (potásica y sódica), herschelita, tobermorita, linde F y faujasita (Tabla 1.8).

Paralelamente a la investigación sobre los métodos de síntesis, se han llevado a cabo estudios sobre las posibles aplicaciones de las zeolitas sintetizadas a partir de cenizas volantes. La elevada relación entre $\text{Al}^{3+}/\text{Si}^{4+}$ de estas zeolitas, confiere una elevada capacidad de intercambio catiónico (hasta 5 meq/g) de algunas de éstas (NaP1, A, X, linde F, chabacita, herschelita). Por ello gran parte de la investigación desarrollada se ha centrado en la extracción de metales pesados y amonio en aguas contaminadas (Larosa et al., 1992, Shigemoto et al., 1992, Kolousek et al., 1993, Singer y Berkgaut, 1995, Shih et al., 1995, Querol et al., 1995, 1997a y 1999b y Berkgaut y Singer, 1996).

Aunque estos trabajos han demostrado un elevado potencial de aplicación para los materiales zeolíticos preparados, la mayoría de estos estudios se han realizado con soluciones mono-catiónicas preparadas en el laboratorio. Por tanto, es previsible esperar que los resultados no sean extrapolables a matrices reales. Así, la competición iónica que se produce entre los cationes mayoritarios de diferentes soluciones (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , K^+) y los cationes a retener pueden disminuir mucho la eficacia de la utilización del producto zeolítico. Sin embargo, como se demostrara en esta tesis, algunas zeolitas presentan una gran eficiencia de intercambio con metales pesados aunque éstos se

encuentren en soluciones con elevados niveles de cationes mayoritarios (Moreno et al., 2001a y b y Querol et al., 2001a y 2002).

Además, recientemente se ha investigado el posible uso de estas zeolitas como tamices moleculares para la purificación de gases (Srinivasan y Grutzeck, 1999 y Querol et al., 2002).

La presente tesis de doctorado se centra en la optimización de la síntesis de zeolitas puras obtenidas a partir de extractos de sílice de cenizas volantes, y de aguas residuales de aluminato sódico procedentes plantas de anodizado de Al. Así mismo, este trabajo también pretende optimizar y reproducir a escala piloto la síntesis por el método tradicional de conversión directa a partir de ceniza volante calificada como óptima para la conversión directa por estudios anteriores (Umaña, 2002). Finalmente, se pretende demostrar potenciales aplicaciones de los mejores productos sintetizados en la retención de metales en aguas, inmovilización de metales pesados en suelos, y como adsorbentes de contaminantes gaseosos, tales como, SO_2 y NH_3 .

1.3. SOLUBILIDAD DE SÍLICE Y ALÚMINA

En este apartado se intenta estudiar los factores que influyen en la extracción de sílice de las cenizas volantes, dado que es uno de los objetivos principales de esta tesis.

En las cenizas volantes procedentes de la combustión del carbón, la sílice y la alúmina se encuentran principalmente en forma amorfa en la matriz vítrea, y en fases cristalinas secundarias tal como mullita, cuarzo, cristobalita, tridimita, y feldespatos. El resto de especies que presentan las cenizas volantes son, carbón inquemado, magnetita, hematita, cal libre y sulfatos de Ca, que para la extracción de sílice y síntesis de zeolitas se consideran impurezas. La potencial solubilidad de sílice y alúmina puede clasificarse según su estructura tal y como se muestra a continuación:

matriz vítrea = tridimita-cristobalita>cuarzo>feldespatos>mullita

Rimstidt y Barnes (1980) estudiaron la solubilidad del cuarzo, la cristobalita y la sílice amorfa siguiendo la curva de las tres fases $\text{SiO}_2(s)\text{-H}_2\text{O}(l)\text{-H}_2\text{O}(v)$ (Figura 1.7). En este diagrama, las fases con menor actividad son las más estables, y por tanto las menos solubles. Como muestra la Figura 1.7 y la Tabla 1.9, la solubilidad de las fases de sílice aumenta del cuarzo a la cristobalita y de ésta, a la sílice amorfa: $\Delta G_f^\circ(\text{cuarzo}) < \Delta G_f^\circ(\text{cristobalita}) < \Delta G_f^\circ(\text{sílice amorfa})$, por tanto la solubilidad de las formas polimorfas aumenta al variar las estructuras cristalinas a otras menos ordenadas y menos densas

(Stöber, 1967, Iler, 1979, Greenwood y Earnshaw, 1986). En la Tabla 1.9 se aprecia como la solubilidad de la sílice amorfa y de la cristobalita es, diez y dos veces mayor que la del cuarzo, respectivamente.

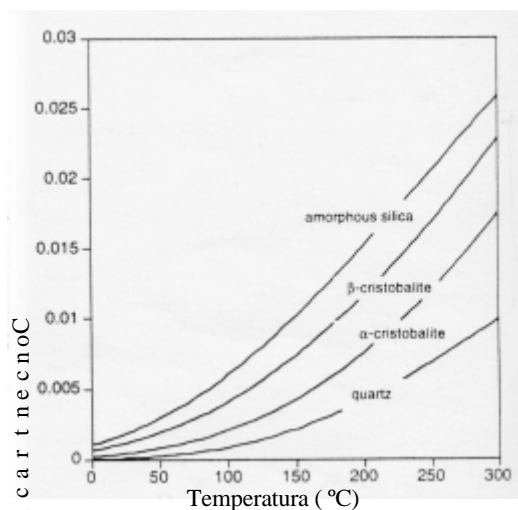


Figura 1.7. Solubilidad de cuarzo, cristobalita y sílice amorfa en la curva de las tres fases $\text{SiO}_2(\text{s})\text{-H}_2\text{O}(\text{l})\text{-H}_2\text{O}(\text{v})$ (Rimstidt y Barnes, 1980).

Tabla 1.9. Comparación de la solubilidad de las fases de sílice a 25 °C (Robie et al., 1978). ΔG_f° : energía de Gibbs, K: constante de equilibrio y a_{SiO_2} : actividad de SiO₂ puro.

Fase	ΔG_f° , (kJ/mol)	K	a_{SiO_2}
cuarzo	- 856.288	1.11×10^{-4}	1.00
cristobalita	- 854.512	2.28×10^{-4}	2.05
tridimita	- 853.812	3.02×10^{-4}	2.71
coesita	- 850.850	9.98×10^{-4}	8.97
vidrio	- 850.559	11.2×10^{-4}	10.08

Además de este gradiente inherente de solubilidad, los siguientes factores pueden influir en la extracción de Si y Al:

- La disolución de Si y Al de las cenizas volantes se ve favorecida mediante el uso de extractantes alcalinos. Consecuentemente cabe esperar que, al someter las cenizas volantes a medio alcalino, la sílice susceptible de ser extraída se solubilice al máximo. Pero dada la compleja composición de las cenizas volantes, deben valorarse otros factores, tales como la solubilidad de la alúmina, que puede favorecer la precipitación de la sílice disuelta en forma de zeolita. Para entender este proceso, la Figura 1.8 representa la solubilidad de la alúmina y la sílice en función del pH (Mason, 1952).

Esta Figura muestra como a $\text{pH} < 4$ la alúmina ya es soluble, mientras que la sílice es muy poco soluble, de modo que a estos valores de pH se podría extraer el aluminio de la solución sin extraer nada de sílice. A pH entre 5-9 la solubilidad de la sílice aumenta considerablemente, pero la alúmina es prácticamente insoluble. Bajo estas condiciones se consigue extraer la sílice dejando la alúmina remanente, como en el caso de la formación de bauxitas. Aparentemente existe un incremento de la solubilidad de la sílice amorfa en pH entre 9-10.7 debido a la formación de iones silicatos además del equilibrio del monómero con la fase sólida. De manera que por encima de pH 10.7 todas las fases sólidas síliceas se disuelven formando silicatos solubles, ya que a estos pH s la concentración de Si(OH)_4 es extremadamente baja por conversión de las especies iónicas, y no aparecen sólidos amorfos en equilibrio. Las medidas de Alexander y Iler (1957) de la solubilidad de sílice amorfa muy pura en agua a diferentes pH (ajustados con HCl y NaOH) muestra los resultados que se ilustran en la Tabla 1.10. Pero la Figura 1.8 sugiere también que si se quiere extraer sílice de las cenizas volantes sin extraer alúmina los experimentos deberán realizarse a un pH entre 9-10, porque a $\text{pH} > 10$ se solubilizarán tanto la alúmina como la sílice. Así mismo, si se alcanzan valores de $\text{pH} > 10$ mediante soluciones alcalinas tipo hidróxido de Na, K ó Ca, dichas soluciones forman un gel conjuntamente con la sílice y la alúmina procedente de las cenizas volantes que, con el incremento de temperatura cristaliza en forma de zeolitas. Por otra parte, la concentración de álcali en la solución es un factor limitante porque el uso de concentraciones demasiado altas de NaOH o KOH conducen a la precipitación en el residuo de zeolitas tipo sodalita o cancrinita (Querol et al., 2001a). Estos dos tipos de zeolitas no tienen ninguna aplicación industrial, y consiguientemente el residuo que proviene del proceso de extracción no tiene ninguna utilidad.

Tabla 1.10. Solubilidad en agua de sílice amorfa muy pura a diferentes pH (Alexander et al., 1957).

pH	Solubilidad SiO_2 amorfa (ppm)
6-8	120
9	138
9.5	180
10	310
10.6	876

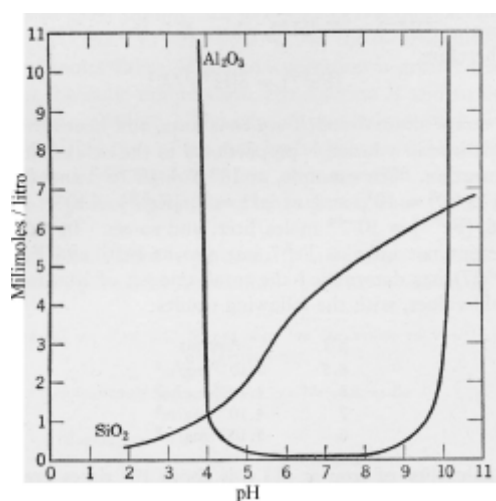


Figura 1.8. La solubilidad de la alúmina y de la sílice en función del pH (Mason, 1952).

Otros factores a tener en cuenta en la extracción de sílice de las cenizas volantes son:

- Temperatura: La Figura 1.9 muestra como la solubilidad de la sílice amorfa en función de la temperatura varia ligeramente según los autores que la han estudiado, probablemente debido a las muestras utilizadas. Pero todos ellos coinciden en que, al aumentar la temperatura aumenta la solubilidad de la sílice hasta temperaturas próximas a 250 °C, debido a que la sílice amorfa cristaliza rápidamente a partir de este punto. Tal y como muestran la Figuras 1.7 y 1.9, la disolución de las fases de Si aumentan proporcionalmente con la temperatura, pero si las cenizas se someten a $T > 120$ °C, se ve más favorecida la conversión directa en zeolita que la extracción de Si. Además, a $T > 200$ °C, se favorece la síntesis de zeolitas tales como analcima, sodalita y cancrinita todas ellas, con capacidades de intercambio catiónico muy bajas (Figura 1.10).
- El uso de ratios de líquido/sólido (l/s) altos puede mejorar también el rendimiento de la extracción, sin embargo por criterios económicos este valor se ha fijado en 2-3 litros por kilogramo de ceniza volante.
- Altas concentraciones de álcali en la solución extractante pueden dar como resultado lixiviados con relaciones Na/Si muy elevadas que no podrían ser utilizadas para la síntesis de zeolitas tipo A ó X, sino solamente para la obtención de sodalita ó cancrinita, sin interés industrial debido a la baja CIC.
- Finalmente, el tiempo de extracción también tiene una influencia importante sobre la extracción de Si y Al. Obviamente, el tiempo de conversión o extracción para cenizas con elevados contenidos en matriz vítrea, será inferior al que necesiten las cenizas con altos contenidos en mullita o cuarzo para obtener la misma extracción/conversión. Por ello en esta tesis se estudia el uso de microondas en la conversión y/o extracción para reducir el tiempo de reacción.

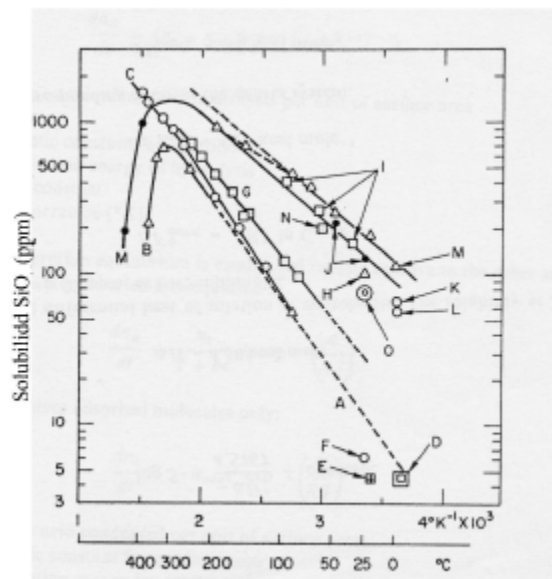


Figura 1.9. Solubilidad de varias formas de sílice en agua y soluciones salinas a temperatura entre 0-500 °C. Cuarzo: A, ecuación de Van Lier (1960); B, Morey (1962); C, Morey a 1000 bars (1962); D, Willey en agua de mar (1975); E, Mackenzie y Gees (1971); F, Morey, Fourier y Rowe. Cristobalita: G, Fourier (1983). Amorfa: H, Stöber (1967); I, Elmer y Nordberg (1958); J, Lagerström en NaClO₄ 0.5 M (1959); K, Willey (1975); L, Jones y Pytkowicz (1973); M, Goto (1955); N, Okkerse (1961); O, Jørgensen en NaClO₄ 1.0M (1968) (Iler, 1979).

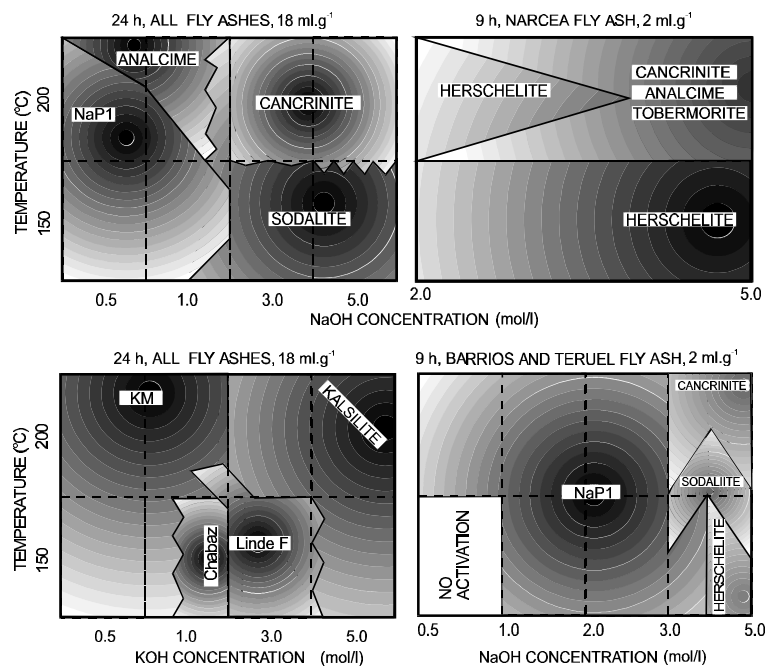


Figura 1.10. Síntesis de zeolitas a partir de cenizas volantes en función de la concentración de la solución alcalina y de la temperatura (Querol et al., 2001a).

Se puede concluir que puede disolverse una elevada proporción del contenido total en alúmina y sílice, utilizando soluciones extractantes alcalinas a $T > 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $l/s = 2-3$. Pero si existen altas concentraciones de Al, Si y Na en el lixiviado, éstos pueden saturarse y precipitar formando fases zeolíticas en el residuo de extracción. Este hecho es muy interesante desde el punto de vista de la utilización del residuo, pero reduce apreciablemente el rendimiento de extracción de Si porque lo atrapa en el residuo y consume NaOH de la solución extractante.

Aprovechando este comportamiento de las cenizas volantes, la presente tesis tiene como uno de los objetivos principales, optimizar el proceso mediante el cual:

- Se obtenga una elevada la extracción de sílice de las cenizas volantes, para utilizar esta solución como fuente de sílice en la síntesis de zeolitas puras, y a su vez,
- Se consiga un producto zeolítico en el residuo sólido, con un contenido en zeolita comparable al que se obtiene mediante la conversión directa.

