

5. SÍNTESIS DE ZEOLITAS MEDIANTE CONVERSIÓN DIRECTA

Como se ha expuesto en la introducción existen abundantes estudios sobre la síntesis de zeolitas a partir de cenizas volantes mediante el método de conversión directa, pero la aportación de la presente tesis en este campo se centra en los siguientes objetivos:

- Optimizar las condiciones de síntesis disminuyendo el contenido de agua necesario y el tiempo de reacción, y aumentando el contenido en zeolita de los productos finales, para que el proceso sea aplicable a escala industrial. Para ello, se planteó como objetivo inicial producir un mínimo de 250 g de zeolita por kg de ceniza volante, mediante esta metodología.
- Verificar que las condiciones de conversión directa optimizadas a escala de laboratorio pueden trasladarse a escala industrial, y simultáneamente, obtener grandes cantidades de un producto con alto contenido en zeolita para las posteriores aplicaciones. Por tanto, se vio la necesidad de trasladar las condiciones optimizadas a escala de planta piloto. Finalmente, con el producto sintetizado a escala de planta piloto se ha intentado buscar potenciales aplicaciones ambientales utilizando matrices de aguas ácidas de minería reales y suelos afectados por el vertido tóxico de Aznalcóllar. El desarrollo de estas aplicaciones se muestran en el capítulo 6, conjuntamente con las aplicaciones de las zeolitas puras obtenidas en el capítulo 4.
- Pelletizar el producto zeolítico con el fin de obtener un material con elevada porosidad, cuya CIC no se viera reducida, a la vez que mostrara una resistencia mecánica adecuada para poder utilizarse en columnas permeables.

5.1. METODOLOGÍA

5.1.1. Síntesis de zeolitas

5.1.1.1. Conversión directa convencional a escala de laboratorio

Las condiciones empleadas en los experimentos de síntesis de zeolitas mediante el método convencional de conversión directa se resumen a continuación:

- Para los experimentos de conversión directa que se realizaron a escala de laboratorio se utilizaron las cenizas volantes seleccionadas en el capítulo 2 (Alkaline, Compostilla y Narcea). Cada experimento se llevó a cabo utilizando 4g de ceniza en una bomba PARR 4744. La activación hidrotermal alcalina se produjo mediante soluciones de NaOH o KOH en concentraciones entre 1.0 a 5 M, con relaciones solución activante / ceniza volante entre 2 y 18 L/kg, a temperaturas entre 125 y 200 °C y a tiempos entre 3 y 24 h. Estas condiciones se seleccionaron a partir de los estudios anteriores (Querol et al., 1997 a y 1999a y Umaña, 2002).

- ❑ Por otro lado, deben considerarse todos los experimentos incluidos en el capítulo de extracción de sílice (capítulo 3) que presentan productos zeolíticos en el residuo de extracción. La metodología empleada en estos casos se detalla en dicho capítulo.
- ❑ En los últimos estadios la investigación se centró en la síntesis de zeolitas mediante la adición directa de una solución rica en aluminato sódico, como agente de activación. Esta solución era un agua residual de la empresa holandesa de anodizados de Al (ALUMET) concretamente, la solución referenciada en el capítulo 4 como Alument II. Estos experimentos se realizaron sobre las cenizas volantes seleccionadas (Alkaline, Compostilla y Narcea) sometidas a 120-125 °C, durante 5, 6, 8 y 22 h y unas relaciones solución activante /ceniza volante entre 1.8 y 3 L/kg, éstas últimas limitadas por la alta concentración de Na en la solución activante.

5.1.1.2. Conversión directa mediante microondas

El equipo de microondas utilizado en los experimentos de síntesis de zeolitas por conversión directa mediante microondas era un Milestone (MLS-1200 MEGA), el mismo que se ha descrito en el capítulo de extracción de sílice (capítulo 3), con la salvedad de que los experimentos se realizaban con todas las cenizas simultáneamente utilizando un carrusel con giro en “twist”.

A partir de los estudios realizados en este campo por Querol et al. (1997b), se estableció un diseño factorial para la optimización del proceso con los parámetros más importantes. Para este diseño se fijó el volumen de la solución alcalina en 50 mL y se seleccionaron las cuatro variables siguientes: concentración de NaOH (entre 1.3 y 7.5 M), tiempo de reacción (entre 20 y 101 min), temperatura (entre 175 y 250°C) y relación solución extractante / ceniza volante (entre 1.80 y 6.7 g).

Inicialmente se utilizó un diseño factorial para determinar la influencia de las distintas variables. Basado en estos experimentos, se realizó una optimización del proceso utilizando un diseño secuencial de experimentos basado en el método simplex modificado (programa MULTISIMPLEX). Al utilizarse todas las cenizas simultáneamente, fue necesario adoptar una variable de respuesta global, correspondiente a la intensidad normalizada de DRX para la reflexión principal de cada zeolita de interés. La comparación de los resultados obtenidos al colocar la misma ceniza en distintas posiciones mostró que el sistema no es reproducible, por lo que los siguientes experimentos cronológicamente (extracción de sílice) se efectuaron individualmente, colocando el reactor en el centro del horno.

5.1.1.3. Síntesis por conversión directa convencional a escala de planta piloto

Además de los experimentos realizados a escala de laboratorio para la optimización de las condiciones de síntesis de NaP1, se extrapolaron las mejores condiciones a escala intermedia y finalmente, a escala de planta piloto.

En ambos casos, la síntesis se efectuó a partir de las condiciones optimizadas para la ceniza de Narcea. En el caso de la escala intermedia se utilizó un reactor autoclave de 5 L (BACHILLER) con control de temperatura y presión, y en el caso de la planta piloto un reactor con una capacidad de 10 m³. Ambos reactores pertenecen a la empresa CLARIANT S.A. (Castellbisbal, Barcelona). Las condiciones de síntesis en planta piloto se incluye en el apartado de resultados.

5.1.2. Evaluación de la calidad

La evaluación de la calidad de los productos zeolíticos se determinó mediante el análisis de la CIC con el método descrito en el capítulo 4. En este apartado, se han analizado las CIC de los productos seleccionados sintetizados por conversión directa, y estos valores se han comparado con el valor de CIC determinado para la zeolita comercial pura NaP1, suministradas por I.Q.E. S.A., que se ha denominado NaP1-IQE. Los productos seleccionados para la determinación de la CIC fueron aquellos que, según los análisis de DRX realizados para cada muestra, presentaban un contenido superior en zeolitas con elevada CIC.

5.1.3. Pelletización del producto zeolítico

Los “pellets” se prepararon mediante extrusión (extrusión por presión en boquilla circular de 0.5 cm de diámetro) y posterior tratamiento térmico, utilizando diferentes aglomerantes (sílice, arcilla y almidón). También, se realizó un estudio sobre la estabilidad térmica del producto zeolítico entre 50 y 500 °C, para determinar la máxima temperatura de tratamiento de los materiales extruidos. Las diferentes condiciones de pelletización experimentadas se detallan en los resultados.

Además del análisis de DRX de las muestras, se determinaron los valores de CIC de los productos pelletizados y de las muestras tratadas térmicamente, siguiendo la metodología de ISRIC (1995).

La estabilidad de los pellets en agua se determinó preparando una columna de 2 cm de altura con diferentes tipos de pellets y un bombeo de agua con un flujo de 50 mL/h durante 72 horas. Después, de secar y pesar la columna tras el experimento, se dedujo la pérdida de material, a partir del balance de masa entre los pesos iniciales y finales.

5.1.4. Análisis

En primer lugar, la identificación de la composición de los productos sintetizados se determinó mediante el difractómetro de DRX del *Institut de Ciències de la Terra "Jaume Almera"* del CSIC. La estimación relativa de los rendimientos de síntesis se hizo a partir de la comparación de las intensidades normalizadas de la principal reflexión de DRX de cada zeolita.

Los análisis de amonio, para determinar la CIC, se realizaron por el método de colorimetría FIA en los *Serveis Científic-Tècnics* de la Universitat de Barcelona.

El estudio de la morfología se realizó mediante el microscopio electrónico SEM-Jeol, del *Servei Científic-Tècnic* de la Universitat de Barcelona.

5.2. RESULTADOS

La morfología y el espectro de DRX de la zeolita comercial NaP1-IQE se muestra en la Figura 5.1. Ésta muestra la morfología típicamente pseudoesférica característica de los cristales de la zeolita NaP1.

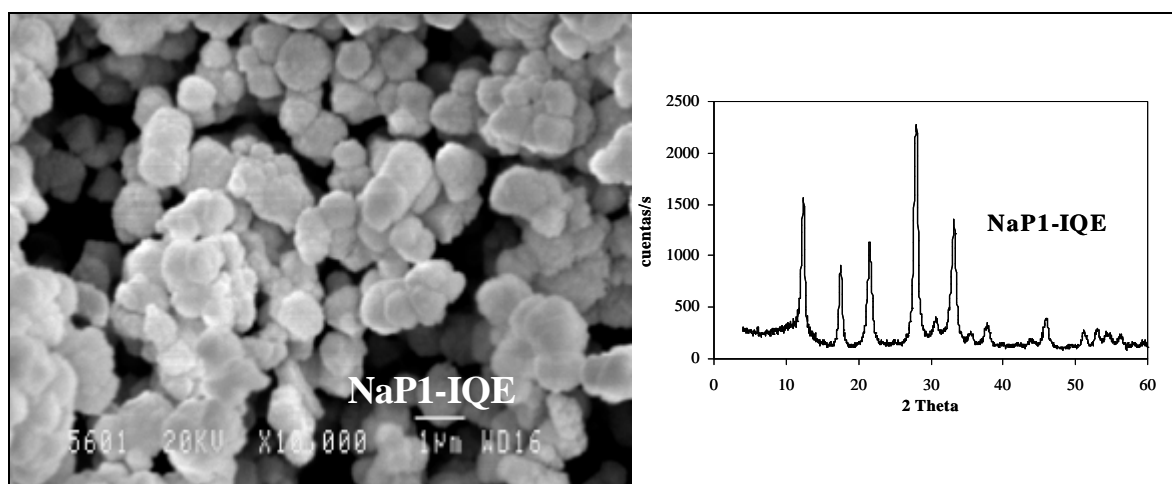


Figura 5.1. Microfotografía y espectro de DRX de la zeolita comercial NaP1 (NaP1-IQE).

5.2.1. Síntesis de zeolitas

5.2.1.1. Conversión directa convencional a escala de laboratorio

En función de los resultados de caracterización (capítulo 2), se seleccionaron las cenizas de Narcea, Alkaline y Compostilla, debido a su alto contenido en vidrio, contenidos en $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 > 65 \%$ y niveles bajos de impurezas, para los experimentos de optimización de zeolitización por conversión directa.

Los experimentos preeliminares se realizaron con la ceniza volante de Narcea y los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 5.1. Asimismo, la Tabla 5.2 muestra los resultados de los experimentos de optimización de la síntesis de NaP1 con las tres cenizas volantes seleccionadas (Narcea, Alkaline y Compostilla).

A partir de los resultados obtenidos en los experimentos de conversión se puede concluir que:

- ❑ Variando las condiciones de síntesis (tipo y concentración de solución activante, relación solución activante / ceniza, temperatura y tiempo de reacción) se pueden sintetizar diferentes tipos de zeolitas a partir de la misma ceniza volante. A modo de ejemplo, la Tabla 5.1 muestra cómo a partir de la ceniza de Narcea pueden sintetizarse diferentes tipos de zeolitas según que la solución activante sea NaOH (NaP1, herschelita, analcima, sodalita y cancrinita) ó KOH (philipsita, linde F, chabazita-K, kalsilita y perliailita).
- ❑ Teniendo en cuenta su CIC, de todos los tipos de zeolitas que pueden obtenerse mediante este método, las más interesantes son: NaP1 y herschelita a partir de soluciones de NaOH, y philipsita, linde F y chabazita-K con soluciones de KOH (Tablas 5.1 y 5.2). El resto de zeolitas (sodalita, analcima, cancrinitas y kalsilita) presentan valores de CIC muy bajos y por tanto, no tienen interés industrial. Este tipo de zeolitas con baja CIC se forman principalmente si se da una o varias de las siguientes condiciones (Tablas 5.1 y 5.2):
 - Temperaturas altas ($> 200 \text{ }^\circ\text{C}$). La disolución de Si y Al aumenta al aumentar la temperatura, pero a temperaturas $> 200 \text{ }^\circ\text{C}$ se favorece la síntesis de productos con baja CIC (analcima, sodalita, cancrinita).
 - Altas concentraciones de NaOH / KOH (a partir de 3M)
 - Largos tiempos de reacción ($> 12 \text{ h}$). Al aumentar el tiempo de reacción aumenta la conversión en zeolita y disminuyen las fases cristalinas procedentes de la ceniza volante (cuarzo y mullita), pero las posibilidades de sintetizar productos con baja

CIC (analcima, cancrinita y kalsilita) crecen en los experimentos realizados a 24 h con respecto a los < 12h.

Tabla 5.1. Resultados de los experimentos de conversión directa realizados para la ceniza volante de Narcea en reactores Parr. Las condiciones de síntesis fueron: 4 g de ceniza y una relación solución activante /ceniza de 2 L/kg, variando las concentraciones de NaOH y KOH, temperatura y tiempo. Los resultados están expresados en intensidades normalizadas de DRX (cuentas/s) de las reflexiones principales de las fases cristalinas. (donde KAL: kalsilita, KM: philipsita, L-F: Linde F)

Condiciones de síntesis			Fichero DRX	Intensidad DRX (cuentas/s)						
NaOH	Temperatura (°C)	Tiempo (h)		cuarzo	mullita	Fases zeolíticas				
						NaP1	herchelita	analcima	sodalita	cancrinita
2 M	150	3	J15-1472	53	4	<1	53	<1	<1	<1
2 M	150	8	J15-1474	48	<1	<1	48	<1	<1	<1
2 M	150	24	J15-1476	39	<1	37	43	<1	<1	<1
2 M	200	3	J15-1525	44	<1	13	115	12	10	<1
2 M	200	9	J15-1526	52	<1	<1	109	51	<1	<1
5 M	150	3	J15-1498	20	<1	<1	140	<1	<1	<1
5 M	150	9	J15-1499	32	<1	<1	177	<1	<1	<1
5 M	150	24	J15-1501	<1	<1	32	163	<1	18	<1
5 M	200	3	J15-1527	14	<1	<1	114	17	<1	48
5 M	200	9	J15-1528	4	<1	<1	50	39	<1	90
5 M	150	8	J15-2060	<1	<1	<1	<1	155	<1	36
3 M	150	8	J15-2084	<1	<1	114	<1	199	<1	<1
KOH	Temperatura (°C)	Tiempo	fichero DRX	cuarzo	mullita	KAL	KM	L-F	perlalita	chabazita
2 M	150	3	J15-1473	45	3	<1	<1	<1	<1	<1
2 M	150	8	J15-1475	46	<1	<1	<1	10	<1	<1
2 M	150	24	J15-1477	42	<1	<1	19	<1	<1	<1
5 M	150	9	J15-1500	22	<1	<1	29	8	7	17
5 M	150	24	J15-1502	<1	<1	<1	117	<1	<1	23
5 M	200	9	J15-1524	<1	<1	35	36	<1	20	<1
5 M	200	24	J15-1525	<1	<1	109	61	<1	24	<1

Dada la elevada CIC de la zeolita NaP1 y herschelita, y la facilidad de obtener estas zeolitas por conversión directa, la optimización del proceso se centró en la optimización de estas zeolitas (Tablas 5.1 y 5.2). Basándose en estas consideraciones, los mejores rendimientos de conversión fueron los realizados con las siguientes condiciones:

- Con la ceniza de Narcea, en las condiciones NaOH 3 M, 125 °C, 3 L/kg y 8h, se sintetizó un producto zeolítico con altos contenidos en NaP1, con una CIC 2.2 meq/g. Además, este producto no presentaba ninguna otra fase cristalina que no fuera NaP1.

Tabla 5.2. Resultados de los experimentos de conversión directa realizados para las cenizas volantes seleccionadas Alkaline, Compostilla y Narcea. Los resultados están expresados en intensidades normalizadas de DRX (cuentas/s) de las reflexiones de DRX de las fases cristalinas y el fondo de DRX entre 22 y 29° de 2θ (representando la fase amorfa ó vidrio).

Condiciones de síntesis				Fichero DRX	Intensidad DRX (cuentas/s)					
concentración NaOH	temperatura (°C)	tiempo (h)	relación (L/kg)		vidrio	cuarzo	mullita	NaP1	herschelita	sodalita
<i>ALKALINE</i>										
2 M	150	4	2	J43-0620	225	40	21	<1	<1	<1
2 M	150	4	3	J43-0589	200	26	13	44	12	<1
2 M	150	4	4	J43-0619	220	38	21	<1	<1	<1
2 M	150	6	3	J43-0577	161	12	17	37	41	<1
2 M	150	12	4	J43-0613	127	5	22	88	<1	<1
2 M	150	12	3	J43-0614	178	11	22	64	24	<1
2 M	150	24	4	J43-0583	185	6	22	73	10	<1
2 M	150	24	3	J43-0584	180	21	19	54	35	<1
3 M	125	14	3	J43-0664	190	12	27	5	50	18
3 M	125	24	3	J43-0661	185	5	20	9	39	17
3 M	126	24	2	J43-0680	170	7	14	5	47	3
3 M	150	14	3	J43-0677	162	1	17	20	22	37
3 M	150	24	3	J43-0672	194	<1	17	25	<1	57
<i>COMPOSTILLA</i>										
2 M	120	4	3	J43-0596	295	27	4	<1	<1	<1
2 M	120	9	3	J43-0611	300	21	6	<1	<1	<1
2 M	150	6	3	J43-0582	194	12	2	138	<1	<1
2 M	150	9	2	J43-0630	239	11	1	73	<1	<1
2 M	150	12	4	J43-0615	213	2	4	148	<1	<1
2 M	150	12	3	J43-0616	211	7	7	131	<1	<1
2 M	150	24	4	J43-0585	198	4	4	78	58	<1
2 M	150	24	3	J43-0586	185	4	4	69	52	<1
3 M	125	14	3	J43-0665	192	5	7	7	78	12
3 M	125	24	3	J43-0662	195	<1	5	17	86	20
3 M	126	24	2	J43-0681	210	4	7	20	85	10
3 M	150	14	3	J43-0678	213	<1	13	4	86	21
3 M	150	24	3	J43-0673	200	<1	2	29	<1	40
<i>NARCEA</i>										
2 M	120	9	3	J43-0608	282	29	<1	<1	<1	<1
2 M	150	9	2	J43-0629	214	19	3	13	68	<1
2 M	150	12	4	J43-0617	190	6	2	117	44	<1
2 M	150	12	3	J43-0618	182	12	1	71	64	<1
2 M	150	24	4	J43-0587	204	2	2	82	54	<1
2 M	150	24	3	J43-0588	182	3	2	58	78	<1
3 M	125	8	3	J43-0679	213	<1	<1	137	<1	<1
3 M	125	14	3	J43-0666	200	5	9	9	92	10
3 M	125	24	3	J43-0663	190	4	7	12	80	15
3 M	125	24	2	J43-0682	236	3	3	6	100	9
3 M	150	14	3	J43-0679	218	<1	2	13	65	21
3 M	150	24	3	J43-0676	219	1	3	25	64	25

- ❑ A partir de la ceniza de Narcea, con las condiciones NaOH 5 M, 150 °C, 2 L/kg y 24h, se sintetizó un producto con elevado contenido en material zeolítico (denominado Hers/NaP1-NA) con una CIC de 2.01 meq/g.
- ❑ La ceniza de Narcea con las condiciones NaOH 5 M, 150 °C, 2 L/kg y 9h, permitió sintetizar un producto con alto contenido en herschelita (referenciado como Hers-NA y CIC =2.15 meq/g, Figura 5.2).
- ❑ Con la ceniza de Compostilla se obtuvo un producto con alto contenido en NaP1 (referenciado como NaP1-COM y CIC =2.2 meq/g), bajo las condiciones siguientes: NaOH 2 M, 150 °C, 4 L/kg y 12 h.
- ❑ Además de las condiciones óptimas de síntesis de zeolita NaP1 y herschelita, con la ceniza de Narcea KOH 5 M, 150 °C, 2 L/kg y 24h, se sintetizó un producto con alto contenido en KM/philipsita (referenciado como KM-NA, Figura 5.3).

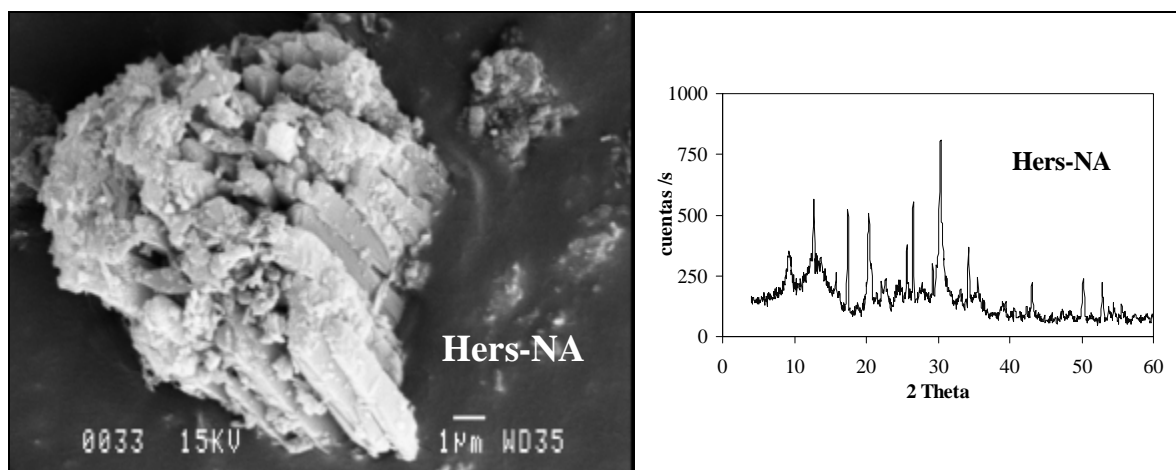


Figura 5.2. Microfotografía y espectro de DRX del producto zeolítico denominado Hers-NA, con elevado contenido en herschelita, sintetizado a partir de la ceniza de Narcea con una relación ceniza / NaOH 5M de 2 L/kg a 150 °C, durante 9h.

Los experimentos de conversión directa realizados mediante la adición directa de la solución activante Alumet II (solución residual de la empresa de anodizado de Al) resultaron fallidos, en cuanto al interés industrial de los productos obtenidos. Utilizando esta estrategia de síntesis, en todos los experimentos se obtenía un producto zeolítico con zeolita A, pero con grandes proporciones de sodalita debido al elevado contenido en Na de esta solución (Alumet-II) y bajas concentraciones en Al y Si.

Además de los experimentos que se muestran en esta sección, todas las tablas incluidas en el capítulo 3 muestran los productos zeolíticos obtenidos en los residuos de extracción de sílice para las 23 cenizas volantes. De modo que, exceptuando las extracciones de sílice realizadas en 2 ó 3 etapas (que presentan los residuos con mayor contenido en zeolita), a

continuación se citan únicamente los mejores rendimientos de síntesis obtenidos para cada ceniza volante en los experimentos de extracción de sílice:

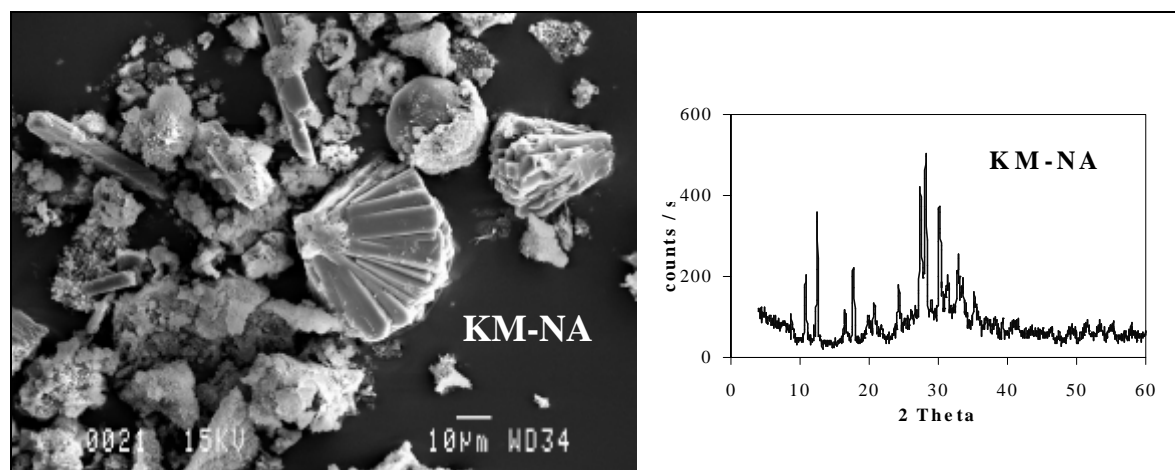


Figura 5.3. Microfotografía y espectro de DRX del producto zeolítico denominado KM-NA, con elevado contenido en philipsita sintetizado a partir de la ceniza de Narcea con una relación ceniza / KOH 5M de 2 L/kg a 150 °C, durante 24h.

- ❑ A 120 °C, 3 L/kg, 3M NaOH y 9h, la ceniza de Puertollano alcanzó una concentración en zeolita del 49 % en el residuo de extracción.
- ❑ A 150 °C, 18 L/kg, 1M NaOH y 24h, los contenidos en zeolita NaP1 fueron: 28, 31, 37, 40, 48 % para Espiel, Meirama y Teruel, Compostilla, Los Barrios, Narcea, respectivamente.
- ❑ A 150 °C, 3 L/kg, 2M NaOH y 4h: Montfalcone y Neutral mostraron contenidos en zeolita NaP1 de 35 y 41 %, respectivamente.
- ❑ A 90 °C, 3 L/kg, 2M NaOH y 24h: Alkaline mostró un 30% de NaP1 en el residuo sólido.
- ❑ A 90 °C, 3 L/kg, 2M NaOH y 9h: las cenizas de As Pontes, Escucha, con contenidos en NaP1 del 25 y 30 %, respectivamente.
- ❑ A 90 °C, 3 L/kg, 2M NaOH y 6h, los contenidos en zeolita NaP1 fueron: 15, 16, 18, 21, 22, 23, 28 % para las cenizas de Robla, Amer-8, Fusina y Sardegna, Hemweg, Acid, Amer 9 y Nijmegen, respectivamente.
- ❑ Los experimentos de extracción realizados sobre la ceniza de CCB únicamente mostraron trazas de zeolita (<2 %) y en la ceniza de Lignite no se detectó cristalización de zeolita en ningún experimento.

Cabe tener en cuenta que los experimentos de optimización de extracción de sílice solamente se realizaron a las 5 cenizas volantes seccionadas. Por tanto, para la mayor parte de cenizas, existen pocos experimentos de extracción de sílice y consecuentemente, algunos de estos resultados parecen insignificantes.

5.2.1.2. Conversión directa mediante microondas

Entre las zeolitas que pueden obtenerse mediante la activación alcalina con soluciones de NaOH con microondas (Querol et al., 1997b), solamente dos de ellas, NaP1 y Herschelita, tienen interés industrial debido a su elevada CIC, mientras que el resto (analcima, tobermorita, hidroxi-sodalita o hidroxi-cancrinita) no son eficaces como intercambiadores iónicos. Por tanto, el diseño factorial se encaminó en optimizar el proceso de síntesis de zeolita NaP1 y Herschelita. Las cenizas volantes seleccionadas para este estudio fueron: Compostilla, Espiel, Narcea y Teruel. La Tabla 5.3 muestra las condiciones de conversión y los rendimientos obtenidos para cada experimento.

Tabla 5.3. Resultados de los experimentos de optimización de síntesis de zeolitas mediante conversión directa realizados con microondas.

Condiciones experimentales	Intensidad DRX (cuentas/s)									
	cuarzo	mullita	calcita	hersch.	NaP1	cancrin.	sodalita	analcima	toberm.	nefelina
<i>7.5 M NaOH, 65 min, 225 °C, 2 L/kg</i>										
Compostilla	<1	<1	<1	<1	<1	169	<1	<1	<1	<1
Espiel	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Narcea	<1	<1	<1	8	<1	13	<1	<1	<1	<1
Teruel	<1	<1	7	17	<1	169	<1	<1	<1	<1
<i>7.5 M NaOH, 65 min, 175 °C, 3.3 L/kg</i>										
Compostilla	3	<1	<1	<1	<1	36	28	<1	<1	<1
Espiel	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Narcea	4	<1	<1	<1	<1	50	32	<1	<1	<1
Teruel	10	17	<1	<1	<1	14	35	<1	<1	<1
<i>7.5 M NaOH, 35 min, 225 °C, 3.3 L/kg</i>										
Compostilla	<1	<1	<1	<1	<1	174	<1	<1	25	<1
Espiel	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Narcea	<1	<1	<1	<1	<1	166	<1	<1	<1	<1
Teruel	<1	<1	3	<1	<1	91	<1	<1	30	<1
<i>2.5 M NaOH, 65 min, 225 °C, 3.3 L/kg</i>										
Compostilla	9	6	<1	25	59	<1	63	<1	<1	<1
Espiel	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Narcea	17	<1	<1	44	158	<1	27	<1	<1	<1
Teruel	17	25	<1	20	34	<1	36	<1	<1	<1
<i>2.5 M NaOH, 80 min, 175 °C, 2 L/kg</i>										
Compostilla	19	4	<1	16	31	<1	4	<1	<1	<1
Espiel	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Narcea	45	<1	<1	41	140	<1	4	<1	<1	<1
Teruel	30	21	<1	<1	139	<1	3	<1	<1	<1
<i>5.6 M NaOH, 63 min, 188 °C, 2.6 L/kg</i>										
Compostilla	2	5	<1	<1	<1	58	<1	<1	<1	<1
Espiel	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Narcea	5	<1	<1	<1	<1	87	<1	<1	<1	<1
Teruel	2	5	<1	<1	<1	66	<1	<1	<1	<1

Tabla 5.3. (Continuación).

Condiciones experimentales	Intensidad DRX (cuentas/s)									
	cuarzo	mullita	calcita	hersch.	NaP1	cancrin.	sodalita	analcima	toberm.	nefelina
4.8 M NaOH, 101 min, 213 °C, 1.8 L/kg										
Compostilla	<1	<1	<1	32	<1	120	<1	<1	20	<1
Espiel	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Narcea	<1	<1	<1	<1	<1	138	12	<1	30	<1
Teruel	<1	<1	<1	<1	<1	95	42	13	29	<1
3.1 M NaOH, 40 min, 222 °C, 3.1 L/kg										
Compostilla	7	<1	<1	20	<1	42	<1	21	<1	<1
Espiel	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Narcea	7	<1	<1	78	<1	24	<1	63	<1	<1
Teruel	7	11	<1	<1	42	23	<1	41	<1	<1
3.6 M NaOH, 81 min, 210 °C, 2.3 L/kg										
Compostilla	<1	<1	<1	51	<1	35	<1	<1	<1	<1
Espiel	<1	<1	<1	<1	11	116	<1	42	<1	<1
Narcea	<1	<1	<1	<1	<1	84	<1	123	<1	<1
Teruel	4	15	<1	32	<1	<1	29	55	<1	<1
4.3 M NaOH, 69 min, 238 °C, 3.3 L/kg										
Compostilla	<1	<1	<1	<1	<1	147	<1	9	10	<1
Espiel	8	18	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Narcea	<1	<1	8	<1	<1	177	<1	60	38	<1
Teruel	<1	<1	<1	<1	<1	79	<1	68	26	<1
3 M NaOH, 77 min, 190 °C, 2.2 L/kg										
Compostilla	4	3	<1	14	30	<1	11	4	<1	<1
Espiel	<1	7	<1	11	84	<1	20	31	<1	<1
Narcea	4	3	3	<1	60	<1	24	13	<1	<1
Teruel	4	10	<1	<1	21	<1	12	21	<1	<1
1.75 M NaOH, 40 min, 175 °C, 6.7 L/kg										
Compostilla	21	6	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Espiel	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Narcea	44	3	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Teruel	71	24	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
2.25 M NaOH, 40 min, 225 °C, 6.7 L/kg										
Compostilla	3	5	<1	<1	90	<1	45	<1	<1	<1
Espiel	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Narcea	3	8	<1	<1	149	<1	48	<1	<1	<1
Teruel	5	26	<1	<1	35	<1	50	<1	<1	<1
2.25 M NaOH, 40 min, 175 °C, 4 L/kg										
Compostilla	12	1	<1	<1	115	<1	13	<1	<1	<1
Espiel	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Narcea	47	<1	<1	<1	138	<1	<1	<1	<1	<1
Teruel	63	21	<1	<1	14	<1	<1	<1	<1	<1
1.75 M NaOH, 20 min, 225 °C, 4 L/kg										
Compostilla	16	8	<1	<1	69	<1	15	<1	<1	<1
Espiel	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Narcea	50	7	<1	<1	115	<1	5	<1	<1	<1
Teruel	78	27	<1	<1	16	<1	6	<1	<1	<1

Tabla 5.3. (Continuación).

Condiciones experimentales	Intensidad DRX (cuentas/s)									
	cuarzo	mullita	calcita	hersch.	NaP1	cancrin.	sodalita	analcima	toberm.	nefelina
2.5 M NaOH, 20 min, 225 °C, 4 L/kg										
Compostilla	16	6	10	4	43	<1	34	<1	<1	<1
Espiel	6	13	<1	<1	44	<1	18	<1	<1	<1
Narcea	34	5	<1	7	48	<1	24	<1	<1	<1
Teruel	24	33	<1	<1	72	<1	30	<1	<1	<1
2.1 M NaOH, 31 min, 250 °C, 3.3 L/kg										
Compostilla	<1	<1	<1	<1	26	6	19	15	<1	<1
Espiel	<1	5	<1	<1	212	<1	21	82	<1	<1
Narcea	8	<1	<1	<1	192	<1	16	20	<1	<1
Teruel	3	34	<1	9	90	<1	30	<1	<1	<1
1.7 M NaOH, 46 min, 213 °C, 4.4 L/kg										
Compostilla	10	6	<1	51	65	<1	16	<1	<1	<1
Espiel	4	17	<1	<1	231	<1	<1	<1	<1	<1
Narcea	22	<1	<1	141	52	<1	<1	<1	<1	<1
Teruel	15	16	<1	<1	86	<1	12	29	<1	<1
1.3 M NaOH, 58 min, 206 °C, 4.7 L/kg										
Compostilla	12	<1	<1	28	38	<1	16	<1	<1	<1
Espiel	<1	<1	<1	<1	292	<1	<1	<1	<1	<1
Narcea	23	<1	<1	140	91	<1	<1	<1	<1	<1
Teruel	<1	15	<1	<1	24	<1	<1	170	<1	<1
1.7 M NaOH, 29 min, 207 °C, 2.7 L/kg										
Compostilla	22	<1	<1	31	82	<1	27	<1	<1	<1
Espiel	12	19	<1	<1	50	<1	<1	<1	<1	<1
Narcea	55	<1	<1	<1	73	<1	<1	<1	<1	<1
Teruel	37	25	<1	<1	66	<1	<1	<1	<1	<1
2.1 M NaOH, 37 min, 220 °C, 4.9 L/kg										
Compostilla	<1	<1	<1	10	25	<1	51	36	<1	<1
Espiel	3	18	<1	15	134	<1	25	70	<1	<1
Narcea	<1	<1	<1	45	15	<1	30	179	<1	<1
Teruel	3	29	5	<1	<1	<1	20	233	17	<1
2.1 M NaOH, 37 min, 201 °C, 4 L/kg										
Compostilla	<1	<1	<1	<1	66	<1	97	16	<1	<1
Espiel	<1	9	<1	<1	228	<1	17	<1	<1	<1
Narcea	17	<1	<1	<1	105	25	<1	105	<1	<1
Teruel	25	<1	5	<1	14	<1	24	120	<1	<1

Los mejores rendimientos de conversión para cada ceniza volante encaminados a sintetizar herschelita y NaP1 se alcanzaron bajo las condiciones que se resumen en la Tabla 5.4.

Así pues, comparando la síntesis de zeolitas por el método convencional y mediante microondas se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- ❑ Los rendimientos de conversión en zeolita obtenidos por ambos métodos son equivalentes.
- ❑ La técnica de microondas permite reducir el tiempo de reacción drásticamente (de 4-24 h a 20-80 min). Con este método las etapas de disolución y cristalización son prácticamente simultáneas debido a la rápida disolución de sílice y alúmina, y su consecuente sobresaturación.
- ❑ Para alcanzar las condiciones hidrotermales necesarias para la síntesis de zeolitas en unos minutos, las temperaturas y las relaciones solución activante/ceniza utilizadas en los experimentos con microondas son ligeramente superiores a las utilizadas en el método convencional. En cambio, las concentraciones de la solución alcalina son del mismo orden en ambos métodos.

Tabla 5.4. Mejores rendimientos de síntesis de herschelita / NaPl para cada ceniza volante.

ceniza volante	[NaOH]	tiempo	temperatura	activante / ceniza	Intensidad DRX (cuentas/s)
	M	min	°C	L/kg	herschelita
Narcea	1.7	46	213	4.4	141
Compostilla	1.7	46	213	4.4	51
Teruel	3.6	81	210	2.3	32
Espiel	2.1	37	220	4.9	15
ceniza volante	M	min	°C	L/kg	NaPl
Espiel	1.3	58	206	4.7	292
Narcea	2.1	31	250	3.3	192
Teruel	2.5	80	175	2.0	139
Compostilla	2.3	40	175	4.0	115

Tanto, los resultados de síntesis de zeolitas mediante el método convencional, como los de microondas demuestran que los parámetros de las cenizas volantes que favorecen los procesos de conversión directa son los siguientes:

- ❑ *Elevados contenidos en SiO₂ y Al₂O₃.* El rendimiento de la conversión depende de la fracción de Al₂O₃ y SiO₂ disponible. Para los experimentos de optimización de conversión directa se seleccionaron cenizas volantes con un contenido en Al₂O₃ + SiO₂ > 65 %, y los mejores resultados se obtuvieron para aquellas que presentan un contenido en Al₂O₃ + SiO₂ > 76 % (Espiel, Narcea y Compostilla).
- ❑ *Altos contenidos en matriz vítrea (fase soluble de Si y Al).* La zeolitización por conversión directa de las cenizas volantes se basa en la disolución de las fases solubles de Si y Al, que forman un gel con la solución activante, seguida de la nucleación y cristalización de zeolitas. Por tanto, para un gran rendimiento de síntesis, otro factor

importante es el alto contenido en fases solubles de Si y Al, como es la matriz vítrea. Si las fases predominantes de Si y Al son fases cristalinas tales como cuarzo y mullita, el ratio de disolución será bajo y se reducirá el rendimiento de la zeolitización. Sin embargo, las condiciones de síntesis pueden optimizarse para cenizas con alto y bajo contenido en vidrio. Las condiciones optimizadas para la síntesis de NaP1 con la ceniza de Narcea (86 % vidrio) fueron las siguientes: NaOH 3 M, 125 °C, 2 L/kg y 8h. Si estas condiciones se comparan con las condiciones optimizadas por Querol et al. (2000) para la ceniza de Teruel (63 % en vidrio), se evidencia que, con la ceniza de Narcea se sintetizó un producto con un 55 % de NaP1 en tan solo 8 h, y sin embargo, para sintetizar material con un 45 % de NaP1 con la ceniza de Teruel se requirieron 24h. El rendimiento de conversión de cenizas con bajo contenido en vidrio también puede aumentarse incrementando la relación solución activante/ceniza y la temperatura, pero ésta última no puede superar los 200 °C, ya que a temperaturas > 200 °C cristalizan fácilmente zeolitas con baja CIC (sin interés comercial). La Figura 5.4 evidencia una buena correlación entre el contenido en matriz vítrea de las cenizas volantes respecto al consumo de Na (proporcional al rendimiento de síntesis). Por tanto, el contenido de matriz vítrea en las cenizas volantes es uno de los parámetros básicos en la selección de cenizas para los procesos de conversión directa.

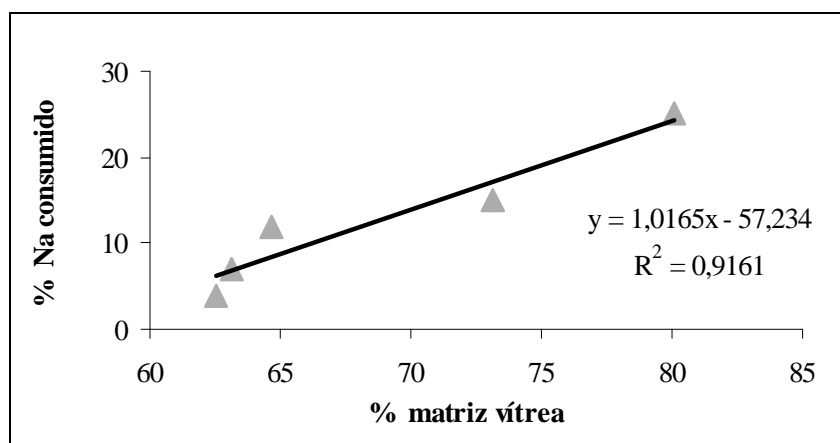


Figura 5.4. Correlación entre el contenido en matriz vítrea y consumo de Na (proporcional a la eficiencia de conversión) con las condiciones optimizadas de extracción de Si para las cenizas seleccionadas.

- *Relaciones $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ relativamente bajas (< 1.5).* La relación Si/Al/Na de la solución de partida es un parámetro básico para la síntesis de diferentes tipos de zeolitas. La Figura 5.5 muestra que la cristalización de zeolitas con altas CIC (inducida por una elevada sustitución de Si IV por Al III en la estructura tetraédrica de la zeolita) tales como zeolita NaP1 se obtienen preferencialmente a partir de cenizas con relaciones

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 < 1.5$. Por tanto, las relaciones entre Si/Al bajas favorecen la zeolitización en los procesos de conversión directa.

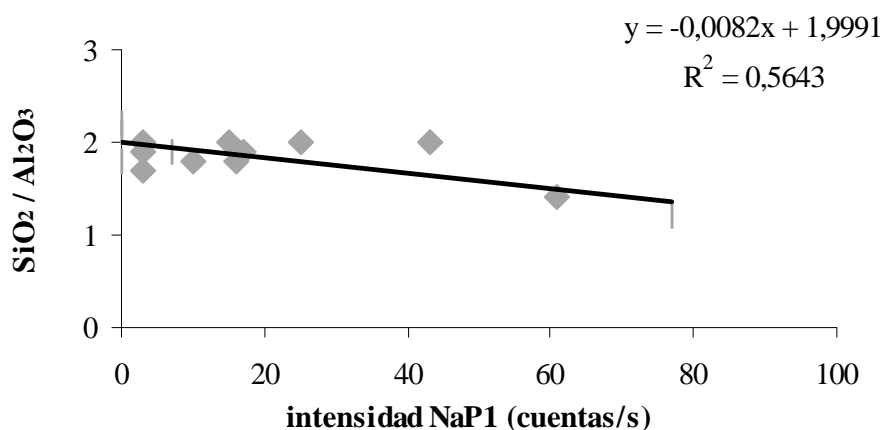


Figura 5.5. Correlación entre $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ en el contenido total de las cenizas volantes y los rendimientos de conversión en zeolita NaP1 (a 125 °C, 2 L de una solución de 3 M NaOH por kg ceniza en 8 horas) para 20 de las 23 cenizas volantes estudiadas (excluyendo las cenizas de Lignite, Montfalcone y Meirama).

5.2.1.3. Conversión directa en planta piloto

Este apartado se centra en el experimento de síntesis del material zeolítico realizado a escala de planta piloto. A partir de los experimentos de optimización de los parámetros de síntesis a escala de laboratorio se seleccionó la ceniza volante de Narcea para dicho experimento, debido a: a) su elevada composición en vidrio y b) porque esta ceniza fue la que mostró los mejores rendimientos de conversión directa a escala de laboratorio.

Con el propósito de reducir los costes de producción para el experimento en planta piloto, debían seleccionarse las condiciones de síntesis que se ajustaran al máximo con las siguientes consideraciones:

- ❑ Bajo consumo de agua. Por tanto era necesario trabajar con una relación solución activante / ceniza volante lo más ajustada posible.
- ❑ Tiempo de reacción corto.

Teniendo en cuenta estas tres consideraciones, el experimento en planta piloto se diseñó a partir de las condiciones de síntesis optimizadas en laboratorio y las condiciones seleccionadas fueron: NaOH 3 M, 125 °C, 2 L/kg y 8h.

Previamente a la escala de planta piloto, este experimento se llevó a cabo en una escala intermedia con 1 kg de ceniza de Narcea en un reactor autoclave (BACHILLER) de 5 L, con agitación y control de presión y temperatura. Los análisis realizados en el producto obtenido demostraron que el experimento realizado a escala intermedia reproducía totalmente el rendimiento del producto obtenido a escala de laboratorio (ver la sección dedicada a la evaluación de la calidad 5.2.2.).

Finalmente, estas condiciones se extrapolaron a escala de planta piloto con 2.2 toneladas de ceniza de Narcea en un reactor de 10 m³ (Figura 5.6) de la empresa Clariant S. A. (situada en Castellbisbal, Barcelona). Las condiciones de síntesis se especifican en la Tabla 5.5. Una vez llevada a cabo la conversión directa, el material zeolítico obtenido se filtró, se lavó con agua y se secó mediante filtros prensa neumáticos (Figura 5.7). El producto final (Figura 5.8), de 2.7 toneladas, se almacenó en barriles de PVC de 200 L para las posteriores aplicaciones.

La Figura 5.9 muestra los espectros de DRX y las micro-fotografías de SEM de la ceniza original de Narcea y del material zeolítico resultante del experimento de síntesis en planta piloto (referenciada como NaP1-NA). La fotografía de SEM muestra la formación de cristales de zeolita NaP1 sobre la superficie de las esferas de vidrio de la ceniza volante de Narcea. En el espectro de difracción se puede apreciar el elevado rendimiento de conversión a zeolita NaP1 (reflexiones *P* en Figura 5.9), habiéndose atacado incluso una importante proporción de cuarzo (*Q*).



Figura 5.6. Reactor R-410-A con una capacidad de 10 m³ de la empresa Clariant S.A.

Tabla 5.5. Condiciones de síntesis de zeolita NaP1 con la ceniza volante de Narcea a escala de planta piloto en la empresa Clariant S.A.

Reactor	R-410-A de acero inoxidable 304 con capacidad de 10 m ³	
Síntesis	Ceniza (kg)	2200
	Agua osmotizada (kg)	3696
	NaOH al 50% (kg)	1056
	T (°C)	125
	t (horas)	8
	P (kg/cm ²)	3.55
Filtración	Filtros prensa de polipropileno (F-406, 55 placas), bomba manual de extracción de 2 m ³ membrana neumática (16 m ³ aire/hora), Temperatura: 90 °C, tiempo: 1h	
Lavado	Temperatura: 85 °C, tiempo: 40 min y drenaje de agua con aire durante 12 h	
Evacuación	Manual con contenedores de 400 kg	
Solución remanente	NaOH excedente: 9.6 % del inicial (pH = 12.8)	



Figura 5.7. Filtros neumáticos prensa utilizados para lavar y secar el producto zeolítico en la empresa Clariant S.A.

La evaluación de la pureza de este producto (NaP1-NA) se determinó mediante la determinación del valor de CIC (que se detalla en el siguiente apartado, 5.2.2).



Figura 5.8. Empaquetamiento del material zeolítico obtenido en la planta piloto.

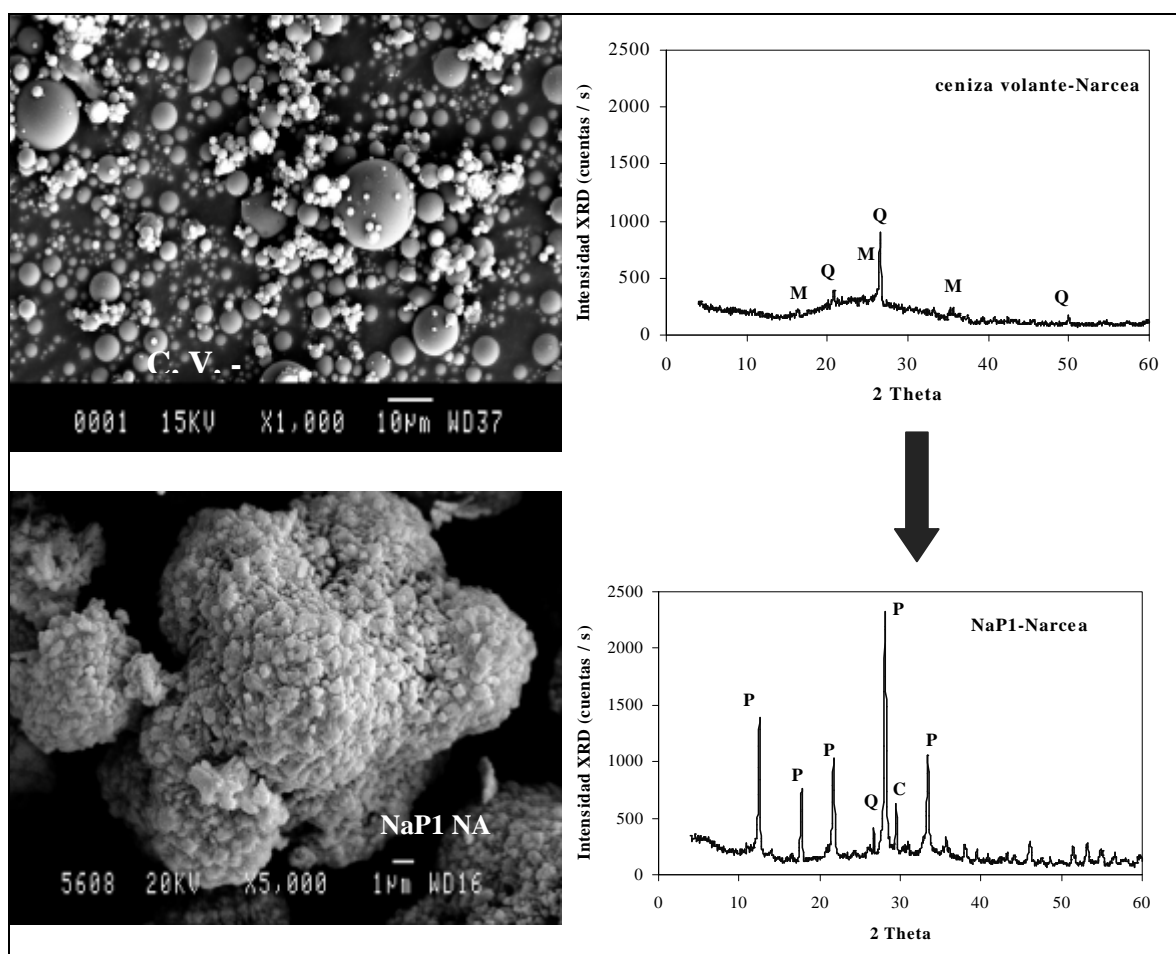


Figura 5.9. Microfotografía y espectro de DRX de la ceniza volante de Narcea (arriba) y del producto zeolítico NaP1-NA (abajo). Dónde Q expresa cuarzo; M, mullita, P, zeolita NaP1; C, calcita.

5.2.2. Evaluación de la calidad de los productos zeolíticos

La Tabla 5.6 muestra los resultados sobre la evaluación de la calidad determinada mediante la determinación de la CIC. La pureza del producto zeolítico (NaP1-NA) se evaluó mediante la comparación de los valores de CIC de ésta, con el de la zeolita comercial de referencia (NaP1 suministrada por I.Q.E. S.A. y que se le denominó NaP1-IQE, Figura 5.1). El resultado de la CIC para la zeolita comercial (NaP1-IQE) fue 5.0 meq/g.

Tabla 5.6. Resultados de CIC (capacidad de intercambio catiónico) y contenido en zeolita determinado para la zeolita comercial de referencia (NaP1-IQE) y para los mejores productos sintetizados por conversión directa mediante los diferentes procesos estudiados.

Material Zeolítico	CIC (meq/g)	Contenido en zeolita (%)	Rendimiento (g zeolita NaP1 / kg ceniza volante)
NaP1-IQE	5.00	100	-
NaP1-PU residuo ext.-Si (III etapas)	3.25	65	790
NaP1-NA laboratorio (4 g)	3.14	64	778
NaP1-NA escala intermedia (1kg)	3.10	64	778
NaP1-ES con. directa microondas	3.00	60	729
NaP1-ES con. directa microondas	2.87	57	693
NaP1-NA escala planta piloto (2.7)	2.70	55	669
NaP1-PU residuo extracción -Si	2.45	49	596
NaP1-NA residuo extracción -Si	2.40	48	584
NaP1-NA con. directa microondas	2.33	46	559
NaP1-COM conv. directa conv.	2.20	44	535
Hers-NA conv. directa conv.	2.15	53	630

A partir de los análisis de CIC y de los resultados de la Tabla 5.6 se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- ❑ El resultado de CIC obtenida para el producto zeolítico (NaP1-NA) sintetizado a partir de la ceniza volante de Narcea en escala de planta piloto fue 2.7 meq/g. Si se compara este valor de CIC con el de la zeolita comercial de referencia (NaP1-IQE) se puede deducir que la pureza en NaP1 del material NaP1-NA sintetizado a escala de planta piloto era del 55 %. La CIC de 2.7 meq/g es superior a la de las zeolitas naturales comercializadas como intercambiadores iónicos (Álvarez, 2001).
- ❑ La CIC obtenida para los productos sintetizados mediante las mismas condiciones a escala de laboratorio y escala intermedia fue 3.1 meq/g. De manera que, estos productos presentaban una pureza en NaP1 del 63.5 %.
- ❑ Los rendimientos de síntesis alcanzados en estas condiciones fueron 778 g zeolita NaP1/kg de ceniza volante de Narcea, para los experimentos realizados a escala de laboratorio y escala intermedia, y 675 g zeolita NaP1/kg de ceniza volante de Narcea

para el experimento realizado a escala de planta piloto. Estos rendimientos de síntesis son más altos de lo esperado porque por 1 kg de ceniza se obtiene 1.23 kg de material zeolítico, de modo que el 55 % de NaP1 obtenido en el material zeolítico equivale a 645 g NaP1/kg de ceniza (Tabla 5.6).

- ❑ Existe una buena reproducibilidad entre los experimentos realizados a escala de laboratorio al realizado a escala de planta piloto (que produjo 2.7 toneladas de material zeolítico).
- ❑ Los mejores rendimientos de zeolitización de NaP1 mediante conversión directa con microondas se obtuvieron con la ceniza de Espiel (CIC = 3.0 meq/g) y Narcea (CIC = 2.3 meq/g, Tablas 5.3 y 5.6).
- ❑ La CIC de los residuos de extracción de sílice con mayor contenido en zeolita (hasta el 65 %, obtenidos en los experimentos realizados con 2 ó 3 etapas de extracción, Tabla 3.3) alcanzaron valores de 3.2 meq/g.
- ❑ Los residuos de extracción de sílice con mayor contenido en zeolita, obtenidos en una sola etapa, mostraron valores de CIC de 2.4 meq/g.

5.2.3. Pelletización del producto zeolítico

Aunque los productos zeolíticos en forma de polvo pueden tener potenciales aplicaciones en el tratamiento de aguas residuales para intercambiar metales pesados o amonio, para otras aplicaciones se precisan productos pelletizados más resistentes que permitan construir columnas / barreras permeables. Los objetivos de la pelletización son los siguientes:

- ❑ Obtener productos aglomerados zeolíticos para construir columnas permeables con elevada porosidad sin reducir su CIC.
- ❑ Alcanzar una resistencia mecánica relativamente alta en medio acuoso.

Por tanto, para obtener pellets de 5 mm se usó el producto zeolítico obtenido a escala de planta piloto. Estos pellets se prepararon mediante extrusión y posterior tratamiento térmico, utilizando diferentes aglomerantes (sílice, arcilla y almidón). La Tabla 5.7 resume las condiciones experimentales utilizadas para la preparación de los pellets. También, se realizó un estudio sobre la estabilidad térmica del producto zeolítico entre 50 y 500 °C para determinar la máxima temperatura de tratamiento de los materiales extruidos.

La Tabla 5.8 muestra como la capacidad de intercambio obtenida para las muestras de NaP1-NA tratadas térmicamente se mantenían hasta los 500 °C (los valores para todas las muestras oscilaron entre 2.2 y 2.7 meq/g). Las ligeras diferencias obtenidas entre algunas de ellas pueden derivarse de errores analíticos. Consecuentemente, se demostró que los experimentos de pelletización pueden alcanzar estas temperaturas para conseguir una

mayor resistencia mecánica. Asimismo, los valores de CIC de los pellets obtenidos presentaron una reducción de la CIC (de 2.7 a 2.5-1.9 meq/g, Tabla 5.8) con respecto al del producto en polvo original (NaP1-NA).

Tabla 5.7. Preparación de los extrudados de zeolitas para la pelletización, con diferentes aditivos. Los extrudados se secaron durante 2 h a 130 °C y se trataron térmicamente durante 2 h a 200 °C, exceptuando la muestra D^(a), la cuál se calentó a 500 °C. ^(b) indica una adición de almidón del 4.5 %.

Muestra	Resistencia mecánica de los extrudados (kg/mm)		Plasticidad de la pasta	Aditivos %	Estabilidad en agua Seco / Calcinado
	Secos	Calcinados			
SiO₂					
D	12.0	13.0 ^a	Alta	14	si / si
O	12.5	8.0	Tixotrópica	25	no / si
P	2.4	2.3 ^b	Alta	14	si / si
Q	5.7	6.0	Alta	14	si / si
Arcilla B					
S	11.3	11.0	Alta	32	no / no
Almidón					
T	8.0	-	Reducida	20	si / -
Z	9.0	-	Reducida	28	si / -

En función de la estabilidad de las columnas con pellets, la estabilidad más alta se obtuvo para los pellets denominados O, P y Z. Estas columnas conservaron alrededor del 84 al 90 % del peso original de los pellets después de hacer pasar agua por una columna durante 72 h. La CIC de estos pellets osciló entre 1.9 y 2.1 meq/g (Tabla 5.8) dependiendo del tipo de pelletización (ver Tabla 5.7). Aunque la CIC de este material es inferior a la del producto original en polvo, los valores alcanzados siguen siendo superiores a los de la mayoría de las zeolitas naturales comerciales (Álvarez, 2001).

5.3. CONCLUSIONES

En el estudio de la idoneidad de las cenizas volantes para los procesos de zeolitización por conversión directa existen tres parámetros fundamentales:

- Como en la extracción de sílice, el primer parámetro a tener en cuenta es que las cenizas volantes presenten un elevado contenido en Al₂O₃ y SiO₂, ya que el rendimiento de la conversión depende de la fracción de Al₂O₃ y SiO₂ disponible. Para los experimentos de optimización de conversión directa se seleccionaron cenizas que

presentan un contenido en $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 > 65\%$, y se han obtenido muy buenos resultados. Por ejemplo, en el experimento que se realizó a escala de planta piloto se obtuvo un material (2.7 toneladas en tan solo 8 h) con el 55 % de zeolita NaP1 empleando una ceniza volante con el 78 % en $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$.

Tabla 5.8. Valores de CIC (meq/g) obtenidos a partir del producto en polvo original (NaP1-NA) tratado térmicamente y del material pelletizado (ver condiciones de pelletización en la Tabla 5.7). En todos los casos el material de partida era NaP1-NA obtenido en el experimento de planta piloto. Los valores de estabilidad están expresados en % en peso de los pellets después de hacer pasar agua por una columna durante 72 h.

PRODUCTO TRATADO TÉRMICAMENTE	
Temperatura (°C)	CIC meq/g
Original	2.7
50	2.4
100	2.5
200	2.5
300	2.5
400	2.7
500	2.2

PELLETS de NaP1-NA		
Condiciones	CIC meq/g	Estabilidad en agua (%)
SiO₂		
O	1.9	84
P	2.1	90
Q	2.1	--
Arcilla B		
S	2.2	--
Almidón		
T	2.5	79
Z	1.9	86

- ❑ La zeolitización por conversión directa de las cenizas volantes se basa en la disolución de las fases solubles de Si y Al, que formaran un gel con la solución activante, seguida de la nucleación y cristalización de zeolitas. Por tanto, otro factor importante para obtener un elevado rendimiento de conversión es el alto contenido en fases solubles de Si y Al, como es la matriz vítrea. Si las fases predominantes de Si y Al son fases cristalinas tales como cuarzo y mullita, el ratio de disolución será bajo y se reducirá el rendimiento de la zeolitización. Sin embargo, en este último caso, se podría aumentar el rendimiento incrementando el tiempo de reacción, la temperatura o la relación entre

la solución extractante / ceniza volante. La Figura 5.4 evidencia una buena correlación entre el contenido en matriz vítrea de las cenizas volantes respecto al consumo de Na (proporcional al rendimiento de síntesis). Por tanto, el contenido de matriz vítrea en las cenizas volantes es uno de los parámetros básicos en la selección de cenizas para los procesos de conversión directa.

- Aparte del contenido en vidrio, los parámetros de conversión pueden optimizarse para alcanzar mayores rendimientos de conversión. Las condiciones optimizadas para la síntesis de NaP1 con la ceniza de Narcea (86 % vidrio) fueron las siguientes: NaOH 3 M, 125 °C, 2 L/kg y 8h. Posteriormente, estas condiciones se extrapolaron a escala de planta piloto para sintetizar 2.7 toneladas de material zeolítico (NaP1-NA) como se muestra en la Tabla 5.5. Si estas condiciones se comparan con las condiciones optimizadas por Querol et al. (2000) para la ceniza de Teruel (63 % en vidrio), se evidencia que, con la ceniza de Narcea se sintetizó un producto con un 55 % de NaP1 en tan solo 8 h, y sin embargo, para sintetizar un material con un 45 % de NaP1 (con la ceniza de Teruel) se requirieron 24h.

El rendimiento de conversión también puede aumentarse incrementando la temperatura, pero existe ésta no puede superar los 200 °C, porque a temperaturas > 200 °C cristalizan fácilmente zeolitas con baja CIC (sin interés comercial).

- El tercer parámetro y con mayor influencia sobre la eficiencia de los procesos de conversión, es la relación $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ en la ceniza volante. Para la síntesis de zeolitas la relación Si/Al/Na de la solución de partida es un parámetro básico para sintetizar diferentes tipos de zeolitas. La cristalización de zeolitas con alta CIC (inducida por una elevada sustitución de Si IV por Al III en los tetraedros de la estructura de la zeolita) tales como zeolita NaP1 se obtienen preferencialmente a partir de cenizas con relaciones $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 < 1.5$. Por tanto, las relaciones Si/Al bajas favorecen la zeolitización en los procesos de conversión directa.

Comparando las CIC del producto de referencia (5.0 meq/g, para NaP1-IQE) con los CIC de los productos obtenidos a partir de la ceniza volante de Narcea (NaP1-NA), se demostró que los contenidos en zeolita eran los siguientes:

- 64 % de NaP1 (CIC = 3.1 meq/g), para los experimentos realizados con 4 g y 1 kg de ceniza volante, ambos con un rendimiento de conversión de 778 g NaP1/kg de ceniza.
- 55 % de NaP1 (CIC = 2.7 meq/g), para las 2.7 toneladas sintetizadas en escala de planta piloto, con una conversión de 645 g NaP1/kg de ceniza.

Además se comprobó, que existía una buena reproducibilidad entre los experimentos realizados a escala de laboratorio y el realizado a escala de planta piloto (que produjo 2.7 toneladas de material zeolítico).

Finalmente, este capítulo muestra como mediante la pelletización del material zeolítico se consiguen materiales más estables, con mayor resistencia mecánica y con elevada porosidad sin una disminución drástica de la CIC. De manera que, mediante esta técnica, el mejor producto que se obtuvo presentaba una CIC de 2.5 meq/g y una estabilidad en agua del 80%.

