

7. CONCLUSIONES GENERALES

La presente tesis ha permitido establecer un modelo que determina qué vía de síntesis de zeolitas (conversión directa ó combinación de extractos de sílice con fuentes portadoras de aluminio) es más conveniente para cada tipo de ceniza volante. Para ello, se han estudiado 23 cenizas volantes que se generan en Europa actualmente. A partir de la combinación de los resultados de caracterización, extracción de sílice y síntesis de zeolitas se han podido establecer las siguientes conclusiones:

1. Extracción de sílice

Los parámetros que favorecen la extracción de sílice son los siguientes:

- a) *Elevado contenido de sílice total en las cenizas volantes.* Obviamente, las cenizas volantes con mayores concentraciones en SiO₂ alcanzan mayores rendimientos de extracción de Si, según las siguientes relaciones:

Rendimiento de extracción con microondas (g/kg) = 17.1*SiO₂ total (%) - 650
(R²=0.84).

Rendimiento de extracción convencional a 120 °C (g/kg)=24.4* SiO₂ total(%)-1055
(R²=0.85).

Rendimiento de extracción convencional a 90 °C (g/kg)=6.0* SiO₂ total (%) - 212
(R²=0.71)

De manera que para obtener un mínimo rendimiento de extracción de 100 g SiO₂/kg, el contenido total de SiO₂ en la ceniza original ha de ser como mínimo:

> **52% SiO₂** mediante extracción convencional, bajo condiciones optimizadas a 90°C.
> **47% SiO₂** mediante extracción convencional, bajo condiciones optimizadas a 120°C.
> **44% SiO₂** mediante la extracción optimizada con microondas (140-185°C).

- b) *Altos contenidos en especies de sílice soluble.* De todas las fases silíceas presentes en las cenizas volantes, la sílice de la matriz vítrea y la opalina son las fases silíceas más solubles, y consiguientemente las más fácilmente degradables. La relación entre los rendimientos de extracción de sílice y la sílice de la matriz vítrea y la opalina puede expresarse como:

Rendimiento de extracción (g/kg)=12.5*SiO₂ en vidrio + ópalo(%)-461 (microondas, R²=0.98).

Rendimiento de extracción (g/kg)= $18.0 \cdot \text{SiO}_2 \text{ en vidrio} + \text{ópalo} (\%) - 791$ (convencional, 120°C, $R^2=0.97$).

Rendimiento de extracción (g/kg)= $4.7 \cdot \text{SiO}_2 \text{ en vidrio} + \text{ópalo} (\%) - 162$ (convencional, 90°C, $R^2=0.91$).

De modo que, para obtener un rendimiento de extracción de sílice $> 100 \text{ g SiO}_2/\text{kg}$, además de precisar un elevado contenido en SiO_2 en las cenizas originales, también se considera necesario que las cenizas presenten los siguientes factores limitantes:

- > **56 % SiO_2** en vidrio + ópalo mediante extracción convencional a 90 °C.
- > **50 % SiO_2** en vidrio + ópalo mediante extracción convencional a 120 °C.
- > **45 % SiO_2** en vidrio + ópalo en microondas a temperaturas entre 140 y 185 °C.

donde $\text{SiO}_2 \text{ en vidrio} + \text{ópalo}$ es el porcentaje de matriz vítrea compuesto por SiO_2 y el porcentaje de SiO_2 presente como ópalo. Una vez determinado el contenido en vidrio (excluyendo la contribución de las fases cristalinas de la composición total de las cenizas), el contenido de SiO_2 en la fase vítrea puede determinarse a partir del balance de masa entre el contenido total de SiO_2 de la ceniza, contenido teórico de SiO_2 en cada fase cristalina presente en la cenizas (cuarzo, mullita, tridimita, feldespatos) y el contenido de cada una de estas fases en la ceniza volante.

- c) *Alta relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$* . Las bajas relaciones de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ en los extractos pueden inducir a la rápida precipitación de zeolitas en el residuo y consecuentemente disminuir los rendimientos de extracción de sílice. Por tanto, la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de las cenizas volantes es el tercer parámetro a considerar en los procesos de extracción de SiO_2 . De modo que, con ratios de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > 2.0$ (en peso) en el contenido total de las cenizas volantes, se obtienen rendimientos de extracción $> 100 \text{ g SiO}_2/\text{kg}$, para 19 de las 23 cenizas volantes estudiadas.

Los mejores rendimientos de extracción de sílice con buena relación Na/Si en los lixiviados (< 1.3), dependiendo de la metodología utilizada, se describen a continuación:

- *En dos etapas a 90 °C, 6h, 2M NaOH y una relación de 3 L/kg*. Bajo estas condiciones, con las cenizas de CCB, Hemweg, Meirama, Montfalcone, Neutral y Puertollano se alcanzaron unos rendimientos de extracción de 110, 119, 136, 157, 178 y 207 g de SiO_2/kg para las cenizas de Hemweg, Neutral, Montfalcone, Meirama, Puertollano y CCB. Además, el residuo sólido obtenido de estos experimentos muestra un contenido de zeolita NaP1 alrededor del 60-65 %. Las cenizas volantes de Puertollano, Montfalcone y Hemweg tienen altos contenidos en Pb, Zn, Ba, Sr, V y otros metales

pesados, por tanto, únicamente pueden zeolitizarse a partir de los extractos de sílice y no pueden ser utilizadas para la síntesis por conversión directa.

- ❑ *Utilizando las condiciones óptimas para conversión directa* los rendimientos de extracción de sílice fueron extremadamente bajos (<25 g SiO₂/kg), con la excepción de los experimentos realizados a 150 °C, 1 M NaOH, 24 h, 18 L/kg, debido a la incorporación de la sílice en el material zeolítico producido en el residuo sólido.
- ❑ *Tratamientos térmicos (1100 °C)*. Estos procesos aumentan la solubilidad de la SiO₂ y inmovilizan el Al, reduciendo la cristalización de fases zeolíticas en el residuo, si se compara con los mismos experimentos realizados para las cenizas originales. Así pues, los rendimientos de extracción de sílice aumentan, principalmente para cenizas con elevada relación Si/Al. Con el uso de cenizas pre-tratadas a 1100 °C previamente a la extracción a 150 °C, 6 h, 2M NaOH y 3 L/kg, se alcanzaron rendimientos de extracción de 92, 200, 220, 246 y 250 g SiO₂/kg de ceniza, para las cenizas de Alkaline, Meirama, Puertollano, Montfalcone y Neutral, respectivamente.
- ❑ *Mediante el uso de microondas*, se alcanzaron unos rendimientos de extracción muy altos en tan sólo unos minutos (138-358 g SiO₂/kg ceniza entre 3 y 8 minutos).

Partiendo de estas consideraciones, cabe citar que con cualquiera de estas técnicas se alcanzaron rendimientos de extracción equivalentes a cantidades superiores de 500 g de zeolita pura/kg ceniza volante y los mejores rendimientos de extracción de Si obtenidos para cada metodología fueron los siguientes:

- ❑ 405 g SiO₂/kg en una única etapa (equivalente a 1216 g de zeolita A pura /kg) para la ceniza de Puertollano.
- ❑ 210 g SiO₂/kg en dos etapas de extracción (equivalente a 630 g de zeolita A pura /kg) para la ceniza de CCB.
- ❑ 250 g SiO₂/kg en una única etapa con cenizas pre-tratadas térmicamente (equivalente a 750 g de zeolita A pura /kg) para la ceniza de Montfalcone.
- ❑ 368 g SiO₂/kg mediante la técnica de microondas (equivalente a 1104 g de zeolita A pura /kg) para la ceniza de Puertollano.

2. Síntesis de zeolitas

Los factores que condicionan los procesos de conversión directa son los siguientes:

- a) *Alto contenido en Al₂O₃ y SiO₂*. Un elevado contenido en Al₂O₃ y SiO₂ en las cenizas volantes favorece el rendimiento de conversión directa a zeolitas, ya que éste 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 Al₂O₃ +

$\text{SiO}_2 > 65 \%$, 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 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$.

- b) *Elevado contenido en fases solubles 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, seguida de la nucleación y cristalización de zeolitas. Por tanto, otro factor importante para un gran rendimiento 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 estos casos, podría aumentar incrementando el tiempo de reacción o la relación entre la solución extractante / ceniza volante. En el capítulo 5 se evidencia una buena correlación entre el contenido en matriz vítrea de las cenizas volantes respecto al consumo de Na. 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. Sin embargo, a parte del contenido en vidrio, los parámetros de conversión pueden optimizarse para alcanzar mayores rendimientos de conversión. Por ejemplo, el rendimiento de conversión también puede aumentarse incrementando la temperatura, pero ésta no puede superar los 150-200 °C, porque a temperaturas > 200 °C cristalizan fácilmente zeolitas tipo analcima o sodalita con baja CIC (sin interés comercial).
- c) *Baja relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.* 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. Esta tesis muestra cómo la cristalización de zeolitas con alta 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 inducen a la zeolitización en los procesos de conversión directa.

Partiendo de estas consideraciones los mejores productos obtenidos durante el transcurso de esta tesis han sido:

- Una mezcla de zeolita A y X, denominada A/X-ME(V) con una pureza del 97 % y una CIC de 4.7 meq/g. Este material se obtuvo a partir de los lixiviados de sílice de la ceniza volante de Meirama y de la solución Alumet I. Las etapas de síntesis utilizadas para la obtención de este material zeolítico fueron las siguientes:

- I. Gelificación con agitación continua en un baño maría a 40 °C, 1 h. de una mezcla de los reactantes con las siguientes relaciones molares $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 1.3$, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2.2$ y $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 51.0$.
- II. Envejecimiento a 25 °C, en 10 h.
- III. Cristalización a 80 °C en reactores cerrados de PFA, durante 8 horas.

Con este material se realizaron numerosos experimentos sobre posibles aplicaciones.

- Una zeolita A, denominada A-PU4(III) con una pureza del 98 % y una capacidad de intercambio catiónico de 5.3 meq/g, equivalente a la de los productos comerciales sintéticas de alta calidad. Este material se obtuvo a partir de extractos de sílice de la ceniza volante de Puertollano y de las aguas residuales de una planta de anodizado de aluminio holandesa (Alumet II). Las etapas de síntesis utilizadas para la obtención de este material zeolítico fueron las siguientes:

- I. Gelificación con agitación continua en un baño maría a 60 °C, durante 15 min, de una mezcla de los reactantes con las siguientes relaciones molares $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 1.3$, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1.7$ y $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 41.0$.
- II. Cristalización a 90 °C en reactores cerrados de PFA, durante 8 horas.

- Una zeolita X, denominada X-PU4(II) con una CIC de 4.3 meq/g y una pureza del 100 %. Esta zeolita se obtuvo a partir de los lixiviados de la ceniza volante de Puertollano y de la solución Alumet II. Las etapas de síntesis utilizadas para la obtención de este material zeolítico fueron las siguientes:

- I. Gelificación con agitación continua en un baño maría a 60 °C, durante 15 min, de una mezcla de los reactantes con las siguientes relaciones molares $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 1.2$, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1.9$ y $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 41.0$.
- II. Cristalización a 90 °C en reactores cerrados de PFA, durante 7 horas.

Por tanto, en estos dos últimos casos se ha optimizado considerablemente el tiempo de síntesis propuesto por Sáez (1999) de 47 h a 8 y 7 h, respectivamente.

Además, si a estas eficiencias se le aplican los mejores rendimientos obtenidos en la extracción de sílice (405 g SiO_2 /kg ceniza volante, capítulo 3), resulta una síntesis de aproximadamente 1100 g de zeolita X y 1200 g de zeolita A por kg de ceniza volante. Por tanto, se ha superado ampliamente el objetivo inicial de este trabajo que se fijó en sintetizar un mínimo 400 g de zeolita pura por kg de ceniza volante, a partir de extractos de sílice procedentes de cenizas volantes.

- ❑ Un material zeolítico con un 64 % de NaP1 y una capacidad de intercambio catiónico de 3.1 meq/g, sintetizado por el método de conversión directa con la ceniza de Narcea (ceniza con un contenido original del 83 % en matriz vítrea). Las condiciones optimizadas para la síntesis de este material fueron las siguientes: NaOH 3 M, 125 °C, 2 L/kg y 8h.

- ❑ Posteriormente, estas condiciones se reprodujeron a escala de planta piloto para sintetizar 2.7 toneladas de material zeolítico (NaP1-NA). 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. Sin embargo, para sintetizar un material con un 45 % de NaP1 (con la ceniza de Teruel) se requirieron 24h. La CIC del material zeolítico obtenido a escala de planta piloto era 2.7 meq/g por tanto, era mucho mayor que algunas de las zeolitas comerciales naturales (con CIC 1.5 meq/g).

Los rendimientos de síntesis alcanzados bajo estas condiciones (NaOH 3 M, 125 °C, 2 L/kg y 8h) 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.

Cabe citar que cualquiera de estos dos últimos productos, presentan una CIC mayor a la de las zeolitas naturales que se comercializan actualmente tales como clinoptilolita o mordenita (Álvarez, 2001).

Los ensayos de lixiviación realizados sobre los productos A/X-ME(V) y NaP1-NA demostraron que la movilidad de As, Cr, Mo, Se y V en la zeolita A/X-ME(V) fue realmente baja (< 0.05 mg/kg). Por tanto puede concluirse que, estos elementos no se fijan en la síntesis de zeolitas a partir de extractos de sílice de cenizas y son equivalentes a las zeolitas comerciales. Por el contrario, los ensayos de lixiviación de NaP1-NA mostraron fracciones solubles de 16.8, 2.1, 1.6 y 0.6 mg/kg para As, Cr, Mo y Se, respectivamente. Ello se debe a que estos elementos residuales de la ceniza volante original, no fueron extraídos en su totalidad durante el proceso de conversión directa.

3. Aplicaciones del material zeolítico

Esta tesis también ha estudiado las posibles aplicaciones ambientales de los materiales zeolíticos sintetizados a partir de cenizas y se han comparado con las zeolitas comerciales

sintéticas de referencia. Entre estas aplicaciones, se ha estudiado la descontaminación de aguas e inmovilización de metales en matrices reales, y la retención de contaminantes gaseosos en mezclas sintéticas de gases. A partir de estos estudios se ha podido concluir que:

- ❑ La posible mayor afinidad para Ca^{2+} ó Mg^{2+} podría ser un factor limitante ya que estas zeolitas se comercializan en detergencia con el fin de disminuir la dureza de las aguas. No obstante, los estudios preliminares realizados sobre competición iónica, mostraron que todos los materiales zeolíticos estudiados presentan mayor afinidad para los cationes metálicos que para cationes mayoritarios como Ca^{2+} y Mg^{2+} .
- ❑ Los experimentos realizados sobre la retención de metales en aguas del río Tinto y dos de los pozos afectados por el vertido de Aznalcóllar, mostraron que las zeolitas son apropiadas para tratamientos pasivos de aguas ácidas de minería. Las dosificaciones del material zeolítico oscilan entre 5 y 40 g/L, dependiendo del tipo de matriz de agua, el rango de concentración de metales y el tipo de zeolita. Así pues, para descontaminar las aguas del pozo 70 y del río Tinto (que presentan una mayor carga de metales) se necesitaron dosis más altas de material zeolítico que para el agua del pozo 71 (con menores concentraciones de metales).

A partir de una evaluación cualitativa de los resultados obtenidos, se obtuvo el siguiente orden de retención para los cationes estudiados: $\text{Fe}^{3+}=\text{Al}^{3+}$ Cu^{2+} Pb^{2+} $\text{Cd}^{2+}=\text{Tl}^{+}$ Zn^{2+} Mn^{2+} $\text{Ca}^{2+}=\text{Sr}^{2+}$ Mg^{2+} . Sin embargo, la precipitación de fases sólidas, y no solo el intercambio iónico, puede contribuir también decisivamente en este orden de afinidad. Aunque el intercambio catiónico sea probablemente el proceso dominante en estos tratamientos, se ha demostrado que la precipitación de algunas fases sólidas completan este tratamiento, especialmente en lo referente a la extracción de especies aniónicas. Por tanto, las zeolitas, pueden ser apropiadas para la descontaminación de efluente de sistemas pasivos, tales como barreras geoquímicas.

- ❑ El estudio de inmovilización de metales sobre los suelos contaminados por el vertido tóxico de Aznalcóllar se realizó con el material zeolítico obtenido a escala de planta piloto por conversión directa. Los resultados demostraron que la aplicación de dicho material actúan reduciendo considerablemente la lixiviación (de 2 a tres ordenes de magnitud) de determinados metales de interés ambiental, tales como Cd, Co, Cu, Ni, y Zn. Además, las impurezas ó elementos procedentes del material zeolítico con potencial impacto ambiental, tales como As, Ba, Cr, Pb, Sr y V, tampoco se lixivieron del material zeolítico bajo estas condiciones (con pH ácidos de 3.5).

- ❑ La inmovilización persistía 2.5 años después de la dosificación del material zeolítico. El tiempo de actuación no es un factor determinante en los procesos de inmovilización, ya que los resultados mostraron el mismo grado de inmovilización después de 1 y 2.5 años de la adición del material zeolítico. Además de la inmovilización de metales pesados, el efecto tampón que realiza el producto zeolítico (disminuyendo la acidez del suelo), favorece el crecimiento de plantas en las parcelas estudiadas.
- ❑ La isoterma de adsorción de CO₂ permitió predecir la siguiente tendencia sobre la capacidad de adsorción de los diferentes productos zeolíticos: X-IQE > A/X-ME(V) > A-IQE > Hers-NA = NaP1-NA = KM-NA = NaP1-IQE = Sod-NA. Contrariamente, la adsorción de N₂ a -196 °C presenta limitaciones en la caracterización de sólidos microporosos con tamaño de poro < 7 Å.
- ❑ El estudio de los diferentes materiales zeolíticos como adsorbentes gaseosos han mostrado una clara correlación entre el tamaño de poro de las zeolitas y su capacidad de retención para los diferentes gases estudiados. Todos los materiales zeolíticos estudiados mostraron valores de retención mayores para SO₂ que para NH₃, probablemente debido a que el NH₃ es más básico y por tanto es más resistente a la adsorción mediante materiales zeolíticos.
- ❑ El material A/X-ME(V) es el que mostró la mayor capacidad de adsorción para todas las moléculas de gas estudiadas (134 mg CO₂/g, 297 mg SO₂/g y 72 mg NH₃/g). Este hecho se debe probablemente a que las zeolitas X y A tienen mayor tamaño de poro (7.3 y 4.1 Å, respectivamente) que al resto de zeolitas estudiadas generalmente entre 2 y 4 Å). Los valores de adsorción obtenidos son equivalentes a los de las zeolitas sintéticas comerciales de referencia (A-IQE, en el caso de SO₂, y X-IQE, en el caso de NH₃).
- ❑ De todas las zeolitas sintetizadas por el método de conversión directa, el producto Hers-NA fue el que mostró la capacidad de adsorción más alta de SO₂ y NH₃ (120 mg CO₂/g, 99 mg SO₂/g y 38 mg NH₃/g), pero llegó solo a alcanzar 1/3 de la capacidad de adsorción del producto puro de zeolita A/X (A/X-ME(V)). Aunque este producto presenta el mayor volumen de poro respecto al resto de materiales zeolíticos sintetizado por conversión directa a partir de cenizas, en este material el contenido en zeolita es muy inferior al que presenta el material A/X-ME(V) debido a la conversión incompleta.
- ❑ Los materiales zeolíticos sintetizados a partir de cenizas pueden utilizarse en la adsorción de SO₂ y NH₃. Sin embargo, las moléculas de agua limitan este tipo de aplicación porque tienden a ocupar el volumen de poro libre de las zeolitas. Por tanto,

las principales aplicaciones potenciales de estos materiales en el tratamiento de gases, son la retención de SO_2 ó NH_3 con pequeñas proporciones de vapor de agua o a la retención de vapor de agua de determinadas mezclas gaseosas.