



Universidad de Oviedo

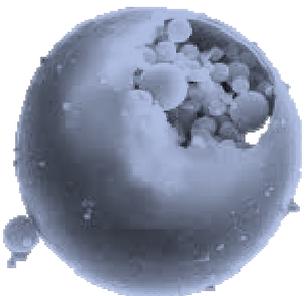
**CARACTERIZACIÓN DE CENIZAS DE CENTRALES TÉRMICAS DEL
NORTE DE ESPAÑA PARA SU APLICACIÓN EN USOS ALTERNATIVOS**

MÁSTER EN RECURSOS GEOLÓGICOS E INGENIERÍA GEOLÓGICA

TRABAJO FINAL DE MÁSTER

CURSO 2014 / 2015

D. Javier García-Fraile del Álamo





D. JAVIER GARCÍA-FRAILE DEL ÁLAMO, autor del Trabajo Fin de Máster titulado “CARACTERIZACIÓN DE CENIZAS DE CENTRALES TÉRMICAS DELNORTE DE ESPAÑA PARA SU APLICACIÓN EN USOS ALTERNATIVOS”, confirma que es un trabajo original y solicita su presentación en el Máster Universitario de Recursos Geológicos e Ingeniería Geológica de la Universidad de Oviedo.

En Oviedo, a 13 de febrero de 2015

Fdo. JAVIER GARCÍA-FRAILE DEL ÁLAMO

La Dr. Dña. MARÍA BELARMINA DIAZ AGUADO, Profesora titular del Área de Explotación de Minas del Departamento de Explotación de Minas y Prospección, confirma que ha tutelado el trabajo “CARACTERIZACIÓN DE CENIZAS DE CENTRALES TÉRMICAS DELNORTE DE ESPAÑA PARA SU APLICACIÓN EN USOS ALTERNATIVOS”, realizado por D. JAVIER GARCÍA-FRAILE DEL ÁLAMO, y autoriza su presentación y defensa como Trabajo Fin de Máster en el Máster Universitario de Recursos Geológicos e Ingeniería Geológica de la Universidad de Oviedo.

En Oviedo, a 13 de febrero de 2015

Fdo. MARÍA BELARMINA DIAZ AGUADO



RESUMEN

El presente proyecto Final de Máster muestra detalladamente el estudio químico, mineralógico y físico de 8 muestras de cenizas volantes seleccionadas procedentes de centrales térmicas ubicadas en el norte de España. La escasez de recursos energéticos y de materias primas aconseja un aprovechamiento de los desechos y subproductos industriales por ello el objetivo principal de éste Trabajo Final de Máster se centra en la puesta en valor de las cenizas volantes para su aplicación en usos sostenibles medioambientalmente y que contribuyan a mejorar la sostenibilidad de proyectos mineros, industriales y de obra civil.

ABSTRACT

This Final Draft Master shows in detail the physical, mineralogical and chemical study of 8 samples selected of fly ash from thermal power stations located in northern Spain. The scarcity of energy resources and raw materials suggest an exploitation of waste and industrial by products, that's why the main objective of this Final Draft Master focuses on the enhancement of fly ash for use in environmentally sustainable practices and contribute to improve the sustainability of mining, industrial and civil engineering projects.



ÍNDICE

1.- INTRODUCCIÓN

1.1.- PRODUCCIÓN DE CENIZAS DE TÉRMICA

1.2.- RESIDUOS DE COMBUSTIÓN DEL CARBÓN

1.2.1.- Cenizas Volantes

1.2.2.- Utilización

1.2.3.- Legislación

2.- OBJETIVOS DEL TRABAJO

3.- METODOLOGÍA DE TRABAJO

3.1.- RECOPIACIÓN DE INFORMACIÓN BIBLIOGRÁFICA Y DATOS PREVIOS

3.2.- SELECCIÓN Y RECOGIDA DE MUESTRAS

3.3.- ENSAYOS DE LABORATORIO

3.4.- ENSAYOS EN LA UNIVERSIDAD DE OVIEDO

3.5.- CARACTERIZACIÓN DE CENIZAS

3.6.- INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS Y ELABORACIÓN DE CONCLUSIONES

4.- CARACTERIZACIÓN DE LAS CENIZAS VOLANTES.

4.1.- SELECCIÓN DE CENIZAS A ANALIZAR

4.2.- PROPIEDADES DEL RESIDUO

4.2.1.- Propiedades físicas

4.2.2.- Propiedades químicas

4.2.3.- Propiedades Físicas de cenizas de hogar o Escorias

4.2.4.- Propiedades químicas de cenizas de hogar o Escorias

4.3.- ENSAYOS DE CARACTERIZACIÓN QUÍMICA

4.4.- ENSAYOS DE CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA

4.5.- ENSAYOS DE CARACTERIZACIÓN FÍSICA

4.6.- RESULTADOS



4.6.1.- Caracterización química

4.6.2.- Caracterización mineralógica

4.6.3.- Caracterización física

5.- APLICACIÓN DE CENIZAS DE TÉRMICA EN USOS ALTERNATIVOS

5.1.- ELABORACIÓN DE FERTILIZANTES

5.2.- GRAVA CON CENIZA Y CAL PARA CAPAS DE BASE Y SUBBASE

5.3.- FILLER EN LAS MEZCLAS BITUMINOSAS

5.4.- FABRICACIÓN DE PRODUCTOS CERÁMICOS

5.5.- TERRAPLENES Y OBRAS DE TIERRA

5.6.- EJEMPLOS DE OBRAS REALIZADAS

6.-CONCLUSIONES Y POSIBLES LÍNEAS DE FUTURO

7.- REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS



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.

El presente trabajo final de máster caracteriza cenizas de origen térmico de ocho centrales situadas en el norte de España (comunidad autónoma de Asturias y Castilla y León), en el entorno geográfico de la zona donde se prevé utilizar estas cenizas en un filtro para un uso alternativo y sostenible medioambientalmente.

1.1.- PRODUCCIÓN DE CENIZAS DE TÉRMICA

En España, en las últimas décadas, la producción total de cenizas y escorias generadas en las 22 centrales térmicas de carbón existente viene siendo inferior a los 10 Millones de toneladas por año, con una clara tendencia decreciente. Así, en el año 1984 se produjeron un total de 9.130kt de cenizas, en 1997 fueron 8.059kt, en los años 2004 y 2005 se produjeron 7.464 y 7.524kt respectivamente y en el año 2010 se han producido entorno a los 1.209kt, de las cuales 916kt corresponden a cenizas y 293kt a escorias [ECOBA, 2011].

En cuanto a la valorización de estas cenizas en el año 2005 se emplearon en construcción y carreteras 4.329kt, lo que representa una utilización del 58% del total de las cenizas y escorias generadas en dicho año. El sector cementero es, con gran diferencia, el principal cliente de las cenizas y escorias, absorbiendo en 2005 4.021 kt (el 93% del total consumido), mientras que el 7% restante se utilizó principalmente en hormigón y carreteras.

En 2008 en Europa, [ECOBA, 2011] la producción de cenizas y escorias fue de 42.356kt de las cuales 37.476 correspondieron a cenizas volantes (el 88,5% del total) y 4.850kt (el 11,5% restante) a cenizas de hogar y escorias. La utilización total de cenizas y escorias con valorización en construcción y carreteras en 2008 ascendió a 20.110kt, lo que representó un 47,5%.

En la siguiente tabla se muestran los datos correspondientes a los años 1999, 2004, 2006, 2007 y 2008 en Europa (EU15), y de los años 1999 y, de 2004 a 2010 en España. Los datos consultados son los publicados por el organismo europeo ECOBA, 2011 que recoge los datos en el ámbito nacional de los países productores de cenizas del carbón miembros del organismo, entre los que se encuentra España.

Las cifras referentes a España, se han obtenido, además, de los diferentes informes anuales, de sostenibilidad y memorias publicados por las eléctricas, que incluyen datos de producción de la mayor parte de las 22 termoeléctricas. De los datos de la anterior tabla, (véase gráfico 1.1), se desprende una tendencia decreciente en la producción de cenizas y escorias en los sucesivos años como consecuencia de la reducción de la producción de carbón a favor de una mayor producción de electricidad con tecnología de ciclos combinados, debido a los precios de los combustibles y del CO₂, a una mayor tendencia a prevenir la generación de residuos y a una mayor gestión adecuada de los mismos, priorizando su reutilización y reciclaje. Esta misma tendencia decreciente se observa también en la producción de cenizas y escorias a nivel europeo.

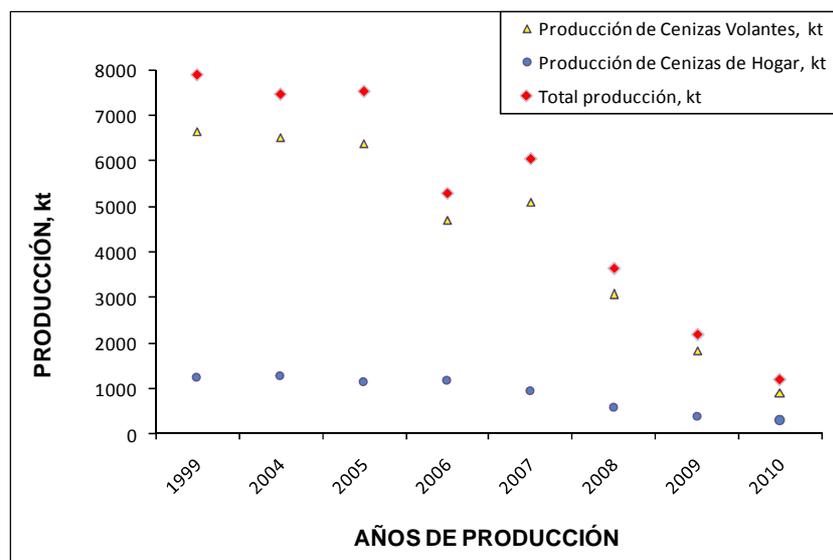


Gráfico 1.1.- Producción de cenizas volantes y de hogar en España en diferentes años

		ESPAÑA						EUROPA					
		Producidas			Valorizadas			Producidas			Valorizadas		
		Cenizas volant.	Cenizas hogar	Total	Cenizas volant.	Cenizas hogar	Total	Cenizas volant.	Cenizas hogar	Total	Cenizas volant.	Cenizas hogar	Total
1999	kt	6.654	1.236	7.890	-	-	3.114	37.144	5.622	43.654	-	-	20.669
	%	84,3	15,7	100	-	-	39,5	85	15	100	-	-	55,6
2004	kt	6.513	1.276	7.464	-	-	4.329	43.476	5.840	49.316	22.016	2.295	24.311
	%	83,6	16,4	100	-	-	58	88	12	100	51	39	49
2005	kt	6.388	1.136	7.524	3.960	681	4641	-	-	-	-	-	-
	%	85,2	14,8	100	85,3	14,7	72,6	-	-	-	-	-	-
2006	kt	4.707	1.176	5.283	2.778	569	3.347	40.403	6.137	46.540	20.100	3.106	23.206
	%	88	12	100	83	17	63,3	86,8	13,2	100	86,8	13,4	49,9
2007	kt	5.099	947	6.046	3.271	177	3.448	41.663	5.734	47.397	20.000	2.523	22.523
	%	84,3	15,7	100	93,8	6,2	57	87,9	12,1	100	48	44	47,5
2008	kt	3.071	580	3.651	2.576	179	2.755	37.476	4.850	42.356	17.692	2.418	20.110
	%	84	16	100	93,5	6,4	75,4	88,5	11,5	100	88	12	47,5
2009	kt	1.819	370	2.189	1.465	186	1.651	-	-	-	-	-	-
	%	83,1	16,9	100	88,7	11,3	75,4	-	-	-	-	-	-
2010	kt	916	293	1.209	761	231	992	-	-	-	-	-	-
	%	75,8	24,2	100	76,7	23,3	82	-	-	-	-	-	-

Tabla 1.1.- Datos de producción y valorización de cenizas volantes y de hogar en España y Europa en diferentes años [ECOBA, 2011]

En el mapa de la Imagen 1.1. se muestran las Centrales Térmicas Españolas productoras de cenizas volantes y escorias.



Imagen 1.1.- Distribución de las centrales térmicas de España; imagen tomada de unesa.net

A modo comparativo, en la tabla que se muestra a continuación se recogen los datos de la producción de cenizas volantes y de cenizas de hogar en Estados Unidos durante los años de 2006 a 2009. Los datos consultados son los publicados por la American Coal Ash Association (ACAA, 2010), que recoge a través de encuestas voluntarias (aproximadamente la mitad de los productores) los datos de producción y empleo de los productos de la combustión del carbón, en el ámbito nacional. La ACAA ha calculado que la producción de productos derivados de la combustión del carbón en los Estados Unidos, aumentó desde aproximadamente 25.000kt en 1966 hasta cerca de 135.000kt en 2008, y que durante el mismo periodo, la utilización provechosa de estos productos pasó de 5kt a cerca de 55.000kt.

En 2009, la producción de cenizas y escorias fue de 79.600kt de las cuales 63.000kt correspondieron a cenizas volantes (el 79,15% del total) y 16.600kt (el 20,85% restante) a cenizas de hogar y escorias. La utilización total de cenizas y escorias con valorización en construcción y carreteras en 2009 fue de 22.800kt, lo que representa un 28,64% sobre el total producido.

		ESTADOS UNIDOS							
		2006		2007		2008		2009	
		kt	%	kt	%	kt	%	kt	%
Producidas	Cenizas volantes	72.400	79,56	71.700	79,84	72.454	79,72	63.000	79,15
	Cenizas hogar	18.600	20,44	18.100	20,16	18.431	20,28	16.600	20,85
	TOTAL	91.000	100	89.800	100	90.885	100	79.600	100
Valorizadas	Cenizas volantes	27.531	81	23.159	82,28	25.608	81,57	18.012	79
	Cenizas hogar	6.456	19	4.982	17,7	5.784	18,42	4.788	21
	TOTAL	33.987	37,35	28.141	31,34	31.392	34,54	22.800	28,64

Tabla1.2. - Datos de producción y valorización de cenizas volantes y de hogar en Estados Unidos durante los años 2006 a 2009 [ACAA, 2010]

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.

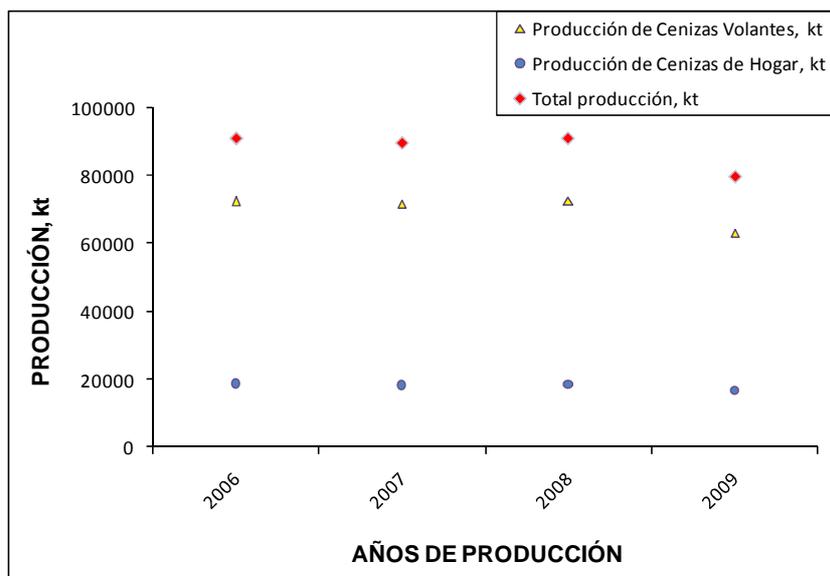


Gráfico 1.2.- Producción de cenizas volantes y de hogar en Estados Unidos durante los años 2006 a 2009

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 todo ello, este Trabajo Fin de máster tiene como objetivo principal de una caracterización detallada de cenizas de diferentes térmicas con el fin de analizar usos alternativos de las mismas, por ejemplo: la retención de metales pesados y metaloides presentes en ciertos materiales contaminados que se dan en la naturaleza mediante su tratamiento con las cenizas volantes.

1.2.- 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; estos últimos, en los que se centra este trabajo. Aunque todas las categorías son importantes, se da una particular importancia a las cenizas volantes, ya que por sí solas constituyen el mayor porcentaje (aproximadamente el 80% de los residuos originados a partir del carbón pulverizado).

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 por ejemplo, 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, de la temperatura del lecho, del tipo y granulometría de la caliza y del tiempo de residencia. Por tanto, las cenizas que produce este tipo de combustión presentan un elevado contenido en calcio.

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.

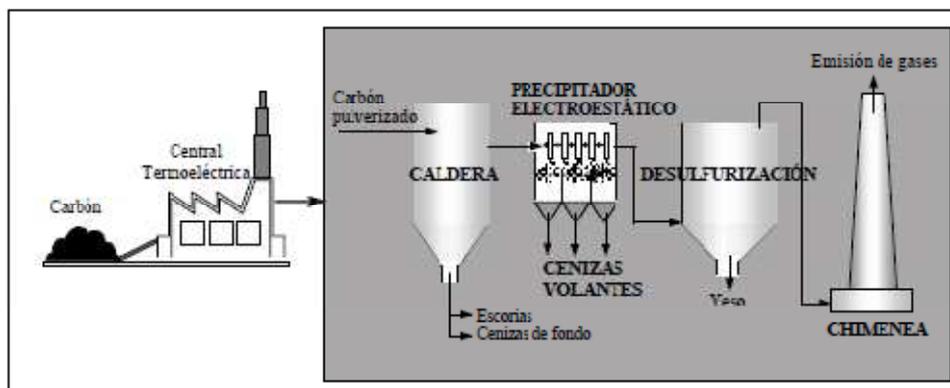


Imagen 1.2.- Esquema de la producción de las cenizas volantes, escorias y residuos de desulfurización; imagen tomada de Moreno, 2002

La Imagen 1.2.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, es muy frecuente 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, etc.

Los colectores de cenizas volantes pueden ser: ciclones sencillos, ciclones múltiples, precipitadores electrostáticos (Imagen 1.2) y filtros textiles. La tecnología a utilizar depende de la eficiencia de retención requerida, pudiéndose alcanzar eficiencias del 60 - 70 % en los ciclones y mayor del 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.

1.1.1.- Cenizas Volantes

La primera norma Europea para materiales de construcción (EN450, 2006) 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 1.1.1.1):

- ❑ 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.

	Clase C	Clase F
$\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$	> 50%	> 70%
CaO	> 10%	< 10%
SO_3	< 5%	< 5%
Alcalis disponibles como Na_2O	< 1,5%	< 1,5%
LOI	< 6 % generalmente es > 1%	< 6 % generalmente es > 3%
Humedad	< 3%	< 3%

Tabla 1.3.- Especificaciones para las cenizas según la Norma ASTM C 618

La composición de cada tipo de ceniza volante es muy diferente debido a que está estrechamente relacionada con el tipo de carbón utilizado (Tabla 1.4), los tratamientos recibidos, la manipulación y la 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 ligadas al rango (antracita a hulla y subbituminoso a lignito). Como muestra la Tabla 1.4 los componentes básicos de las cenizas volantes son: sílice (SiO_2), alúmina (Al_2O_3), óxidos de hierro (Fe_2O_3), de calcio (CaO), y en menores proporciones, de magnesio (MgO), sulfatos (SO_4^{2-}), carbono (C) y álcalis (Na_2O y K_2O). Así mismo, como muestra la Tabla 1.5, la diferente composición de las cenizas volantes, se hace patente cuando se comparan carbones de distinta procedencia.

Componente	Bituminoso	Subbituminoso	Lignito
SiO_2	20 -- 60	40 -- 60	15 -- 45
Al_2O_3	21 -- 60	20 -- 30	10 -- 25
Fe_2O_3	22 -- 60	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_2O	0 -- 4	0 -- 2	0 -- 6
K_2O	0 -- 3	0 -- 4	0 -- 4

Tabla 1.4.- Composición química de las cenizas volantes según el tipo de carbón del que proceden
[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_2O_3	5 -- 35	11 -- 29	26 -- 28	22 -- 31	17 -- 33	21 -- 38	12 -- 41	3 -- 46
Fe_2O_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_2O	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

Tabla 1.5.- Composición de las cenizas volantes según los países que las producen
[Vadillo et al., 1995]

Gran parte de estos óxidos componen fases cristalinas (*Tabla 1.6*) tales como, mullita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 - 2\text{SiO}_2$) que se encuentra principalmente incorporada en las esferas de vidrio, cuarzo (SiO_2) que presenta una forma irregular, magnetita (Fe_3O_4) y hematita (Fe_2O_3), que pueden ser fácilmente identificadas mediante Difracción de Rayos-X.

FASE	%
Vidrio aluminosilicatado	50 -- 90
Mullita ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$)	3 -- 40
Cuarzo (SiO_2)	3 -- 15
Magnetita (Fe_3O_4)	0,1 -- 3,5
Hematita (Fe_2O_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

Tabla 1.6.- Composición mineralógica de las cenizas volantes, en % peso [Fly Ash Resource Center, 2001]

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 1.7*). 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]. Más aún cuando el origen de este trabajo fin de máster es precisamente la búsqueda de usos alternativos que sean sostenibles y mejoren medioambientalmente algunos procesos industriales, mineros y de obra civil.

La *Tabla 1.8* 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 1.8*), se puede apreciar que están constituidas principalmente por esferas compactas de tamaño variable y algunas huecas, estas últimas reciben el nombre de cenosferas (Imagen 1.3).

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.

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 1.7.- Rango de concentraciones medias de elementos trazas en las cenizas volantes
[FlyAshResource Center, 2001]

Tipo	Forma	Color	Cristalinidad y Textura	Tamaño (μm)	Observaciones
1	Esférica	Incoloro	a) vítreas, transparentes 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	Vítras 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

Tabla 1.8.- Clasificación de las cenizas volantes mediante examen microscópico [Vadillo et al., 1995]

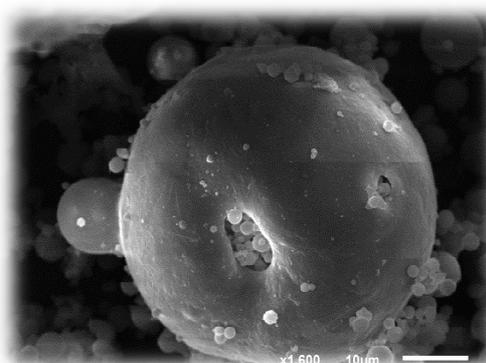


Imagen 1.3.- Aspecto de una cenosfera típica presente en cenizas volantes, fuente propia, Imagen tomada con microscopio electrónico de barrido sobre la muestra RA_c

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 muestran propiedades hidráulicas aquellas cenizas que presentan un contenido en cal mayor o cercano 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 necesaria 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 1.9* muestra las principales propiedades físicas de las cenizas volantes.

PROPIEDAD FÍSICA	RANGO DE VALORES
Aspecto externo	Polvo fino, grisáceo
Tamaño de partícula	1 -- 200 μm Φ
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°C
Absorción de líquido	20 -- 30% de agua

Tabla 1.9.- Propiedades físicas principales de las cenizas volantes [Moreno, 2002]

1.2.2.- Utilización

El empleo de productos de la combustión del carbón en Europa se está viendo influenciado por nuevas normas y legislación medioambiental. Así, en diciembre de 2010 la Directiva Marco de Residuos, 2008/98/CE se implementó en los Estados miembros; cada Estado tuvo que definir qué producto de la combustión del carbón es un sub-producto y cuando un material perderá la condición de residuo. A partir de esa fecha, los productores de productos de la combustión del carbón que quieran colocar sus productos en el mercado, deben haber registrado sus productos de acuerdo con el reglamento REACH.

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.

Son muchas y diversas las aplicaciones de las cenizas volantes; fundamentalmente se emplean para producir cemento, en el ámbito de la construcción, como rellenos en obras de infraestructuras, y en otros usos. La Asociación Europea para el empleo de los sub-productos de la combustión del carbón (*ECOBA*) publica cada año una estadística en la que recoge los datos sobre la producción de cenizas volantes en Europa y su empleo según las diferentes aplicaciones.

Aplicaciones en Europa		2004		2006		2007		2008	
		kt	%	kt	%	kt	%	kt	%
Edificación y Puentes	Cemento	8.155	37	7.905	39,3	8.280	41,4	6.323	35,7
	Hormigón	5.871	26,7	6.119	30,4	5.900	29,5	5.760	32,5
	Bloques de hormigón prefabricado	1.556	7,1	1.078	5,4	1.160	5,8	974	5,5
	Áridos ligeros	141	0,6	-	-	-	-	-	-
	Ladrillos	97	0,4	78	0,4	-	-	93	0,5
Terraplenes y rellenos		2.685	12,1	2.628	13	2.470	11,4	3.397	19,2
Carreteras		1.243	5,6	1.355	6,7	1.330	7,6	661,5	3,7
TOTAL		16.595	89,5	19.163	95,2	19.140	95,7	17.208	97,1

Tabla 1.10.- Porcentajes de cenizas utilizados durante los años 2004, 2006, 2007 y 2008 en Europa [CEDEX, 2011]



En la *tabla 1.10* se han recogido los porcentajes de cenizas utilizados en los años 2004, 2006, 2007 y 2008 en Europa. Hay que tener en cuenta, que existen otras aplicaciones con valorización distintas del ámbito de la construcción, entre las que cabe mencionar la restauración y recuperación de suelos.

En 2008 en Europa aproximadamente se produjeron unos 38.000 kt de cenizas volantes por la combustión de lignito y hulla. La mayoría de las cenizas provenientes de la combustión lignito (unos 1.700kt) se emplearon en la recuperación de minas a cielo abierto y canteras. En torno a 18.000kt se emplearon en la industria de la construcción (construcción de carreteras, en la fabricación de hormigón y cemento, fabricación de bloques de hormigón prefabricado, y en rellenos).

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 puzolanidad, 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, como 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.

Mediante la pelletización de cenizas volantes con agua y sinterización a 1000 – 1200°C se puede controlar el tamaño resultante para obtener áridos ligeros o ardélita 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 se humedece y se sinteriza.
- *En bloques*, este método es muy sencillo, primero se mezclan las cenizas con agua para sinterizarse y se rompen posteriormente.

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 estudios encaminados a la extracción de estos metales utilizando otros métodos más competitivos [Font, 2001].

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.



1.2.3.- Legislación

La Ley 10/1998, de Residuos, de 21 de abril, establecía en su artículo 3 que tendría consideración de residuos todos aquellos que figurasen en el Catálogo Europeo de Residuos (CER). Este Catálogo fue aprobado por la Decisión 94/3/CE de 20 de diciembre de 1993, y complementado con la Decisión 94/904/CE, ambas aprobadas en el Real Decreto 952/1997.

Las Decisiones Comunitarias 94/3/CE y 94/904/CE han sido derogadas por la Decisión 2000/532/CE mediante la que se aprueba La Lista Europea de Residuos. La orden MAM/304/2002 de 8 de febrero (con corrección de errores de 12 de marzo), publica en su Anejo 2 la mencionada Lista Europea de Residuos.

Las cenizas volantes y cenizas de hogar vienen incluidas en la Lista Europea de Residuos en el Capítulo 10 correspondiente a “Residuos de procesos térmicos” con el siguiente código:

- 10 01 02 Cenizas volantes de carbón
- 10 01 01 Cenizas de hogar, escorias y polvo de caldera

En ambos casos están considerados como residuos no peligrosos.

Ventajas:

- Su utilización como material de relleno tiene gran importancia por los grandes volúmenes que implican las obras de tierra; por otra parte, permitiría reducir los vertederos de cenizas con la consiguiente mejora del medio ambiente y ahorro económico de acondicionamiento de dichos vertederos.

- La utilización de cenizas en la fabricación de cementos y hormigones representa, un valor añadido ambiental porque preserva el consumo de recursos naturales o materias primas (tanto en la fabricación del clínker, cementos de adición, como en la sustitución de cemento en hormigones), produce un ahorro energético y un ahorro de producción de emisiones de gases de efectos invernadero, en particular el CO₂, que ha sido cuantificado por diversos expertos y asociaciones internacionales sectoriales (por ejemplo, en la fabricación del cementos y hormigones).



Inconvenientes:

- La principal preocupación durante la vida útil de un material con cenizas volantes es la lixiviación de los metales pesados y los sulfatos. En general con bajos niveles de adición de cenizas volantes no es necesario tomar medidas específicas al respecto.
- En cuanto a los posibles riesgos sanitarios, se ha visto que el reducido tamaño de las partículas y su contenido en sílice cristalina pueden dar lugar a patologías respiratorias. En Francia, se ha publicado un decreto para la protección de trabajadores expuestos a la inhalación de polvo de naturaleza silíceo. Sin embargo, en su empleo en la construcción de carreteras, como suelen estar húmedas y en ambientes abiertos, se reduce notablemente los riesgos de inhalación. Por otra parte, el contenido de cromo, que pudiera resultar, se presenta en concentraciones muy pequeñas.

2.- OBJETIVOS DEL TRABAJO

En el presente trabajo fin de máster se han seleccionado y estudiado diferentes cenizas volantes y escorias de centrales térmicas españolas con el fin de alcanzar los siguientes objetivos:

- Seleccionar cenizas de centrales térmicas, recogida y preparación de muestras: procedentes de diferentes centrales térmicas y, por tanto, con características químicas, mineralógicas y físicas diferentes, puesto que en los últimos años, debido a la creciente demanda de energía en España y en el mundo, las industrias energéticas han incrementado su producción considerablemente.
- Caracterizar cenizas de centrales térmicas: Estudiar la composición de cenizas volantes y sus propiedades físicas, mineralógicas y químicas. Algunas son propiedades cuyo análisis es más frecuente (y a veces las propias centrales las llevan a cabo) y otras son propiedades más específicas de cara a una futura y posible captación de elementos contaminantes (por ejemplo, la superficie específica).



- Seleccionar y analizar material contaminado: se selecciona un emplazamiento con material contaminado, en base a investigaciones desarrolladas por el grupo GEMMA de la Universidad de Oviedo y se analizan dichos materiales.
- Valorar la posible idoneidad de las cenizas, como por ejemplo, para la captación de elementos contaminantes; En el caso de las centrales térmicas que utilizan carbón como combustible, el consumo energético ha supuesto un incremento notable en la producción de desechos provenientes de este tipo de industrias. Estos desechos (escorias de carbón, cenizas volantes,...), suponen un volumen anual importante de materiales que deben ser almacenados y tratados convenientemente teniendo en cuenta las exigencias ambientales actuales.

Por lo tanto, el aprovechamiento de estos desechos industriales supondría una opción más que interesante para dar una salida económica y funcional a los problemas derivados de la gestión ambiental de los residuos, los cuales hoy en día exigen costosas medidas de reducción de emisiones, vertidos controlados, grandes zonas de acopio, contaminación paisajística, etc.

Por tanto, el objetivo principal de la investigación realizada en este trabajo final de máster, es la puesta en valor del material (ceniza) procedente de los quemadores de carbón de centrales térmicas. Esta puesta en valor se haría en forma tal, que sea posible su aplicación en la captación de metales pesados y metaloides, como material de relleno en la creación de vertederos controlados y formación de explanadas (dentro del marco normativo existente). Por ello, se podrían extrapolar los resultados particulares del estudio a otras cenizas con características similares.

Para cumplir estos objetivos, se ha realizado un programa de ensayos adecuado y un análisis comparativo de cenizas de diferente naturaleza, para su clasificación y con el fin de poder determinar su posible idoneidad.



3.- METODOLOGÍA DE TRABAJO

3.1.- RECOPIACIÓN DE INFORMACIÓN BIBLIOGRÁFICA Y DATOS PREVIOS

Existe una limitada cantidad de información, acerca de la utilización de cenizas para la captación de ciertos metales y metaloides (como pueden ser el Antimonio, Arsénico y Mercurio) para proponer un posible uso alternativo en la descontaminación de materiales ricos en dichos elementos. Por ello la investigación bibliográfica incluyó también la revisión de material sobre retención de otros metales pesados y diversos usos en el ámbito de la obra civil con cenizas volantes.

3.2.- SELECCIÓN Y TOMA DE MUESTRAS

Tal y como se explica posteriormente, se han seleccionado las 8 cenizas volantes que figuran en la Tabla 4.1, con el fin de abarcar diferentes tipos de cenizas existentes (en cuanto a composición química y mineralógica). De cada una de ellas se tomaron muestras de aproximadamente 5 kg, directamente de los precipitadores electrostáticos. Las muestras se almacenaron bajo condiciones secas para prevenir la alteración de los constituyentes originales.

3.3.- ENSAYOS DE LABORATORIO

Se han denominado ensayos de laboratorio a los ensayos de caracterización física que ha realizado el propio alumno y que están relacionados a continuación. Estos ensayos se realizaron en el Laboratorio de Metalurgia de la Escuela de Ingeniería de Minas, Energía y Materiales de la Universidad de Oviedo, con material de la Universidad de Oviedo:

- *Humedad*
- *Pérdida por Calcinación*
- *Determinación Gravimétrica de Sulfatos (SO_3 y S)*
- *Distribución del tamaño de grano*
- *Densidad Aparente*
- *Densidad Real*
- *Porosidad*
- *Determinación Gravimétrica de Sílice (SiO_2)*



3.4.- ENSAYOS EN LA UNIVERSIDAD DE OVIEDO

Los ensayos de caracterización química y mineralógica que se relacionan a continuación, se han llevado a cabo a través de los Servicios Científico-Técnicos de la Universidad de Oviedo:

- *Superficie Específica BET*
- *Análisis Morfológico*
- *Difracción de Rayos-X*
- *Análisis Elemental*
- *Elementos Mayoritarios, minoritarios y traza*

3.5.- CARACTERIZACIÓN DE CENIZAS

Para efectuar esta caracterización, la metodología seguida ha sido:

- Estudiar la composición de un amplio rango de cenizas volantes con características químicas, mineralógicas y físicas muy diferentes.
- Determinar la idoneidad de las cenizas volantes para la captación de metales pesados y metaloides, basada en parámetros químicos, físicos y mineralógicos.
- Seleccionar algunas cenizas volantes para el estudio en detalle de la optimización de la retención.

3.6.-INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS Y ELABORACIÓN DE CONCLUSIONES

Con todos los datos obtenidos, se ha realizado un análisis detallado de las propiedades, se han efectuado tablas y gráficas resumen y se han elaborado las conclusiones y posibles líneas de futuro de cara a la realización del trabajo de tesis doctoral.

4.- CARACTERIZACIÓN DE LAS CENIZAS VOLANTES

En este capítulo se describe, en primer lugar, las características de las cenizas volantes seleccionadas, mediante un estudio de la composición química, seguido de la composición mineralógica y por último, las características físicas.

El estudio comprende cada una de las muestras de ceniza volante recogidas. Esta puntualización es necesaria, ya que no se puede considerar a la ceniza volante como un material homogéneo, incluso aunque procediera de la misma fuente. Por ello, muestreos distintos pueden dar lugar a cenizas volantes que difieran de forma notable en sus características.

Para realizar el análisis de las muestras se estableció, como criterio, no efectuar proceso de molienda previo y no alterar sus características iniciales.

4.1.- SELECCIÓN DE CENIZAS A ANALIZAR

Para el presente proyecto se han seleccionado cenizas volantes de diferentes centrales termoeléctricas, concretamente 8 españolas. Los detalles sobre la procedencia de estas cenizas no se describen en aras de mantener la confidencialidad. Por ello se ha decidido emplear una nomenclatura basada en un código, con la finalidad de cubrir una amplia variedad de tipos de cenizas volantes generadas actualmente en España. Todas las muestras de cenizas volantes proceden de la combustión de carbón pulverizado y se han tomado en los precipitadores electrostáticos.

MUESTRA	1	2	3	4
NOMENCLATURA	HS_C	CH_C	TF_C	RA_C
MUESTRA	5	6	7	8
NOMENCLATURA	IL_C	EM_C	UP_C	SE_C

Tabla 4.1.- Cenizas volantes seleccionadas para este trabajo.

4.2.- PROPIEDADES DEL RESIDUO

4.2.1.- Propiedades físicas

Las cenizas volantes secas suelen presentarse como una arena o polvo muy fino, suave al tacto y de un color gris más o menos claro, según la proporción de hierro y carbón sin quemar. Sus características físicas y propiedades dependen de múltiples factores entre los que cabe resaltar: la composición química de los componentes incombustibles del carbón, el grado de pulverización del mismo, el tipo de caldera, la temperatura de combustión, el tipo de extractor, el sistema por el cual las cenizas son retiradas de la central térmica. Así, se pueden distinguir básicamente tres grupos:

- Las cenizas convencionales procedentes de central térmica.
- Las obtenidas en centrales de lecho fluido.
- Las procedentes de centrales con planta de desulfuración.

La finura media de las cenizas volantes brutas, es decir, sin moler, es comparable a la del cemento Portland ordinario y su tamaño de grano oscila entre 0,2 y 200 μm de diámetro, llegando en casos excepcionales a valores de hasta 500 μm . La densidad de conjunto es aproximadamente de 0,89 g/cm^3 y el peso específico de las partículas oscila entre 2,0 y 2,9 g/cm^3 .

El contenido de humedad depende de la forma en que éstas se depositen después de abandonar los filtros y precipitadores. Cuando se quieren aprovechar estas cenizas deben recogerse a la salida de los filtros, a fin de que su contenido de agua sea mínimo. En cuanto a las cenizas procedentes de centrales de lecho fluido, también tienen forma pulverulenta, con partículas de tipo plano más bien lajosas, con una granulometría comprendida entre 0,5 y 315 μm . La superficie específica es alta, 200 m^2/kg , similar a la de los cementos. La coloración generalmente es grisácea, presentando también tonalidades marrones, debido a los óxidos de hierro, o negras (la presencia de carbón sin quemar ofrece unas tonalidades más oscuras). En la imagen 4.1. se muestran cuatro ejemplos de las cenizas seleccionadas apreciando las diferentes coloraciones que estas poseen.

- Su granulometría es semejante a la de un suelo limoso: entre un 80 y un 95% de las partículas tienen tamaño limo. El porcentaje de partículas tamaño arcilla es muy pequeño o inexistente.



Imagen 4.1.- Aspecto físico de las cenizas volantes seleccionadas para este proyecto.

- Carecen de plasticidad dada la ausencia de minerales arcillosos en su composición, lo que les confiere asimismo una sensibilidad al agua muy débil, más cercana a la de los suelos granulares que a los de grano fino.

4.2.2.- Propiedades químicas

La composición química de las cenizas volantes es muy variable dependiendo de la composición química de los componentes del carbón. Los porcentajes en los que se presentan los distintos componentes de las cenizas varían sustancialmente de unas a otras. Según su composición química, y atendiendo a la procedencia del carbón de origen, las cenizas volantes pueden clasificarse en [CEDEX, 2011]:

- **Cenizas Silicoaluminosas**, denominadas también puzolánicas o no activas, con contenidos en CaO inferiores al 10%, clase F según norma *ASTM C618-08a*. Son las más importantes en cuanto a cantidades producidas y aprovechamiento. Tienen propiedades ligantes en presencia de activadores de su puzolanidad (se utiliza cal o cemento); son también hidrofílicas y tienen propiedades puzolánicas. Los óxidos más importantes son la sílice (SiO_2), la alúmina, (Al_2O_3) y óxidos de hierro (Fe_2O_3 y Fe_3O_4). El pH es netamente básico y puede ser superior a 10. El contenido en cal libre es importante para saber si una vez compactadas, sin aditivos, experimentan endurecimiento o no con el tiempo.
- **Cenizas Sulfocálcicas**: con altos contenidos de CaO, por encima del 10%; clase C según norma *ASTM C618-08a*. Se llaman también hidráulicas o activas, y suelen presentar un comportamiento diferente al de las silicoaluminosas, comportándose como aglomerantes hidráulicos; es decir cuando son amasadas con agua sufren reacciones de hidratación, fraguado y endurecimiento semejantes a los que tiene lugar en los cementos.

- **Cenizas Silicocalcáreas**: Corresponden a un nivel intermedio entre las clases F y C, débilmente hidráulicas. Forman etringita, aluminato cálcico hidratado y gehlenita hidratada.

Otra clasificación sería la basada en la concentración de los elementos, habitualmente utilizada según sus aplicaciones. Las cenizas se clasificarían comosiáticas, ferrosiáticas, sulfocálcicas, calciosiáticas o ricas en fases de aluminosilicatos. Simplificándose esta clasificación en silíceas y calcáreas [CEDEX, 2011]:

- **Las cenizas volantes silíceas ó V**, según la instrucción para la recepción de los cementos *RC-08*, son un polvo fino de partículas esféricas que tienen propiedades puzolánicas y que consta principalmente de dióxido de silicio reactivo (SiO_2) y óxido de aluminio (Al_2O_3). El resto contiene óxido de hierro (Fe_2O_3) y otros compuestos.
- **Las cenizas volantes calcáreas ó W**, según la *RC-08*, son un polvo fino que tiene propiedades hidráulicas o puzolánicas, que consta esencialmente de óxido de calcio reactivo (CaO), dióxido de silicio reactivo (SiO_2) y óxido de aluminio (Al_2O_3). El resto contiene óxido de hierro (Fe_2O_3) y otros compuestos.

Las cenizas resultantes de la combustión en lecho fluido suelen ser más finas que las cenizas de central térmica, lo que, unido a su porcentaje de cal, superior al de las silicoaluminosas convencionales, hace que puedan tener propiedades conglomerantes (actividad hidráulica). En cuanto a la solubilidad, el porcentaje de materia soluble es pequeño, de un 2 a un 4% como máximo, dependiendo de la composición química, (principalmente del contenido de CaO libre y de sulfatos). En la siguiente tabla se recogen los porcentajes medios de los compuestos que aparecen en las cenizas con alto contenido de calcio y en las cenizas con un bajo contenido de calcio.

De las veintidós centrales termoeléctricas españolas que utilizan carbón como combustible, sólo dos producen cenizas con alto contenido en cal. Los minerales más importantes que se suelen encontrar en las cenizas volantes son: mullita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), cuarzo (SiO_2), magnetita (Fe_3O_4), hematites (Fe_2O_3), wustita (FeO), goehita ($\text{FeO} \cdot \text{OH}$), pirita (S_2Fe), calcita (CO_3Ca), anhidrita (SO_4Ca), periclusa (MgO) y óxido de calcio libre (CaO).

Compuesto	Cenizas con Alto	Cenizas con Bajo
	Contenido en Calcio	
SiO_2	34,10	42,6-59,8
Al_2O_3	14,20	21,8-34,5
Fe_2O_3	7,20	6,3-18,1
CaO	38,00	2,8-7,0
SO_3	4,20	0,19-1,9
MgO	1,50	1,2-2,6
K_2O	1,40	0,38-6,0
Na_2O	0,44	0,15-0,94
Silice Reactiva	30,90	0,94
Cal libre	17,10	Inapreciable-0,74
Carbono Total	0,34	0,27-3,9

Tabla 4.2.- Porcentajes medio de los compuestos en cenizas con alto y bajo contenido de cal
[Calzada, 2011]

4.2.3.- Propiedades físicas de cenizas de hogar o escorias

Las cenizas de hogar o escorias están formadas por partículas angulares con textura superficial muy porosa y rugosa. El tamaño de las partículas de escoria varía entre el de una grava fina y una arena fina, con bajo porcentaje de finos; generalmente se trata de un material bien graduado con predominio del tamaño arena. Su aspecto físico puede apreciarse en la imagen 4.2 que se muestra a continuación:



Imagen 4.2.- Aspecto físico de las escorias estudiadas en este proyecto

El peso específico de las cenizas de hogar es función de su composición química; disminuye al aumentar el contenido de carbón, con valores típicos entre 2,1 y 2,7 g/cm³. Las partículas con bajo peso específico tienen una textura vesicular que hace que se degraden rápidamente bajo la acción de las cargas.

En la siguiente Tabla 4.2 se recogen los principales resultados de la caracterización de las escorias para su utilización en hormigón procedentes de un estudio español.

Valores máximos de sustancias perjudiciales y características requeridas por la EHE para áridos	Máximo % del peso de la muestra	Valores de estudio
Contenido de materia orgánica (UNE 1744-1:99) (según coloración en disolución patrón)	-	Cumple
Compuestos totales de azufre expresados en S y referidos al árido seco (UNE EN 1744-1:99)	1	0
Sulfatos solubles en ácidos, expresados en $SO_3 = y$ referidos al árido seco (UNE EN 1744-1:99)	0,8	0
Cloruros expresados en Cl^- y referidos al árido seco (UNE EN 1744-1:99)	0,05	0
Equivalente de arena (UNE EN 933-8)	> 75	88.8
Coefficiente de forma (UNE EN 933-4:00)	>0,20	0.35
Densidad y absorción (UNE EN 1097-6:01)	Sin lim. // 5%	0,97 // 1,9
Resistencia al desgaste de la grava (UNE EN 1097-2:99)	40%	37%
Ensayo de sulfato de magnesio (UNE EN EN 1367-2)	18%	2,10%

Tabla 4.2.- Resultados de caracterización de las escorias [Calzada, 2011]

4.2.4.- Propiedades químicas de cenizas de hogar o escorias

La composición química de las cenizas de hogar es muy parecida a la de las cenizas volantes y depende fundamentalmente del tipo de carbón utilizado. Se pueden clasificar según su componente mayoritario, en silíceas, si se trata de SiO_2 , o calcáreas, si se trata de CaO .

En un estudio realizado en España [Orna et al, 2010], se observó que la escoria por sí sola presenta reactividad álcali-sílice y álcali-carbonato. Si se utiliza en porcentaje del 30% los resultados de los ensayos indican que se elimina la reactividad álcali-sílice, pero no la reactividad álcali carbonato.

4.3.- ENSAYOS DE CARACTERIZACIÓN QUÍMICA

La determinación de elementos mayoritarios y traza se basa en la digestión total de las cenizas volantes sólidas para llevarlas a solución y analizar las concentraciones de los diferentes elementos mediante técnicas espectroscópicas. El método de digestión utilizado en este trabajo fue ideado por Querol et al. (1995b) para el análisis de elementos trazas en carbones y residuos de combustión y comprende las etapas siguientes:

- 1) Disolución de elementos volátiles en sistema cerrado: En una bomba de teflón de 60 ml se pesan 0,1 g de muestra y se añaden 2,5 ml de ácido nítrico concentrado, y se calienta a $90^{\circ}C$ durante 8 horas. Tras dejar enfriar la bomba, se añade agua, se centrifuga (a 3000 rpm durante 15 minutos), y la solución obtenida se transfiere a

un matraz aforado. Este método permite la retención en la solución de elementos volátiles para su posterior análisis (As, B y Se principalmente).

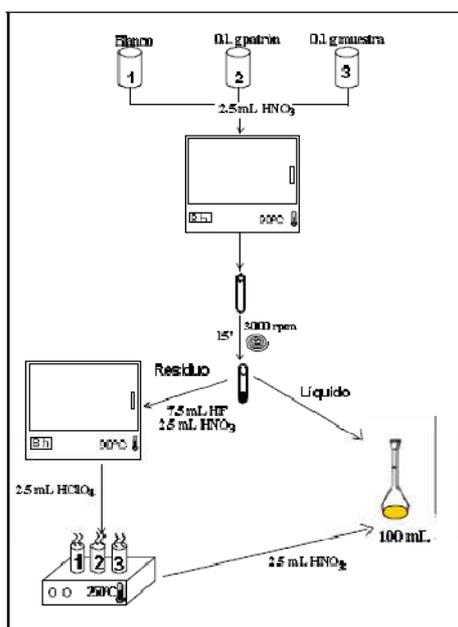


Figura 4.3.- Método de digestión de las cenizas volantes; imagen tomada de [Moreno, 2002]

- 2) Digestión de elementos no volátiles: El residuo obtenido del ataque anterior se transfiere a la bomba de PFA con la adición de 7,5 ml de ácido fluorhídrico supra-puro, que permitirá disolver los compuestos atacará a los silicatos, y 2,5 ml de ácido nítrico. La mezcla se calienta a 90°C en una bomba cerrada durante 8 horas y seguidamente se deja evaporar después de la adición de 2,5 ml de ácido perclórico supra-puro, que ataca a la materia orgánica que pueda existir. Una vez evaporado, se añade 2,5 ml de ácido nítrico, y la solución se transfiere al matraz aforado (con la solución obtenida en la primera etapa), enrasando a un volumen final de 100 ml. La concentración de HNO₃ final es de 5 %.

Las soluciones obtenidas de las digestiones ácidas se han analizado mediante las condiciones instrumentales propuestas por Tait y Ault (1992) y Querol et al. (1995b) mediante:

- Espectrometría de masas con fuente de plasma acoplada inductivamente (ICP-MS). En el ICP-MS la fuente de iones es un plasma de Ar acoplado inductivamente pero en lugar de analizar la radiación emitida por los átomos al regresar al estado fundamental, el espectrómetro de masas está diseñado para separar los iones según su relación masa/carga (m/z) y mide electrónicamente la intensidad de los iones por separado. Esta técnica tiene una sensibilidad

uniforme que va desde la masa del Li al U, con límites de detección excepcionalmente bajos (en nuestro caso <0,01 mg/l), un rango lineal de respuesta para concentraciones de 6 o 7 órdenes de magnitud. Solamente se necesitan 2 ml de muestra para analizar simultáneamente un elevado número de elementos. Debido a su alto límite de detección, mediante esta técnica se han determinado las concentraciones de todos los elementos trazas analizados en este proyecto.

Los análisis se realizaron en los Servicios Científico-Técnicos de la Universidad de Oviedo mediante un ICP-MS modelo Agilent 7700 Series ICP-MS. Ver imagen 4.4. y los elementos analizados en este estudio por ICP-MS han sido: B, Na, Mg, Al, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Sr, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, Ba, Hg, Tl, Pb y U.

La exactitud de todos estos análisis se verificaron contrastando los resultados con el material de referencia. La precisión analítica, expresada como la desviación estándar relativa, RSD, oscilaba entre 3 y 10 % para todos los elementos analizados. Los contenidos de SiO₂ no pueden analizarse tras la digestión, dado que el HF utilizado en digestión de las muestras ataca a la SiO₂, y forma H₂SiF₆ induciendo la pérdida de silicio en forma de SiF₄, siguiendo la siguiente ecuación:



Por tanto, los contenidos de SiO₂ se determinaron directamente en las muestras sólidas mediante la determinación gravimétrica en el laboratorio de Metalurgia de la Escuela de Ingeniería de Minas, Energía y Materiales de Oviedo.



Imagen 4.4.- Agilent 7700 Series ICP-MS, imagentomada de Agilent Technologies

Los contenidos de C y N fueron analizados, en los servicios Científico-Técnicos de la Universidad de Oviedo mediante el Analizador Elemental C, N, H, S modelo Traspec de Leco Instruments. Este método analítico consiste en la combustión de la muestra, tratamiento de los gases producto de la combustión y separación de los

gases resultantes en columna cromatográfica. La combustión tiene lugar dentro de un horno (o tubo de combustión) en atmósfera de oxígeno, donde se deposita la muestra contenida en una capsula de estaño.

4.4.- ENSAYOS DE CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA

La caracterización mineralógica tiene como objeto la identificación de las fases mineralógicas de un grupo de muestras de cenizas procedentes de centrales térmicas: (Etiquetadas como **CH_C**, **TF_C**, **HS_C**, **RA_C**, **IL_C** y **UP_C**), a partir del análisis de sus difractogramas de polvo.

Los diagramas de difracción se han realizado en los difractómetros PANalytical X'Pert de los Servicios Científico-Técnicos (SCTs) de la Universidad de Oviedo: Philips X'PertPowder para las cenizas de centrales térmicas. Dicho equipo dispone de tubos cerámicos de rayos X de Cu de foco fino y están instalados con configuración Bragg-Brentano y movimiento en Omega-2 Theta. La monocromatización de la radiación al doblete *Ka* (1,5418 Å) se realiza mediante un monocromador curvo de grafico pirolítico (Pro) o un filtro de níquel (Powder) en cada difractómetro. Otra característica importante de estos equipos se encuentra en la colimación de la radiación: (Powder) la colimación se realiza mediante un juego de rendijas fijas de apertura ½°, 1° y 8 mm. La divergencia axial es colimada por rendijas de tipo Soller de apertura 0,04 rad. Finalmente, otro punto diferencial lo constituyen el tipo de detector equipado: detector lineal de estado sólidoPIXcel con longitud activa de 3,347° (Powder).

Para la identificación de las muestras se han adquirido difractogramas en modo continuo sobre porciones de polvo compactado y perfectamente enrasado en porta muestras rectangulares de aluminio de volumen: 15 mm x 20 mm x 1,8 mm. El rango angular está delimitado entre 5° y 80° en 2θ, con paso de 0,02° y tiempo de contaje de 0,026° y 200 s aproximadamente para el equipo Philips X'PertPowder. El tratamiento previo de los difractogramas consiste en:

1. Conversión de intensidades para los difractogramas adquiridos en el equipo con rendijas automáticas mediante algoritmo ADS_FDS según [Bowdeny Ryan, 1991].
2. Determinación automática del fondo mediante un proceso iterativo automático [Sonneveld y Visser, 1975] con parámetros de uso: factor de curvatura 1, granularidad 10 y suavizado de puntos.

3. Búsqueda de picos de Bragg utilizando el método del mínimo de la segunda derivada [Savitsky y Golay, 1964] con factores de búsqueda: señal mínima sobre fondo 1%, anchura mínima-máxima-base del pico en 0,05-0,50-1°.
4. Ajuste de picos de Bragg mediante funciones pseudo-Voigt dobles, es decir con forma y anchura independientes en ambos lados (izquierdo y derecho) y divergencia axial [Finger et al, 1994].

A partir del listado de los parámetros posición e intensidad de los picos de Bragg definidos según este procedimiento, se ha realizado la identificación de las fases mineralógicas mediante búsqueda computerizada en la base de estructuras inorgánicas ICDD PDF-2 (descarga 2004). La comparación con las fichas cristalográficas contenidas en dicha base ha estado dirigida hacia el subgrupo de minerales y restringida a composiciones con al menos un elemento químico presente en la muestra en más de un 1% según los datos previamente obtenidos mediante espectrometría de masas (ICP-MS) ó fluorescencia de rayos X (FRX).

4.5.-ENSAYOS DE CARACTERIZACIÓN FÍSICA

La caracterización física de las cenizas volantes engloba análisis de humedad, pérdida por calcinación (LOI, "loss on ignition"), densidad real y aparente, porosidad, determinaciones del área superficial BET, análisis del tamaño de grano, y el estudio morfológico por microscopía. Se estudiaron estos parámetros debido a su importancia en la reactividad de cenizas volantes. A continuación se muestran las técnicas analíticas empleadas para cada determinación:

- La humedad y la pérdida por calcinación se determinaron a 105 y 900°C, siguiendo la normativa española *UNE 83-431-92* y *UNE 83-433-86* mediante calentamiento en estufa de secado HERAEUS y un horno de cámara estándar CARBOLITE CWF 1100 en el laboratorio de Metalurgia de la Escuela de Ingeniería de Minas, Energía y Materiales de Oviedo.

La humedad de las cenizas volantes depende del grado de contacto con el ambiente exterior que tiene lugar tras la separación efectuada en los filtros o precipitadores electrostáticos. Las cenizas pueden ser evacuadas de formas distintas:

- Directamente a escombreras expuestas a los agentes atmosféricos y a la humedad ambiente.



Imagen 4.5.- Estufa HERAEUS empleada para el cálculo de la humedad y Horno de cámara estándar CARBOLITE CWF 1100 utilizado para el ensayo de LOI

- Almacenadas en silos, desde los cuales se efectúa su transporte a los puntos de utilización (generalmente a cementeras, para su uso como aditivos).

El grado de humedad decrece según el medio de evacuación empleado, variando desde índices muy altos hasta índices prácticamente nulos.

- La distribución del tamaño de grano de las cenizas volantes fue analizada por un equipo de tamizado de laboratorio RETSCH, presente en el mismo laboratorio de la escuela, donde una muestra representativa y cuarteada de las cenizas se hace pasar por los tamices que se muestran en la imagen 4.6., para una correcta definición de las características granulométricas de las cenizas estudiadas.

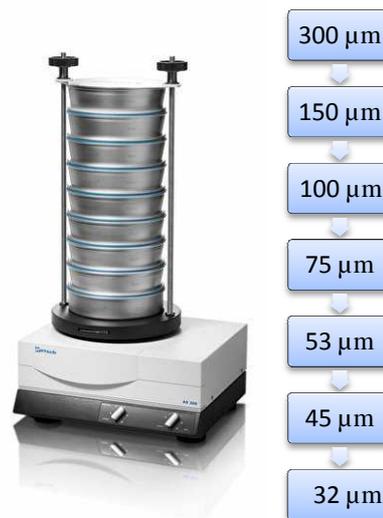


Imagen 4.6.- Instrumental utilizado para el estudio de la distribución de tamaños de partículas de cenizas volantes

- Los valores de densidad real (d_t) de las cenizas volantes se determinaron mediante un picnómetro según recoge la normativa española *UNE-EN 1097-6*, mientras que los de densidad aparente (d_a) mediante la metodología de la norma *UNE-EN 1097-3*, basada en el pesaje en seco de la masa de la ceniza con la que se ha rellenado un recipiente determinado de volumen conocido.
- La porosidad (P) se calculó a partir de las medidas de densidad real (d_t) y densidad aparente (d_a) [*Ramírez de Diego, 1991*], según la ecuación siguiente:

$$\%P=100*(1- d_a / d_t)$$

- El Área superficial equivalente (BET) se midió en *servicios científico-técnicos de la Universidad de Oviedo*, mediante un instrumento volumétrico multi-puntos ASSAP 2020. 1) Se han empleado dos sistemas de vacío independientes que permiten la preparación y análisis simultáneo, 2) Sistema de vacío libre de aceite, para evitar contaminaciones. 3) Dos estaciones de desgasificación inteligentes que permiten el control tanto del vacío como del sistema de calentamiento. 4) Sistemas criogénicos de alta duración para un análisis completamente desatendido. 5) 7 entradas de gas que son automáticamente seleccionables para permitir la selección automática del pre-tratamiento, reposición y gas de análisis.

Se adsorbe y desorbe nitrógeno a la temperatura del nitrógeno líquido sobre las muestras previamente secadas y desgasificadas 150°C durante 12h bajo un vacío de 0,1 mm de Hg midiendo la totalidad de los huecos existentes en la superficie de las partículas.

- La morfología de las diferentes muestras se conoció gracias al estudio de microscopía electrónica, realizada en el SEM, del *Servicio Científico-Técnico de la Universidad de Oviedo*.

La observación de cenizas volantes con el microscopio óptico revela, por lo general, una gran cantidad de tamaños y formas. El tamaño de grano varía entre 0,3 y 200 μm . Las partículas son esféricas, irregulares o angulosas dependiendo de la naturaleza, granulometría del carbón y de las condiciones de combustión utilizadas en la caldera. Las cenizas se pueden clasificar en cuatro categorías en función de su morfología:

1. Primera Categoría: la mayoría de las partículas aparecen como esferas sólidas cristalinas, que son mayoritariamente transparentes y que pueden aparecer parcialmente vitrificadas.
2. Segunda Categoría: se detecta la presencia de grandes masas irregulares, bien como aglomeración de pequeñas esferas de silicatos vítreos o bien como partículas porosas de materia carbonosa no quemada completamente.
3. Tercera Categoría: Aparecen magnetita y hematites como esferas opacas en cenizas volantes de alto contenido en hierro.
4. Cuarta Categoría: Algunas cenizas volantes de bajo contenido en calcio pueden contener pequeñas cantidades de esferas huecas completamente vacías en su interior (cenosferas) o parcialmente rellenas de otras esferas más pequeñas (pleurosferas).

4.6.- RESULTADOS

4.6.1.- Caracterización química

La *Tabla 4.3* muestra la composición química de las cenizas volantes estudiadas expresada en óxidos mayoritarios. Atendiendo a su composición se han clasificado las siguientes cenizas volantes:

- ❑ Todas las muestras de cenizas volantes analizadas presentan altos contenidos en alúmina y sílice ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$, del 80 al 87 %) y bajos niveles de impurezas mayoritarias tales como, Fe_2O_3 , CaO y SO_3 . Consecuentemente, estas muestras pueden clasificarse como cenizas volantes tipo silicoaluminosas (*Gráfico 4.1.*).
- ❑ Puesto que son pocas las cenizas analizadas en cuanto a concentraciones de óxidos mayoritarios también se pueden clasificar dentro de otro grupo. Esto se debe a que, las cenizas exhiben concentraciones diversas de impurezas; sin embargo, con contenidos en sílice y alúmina muy similares ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$). Por ello, éstas se han agrupado también dentro del grupo de las cenizas volantes ferrocálcico-silíceas (*Gráfico 4.1.*). El menor contenido en $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ se determinó en la ceniza UP_C con tan solo el 56 %, debido al alto contenido en CaO y MgO (11,91 y 1,18% respectivamente). Esta ceniza presenta un contenido tan alto en CaO y bajo en $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ debido a que se obtiene posiblemente de la combustión de carbones con elevados contenidos en carbonato cálcico y bajos contenidos en arcillas.



- ❑ Las muestras de RA_C y HS_C se caracterizan por presentar unas concentraciones relativamente elevadas de hierro, al igual que altos contenidos de calcio. Además, los niveles de magnesio o manganeso también son más elevados que en el resto de cenizas debido al similar radio atómico.

- ❑ El rango de la relación entre SiO₂/Al₂O₃ de todas las cenizas volantes estudiadas, varía 1,1-3. A priori a mayor relación SiO₂/Al₂O₃ mayor posibilidad de extracción de sílice. Estas variaciones entre los ratios SiO₂/Al₂O₃ se deben a las diferencias de composición en el carbón que queman las diferentes centrales térmicas.

La *Tabla 4.3* también muestra el contenido en nitrógeno y carbono de las cenizas. Todas ellas presentan contenidos muy bajos en N. Respecto al contenido en C, podemos diferenciar los siguientes grupos:

- ❑ Niveles altos de C en la muestra de: las cenizas TF_C, con un porcentaje de 21,26%.
- ❑ Niveles intermedios de C en las muestras de: HS_C, RA_C y CH_C con valores desde 7,6 al 5,39% C.
- ❑ El resto de cenizas volantes tienen concentraciones bajas de C: las cenizas IL_C y UP_C presentan un rango de valores de 4,5-2,52% C.

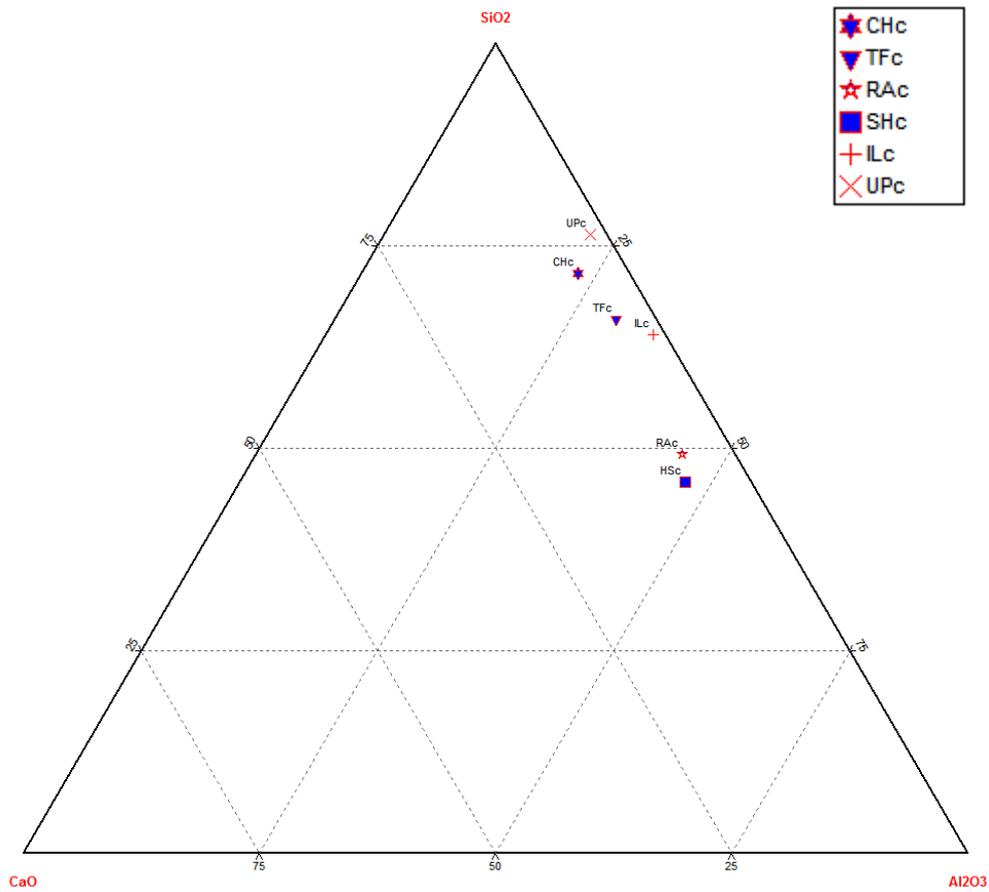
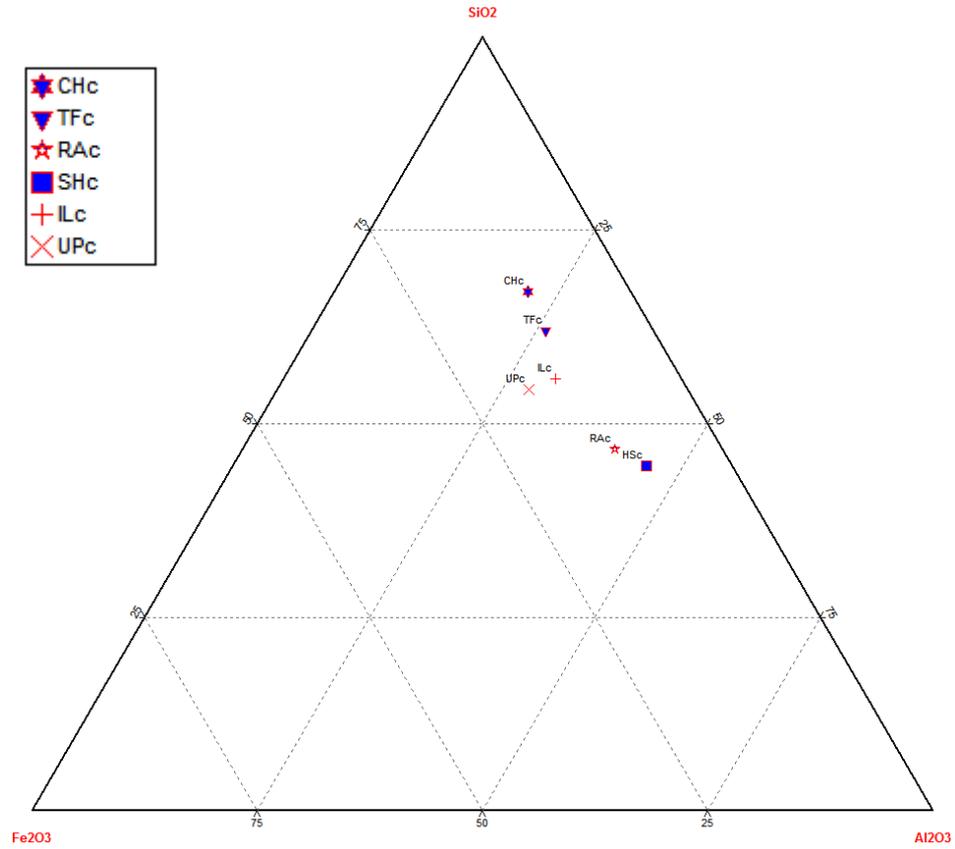


Gráfico 4.1.- Clasificación de las cenizas volantes en función de la composición relativa de óxidos

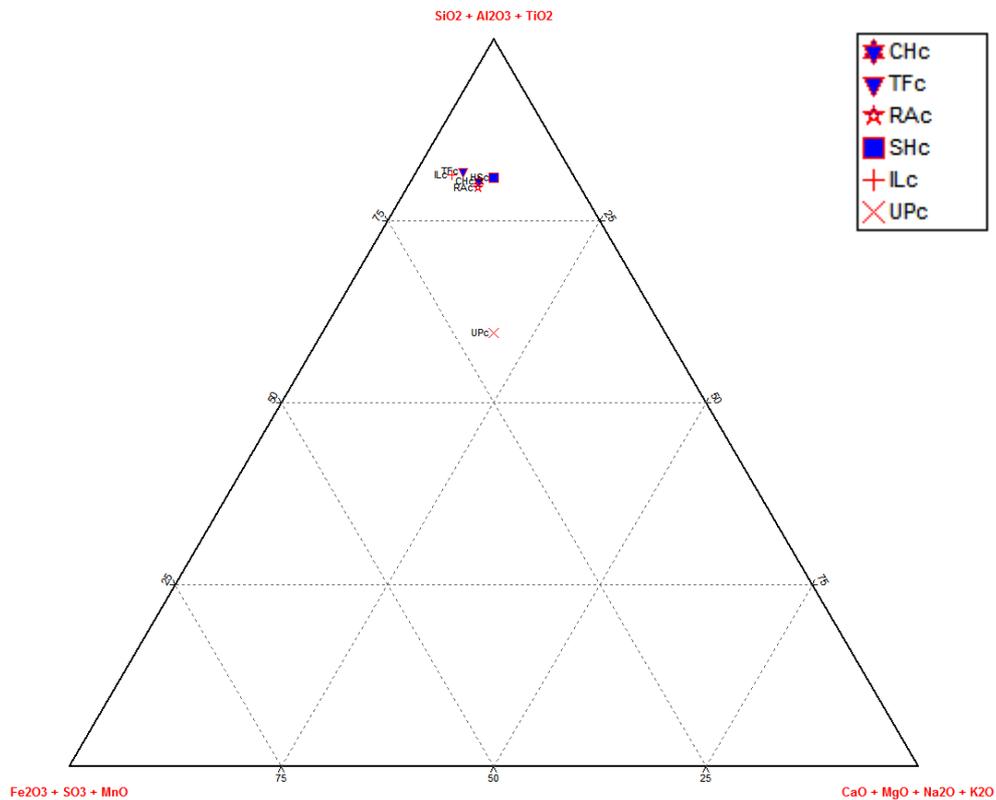
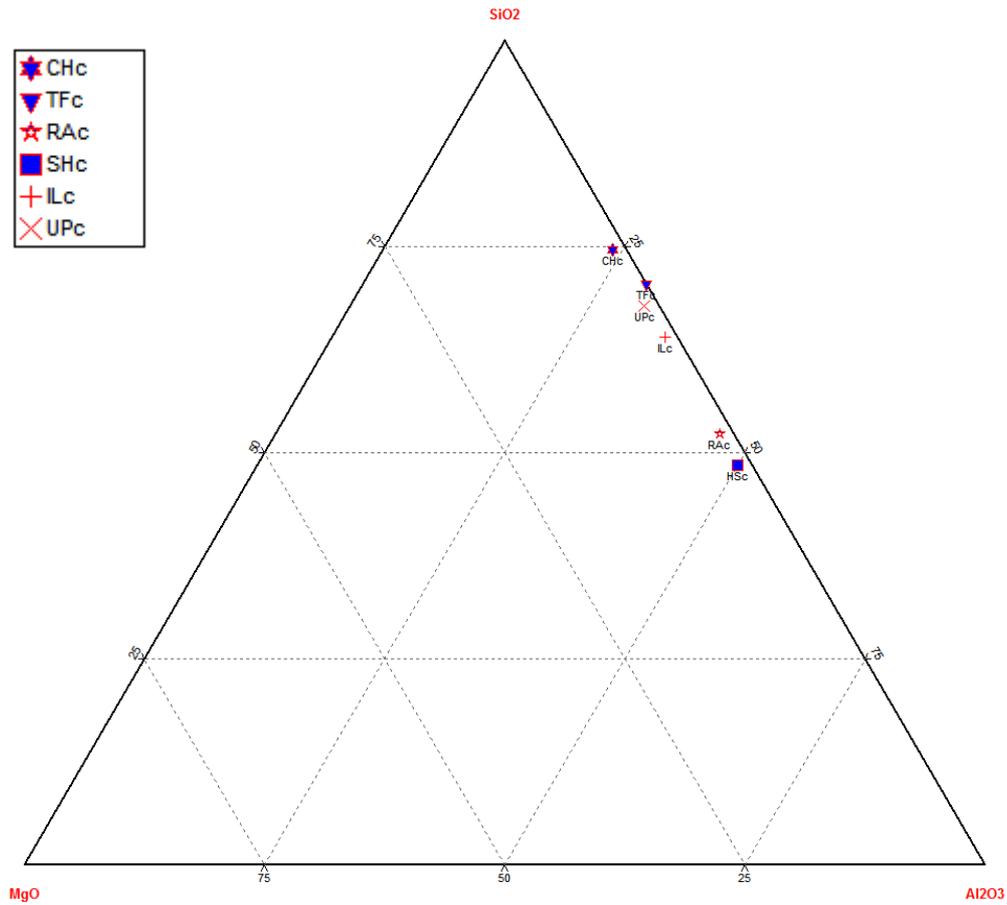


Gráfico 4.1.- Clasificación de las cenizas volantes en función de la composición relativa de óxidos

mg/kg	HS _C	CH _C	TF _C	RA _C	IL _C	UP _C
B	125,26	111,51	56,77	134,07	115,39	56,37
Na	1281,80	1342,93	1345,54	2008,50	1682,70	3204,98
Mg	7653,54	6471,62	4932,01	6500,83	5268,52	7141,49
Al	32279,03	32534,29	22569,66	38524,86	25166,48	104563,90
K	5832,10	5753,59	2118,19	8307,35	3273,77	23804,58
Ca	32756,05	29918,01	15955,58	27310,73	10600,95	85073,27
Ti	1932,94	1846,82	974,00	1770,04	1049,06	912,50
V	117,10	100,10	34,16	141,76	92,27	165,15
Cr	65,01	70,09	21,53	57,23	51,70	97,17
Mn	276,94	266,65	458,99	297,66	240,49	240,09
Fe	24026,52	32829,08	22313,95	32356,26	42446,69	41999,16
Co	18,35	14,75	8,86	16,83	9,13	24,16
Ni	43,99	40,89	17,91	46,95	33,45	54,92
Cu	34,46	29,00	13,84	33,93	21,70	42,80
Zn	61,70	48,38	34,38	82,11	56,55	87,12
As	36,98	26,74	8,89	77,43	12,29	54,55
Se	6,92	5,66	4,32	9,86	9,40	5,13
Sr	743,22	583,98	557,35	260,89	173,55	423,20
Mo	6,43	7,68	4,94	12,10	11,81	3,81
Ag	-	-	-	0,02	-	-
Cd	0,26	0,29	0,20	0,40	0,42	0,20
Sn	6,38	4,38	3,75	4,49	1,52	3,48
Sb	4,77	3,89	1,03	6,02	2,40	5,24
Ba	772,93	657,60	947,41	522,25	307,80	602,26
Hg	0,72	0,42	0,54	0,61	0,07	1,05
Tl	0,39	0,40	0,12	0,53	0,38	0,90
Pb	25,54	18,35	15,65	28,65	10,24	23,48
U	4,64	4,37	4,02	5,27	4,00	2,42

Tabla 4.3.- Concentraciones de elementos mayoritarios y traza (mg/kg) en las cenizas volantes

El contenido en C de las cenizas volantes depende generalmente de la eficiencia de la tecnología de combustión de cada central térmica. Los contenidos de C están bien correlacionados con los valores de LOI.

Además de los componentes mayoritarios, los elementos traza tienen una especial importancia debido al potencial impacto medioambiental derivado de:

- a) La solubilidad de elementos contaminantes durante la síntesis de zeolitas.
- b) La volatilidad de estos elementos durante la fusión de las cenizas volantes realizada por la industria cerámica y del cemento.



	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	MnO	SO ₃	N	C	H ^a	LOI	SiO ₂ /Al ₂ O ₃
Ceniza HS_C	33	34,42	6,87	4,59	1,27	0,35	1,40	0,32	0,04	1,2	-	7,82	0,34	8,39	1,0
Ceniza CH_C	53	17,39	9,39	4,19	1,07	0,36	1,38	0,31	0,03	1,2	-	5,39	0,27	6,02	3,0
Ceniza TF_C	31	13,93	6,38	2,23	0,82	0,36	0,51	0,16	0,06	0,8	-	21,26	0,24	22,24	2,2
Ceniza RA_C	35	31,59	9,25	3,82	1,08	0,54	1,99	0,30	0,04	1,2	-	7,6	0,05	7,54	1,1
Ceniza IL_C	48	26,30	12,14	1,48	0,87	0,45	0,79	0,18	0,03	0,6	-	4,5	0,02	4,64	1,8
Ceniza EM_C	39	-	-	-	-	-	-	-	-	0,9	-	-	0,04	3,54	-
Ceniza UP_C	37	19,24	12,01	11,91	1,18	0,86	5,71	0,15	0,03	6,6	-	2,52	0,03	2,76	1,9
Ceniza SE_C	42	-	-	-	-	-	-	-	-	0,6	-	-	0,02	5,41	-

Tabla 4.4.- Concentraciones de óxidos mayoritarios, humedad (H^a) y pérdida por calcinación (LOI) de las cenizas volantes estudiadas. Concentraciones expresadas en % peso.



La Tabla 4.4 resume las concentraciones estudiadas de elementos traza. Los contenidos de Mo (5-12 mg/kg), Sn (4-6 mg/kg) y U (4-5 mg/kg) no muestran diferencias destacables entre cenizas en estudio. Sin embargo, los contenidos en otros elementos traza presentan grandes variaciones entre las diferentes cenizas estudiadas. Entre éstas se han de destacar:

- As** Alcanza concentraciones de 77 mg/kg en la ceniza volante de RA_C mientras que la ceniza TF_C presenta solamente 9 mg/kg. El resto de cenizas contienen valores entre 27 y 37 mg/kg.
- B** Los contenidos más altos en este elemento se encuentran en las cenizas de HS_C, RA_C y CH_C (112-134 mg/kg), en tanto que el resto tienen valores oscilan en 58 mg/kg.
- Ba** Las cenizas volantes de HS_C y RA_C contienen hasta 773 y 947 mg/kg de Ba. Las cenizas de TF_C y CH_C presentan un rango de concentración entre 522 y 657 mg/kg.
- Cd** Las concentraciones más altas de Cd (alrededor de 0,4 mg/kg) se determinaron para las cenizas volantes de RA_C, las demás están en 0,2 mg/kg.
- Co** Presentan concentraciones de Co entre 9 y 18 mg/kg.
- Cr** El rango de concentración de Cr más usual en las muestras estudiadas es 57–65 mg/kg, con la excepción de la ceniza volante TF_C, la cual tiene solamente 21 mg/kg.
- Cu** Las concentraciones de Cu de las cenizas varían entre 14 y 34 mg/kg,
- Hg** Todas las cenizas muestran concentraciones de Hg > 0.4 mg/kg.
- Ni** Los contenidos en TF_C son de 18 mg/kg, mientras que el resto muestran un rango 41-47 mg/kg.
- Pb** Las cenizas se encuentran en un rango de 16-29 mg/kg.
- Sb** Todas las cenizas presentan contenidos en Sb entre 1 y 6 mg/kg.
- Se** Los contenidos para las cenizas presentan bajos contenidos en Se (<9 mg/kg).
- Sr** Los contenidos más bajos se determinaron en las cenizas RA_C (261 mg/kg), el resto muestra concentraciones entre 557 y 743 mg/kg.
- V** Todas las cenizas tienen contenidos de V entre 100 y 142 mg/kg, exceptuando la muestra TF_C, la cual presenta valor de 34 mg/kg.
- Zn** Las cenizas presentan valores entre 34 y 82 mg/kg.

4.6.2.- Caracterización mineralógica

El siguiente gráfico 4.2. presenta los difractogramas medidos sobre las cenizas procedentes de centrales térmicas en el equipo Philips X'PertPowder. De la visualización de estas figuras se puede inferir que: las cenizas están constituidas por fases similares, siendo las principales diferencias: el contenido de grafito amorfo responsable del aumento en el fondo sobre 10 y 25° en 2q y la disminución de la intensidad de los picos asociados a cada fase cristalina.

Se ha procedido a la identificación de las cenizas de las centrales térmicas: **CH_c**, **TF_c**, **HS_c**, **RA_c**; empleando los elementos químicos proporcionados por ICP-MS. No obstante, y como se puede comprobar en el gráfico 4.2., sus difractogramas presentan una gran similitud diferenciándose, principalmente: en el porcentaje de cada una de las fases cristalinas mayoritarias comunes (derivado de la altura de sus picos de Bragg), en la presencia de otros minerales minoritarios y en el contenido de carbón “amorfo” (manifestado en protuberancias del fondo). La *tabla 4.5.* muestra las fases mineralógicas identificadas en estos difractogramas, agrupando en primer lugar las mayoritarias comunes y señalando posteriormente las fases minerales particulares, las cuales son minoritarias.

Fase Mineralógica	Composición Química	Referencia	Muestra
Mullita	$Al_{1.69}Si_{1.22}O_{4.85}$	01-089-2644	Común
Cuarzo	SiO_2	01-089-8936	
Hematita	Fe_2O_3	01-089-0597	
Calcita	$CaCO_3$	01-086-2340	CH _c
Fassaita	$(Ca,Mg,Fe,Ti)_2(Al,Si)_2O_6$	01-083-2076	
Aragonito	$CaCO_3$	01-071-2392	TF _c
Magnesioferrita	$MgFe_2O_4$	01-089-3084	
Leucita	$K(AlSi_2O_6)$	01-081-2221	
Calcita	$CaCO_3$	01-086-2340	HS _c
Fassaita	$(Ca,Mg,Fe,Ti)_2(Al,Si)_2O_6$	01-083-2076	
Cal	CaO	01-075-0264	RA _c
Magnetita	Fe_3O_4	01-075-0449	
Enstantita	$MgSiO_3$	01-080-0569	

Tabla 4.5.- Fases mineralógicas identificadas sobre los difractogramas de las cenizas procedentes de centrales térmicas

En este sentido, la *tabla 4.6.* recoge los parámetros de los picos de Bragg observados en las cenizas donde, dado su similitud, se ha establecido un valor de $[\theta_{2\theta}]$ que señala la posición promedio de las reflexiones cuya altura diferencia el porcentaje relativo de las fases mineralógicas principales. La identificación propuesta en la *tabla 4.5.* se ha visualizado mediante el correspondiente código de colores mientras que la estimación de la fracción en masa de las fases identificadas se ha derivado empleando el método RIR normalizado, el cual conduce resultados aceptables si: han sido identificadas correctamente todas las fases cristalinas, éstas presentan valores correctos del parámetro RIR y no hay presente alteraciones significativas en la intensidad de los picos de Bragg principales por efectos de: textura, microestructura y absorción. Las identificaciones y sus correspondientes determinaciones semicuantitativas se presentan en las *imágenes 4.3. - 4.6.*, donde de nuevo se ha hecho uso del mismo código de colores de la *tabla 4.6.*

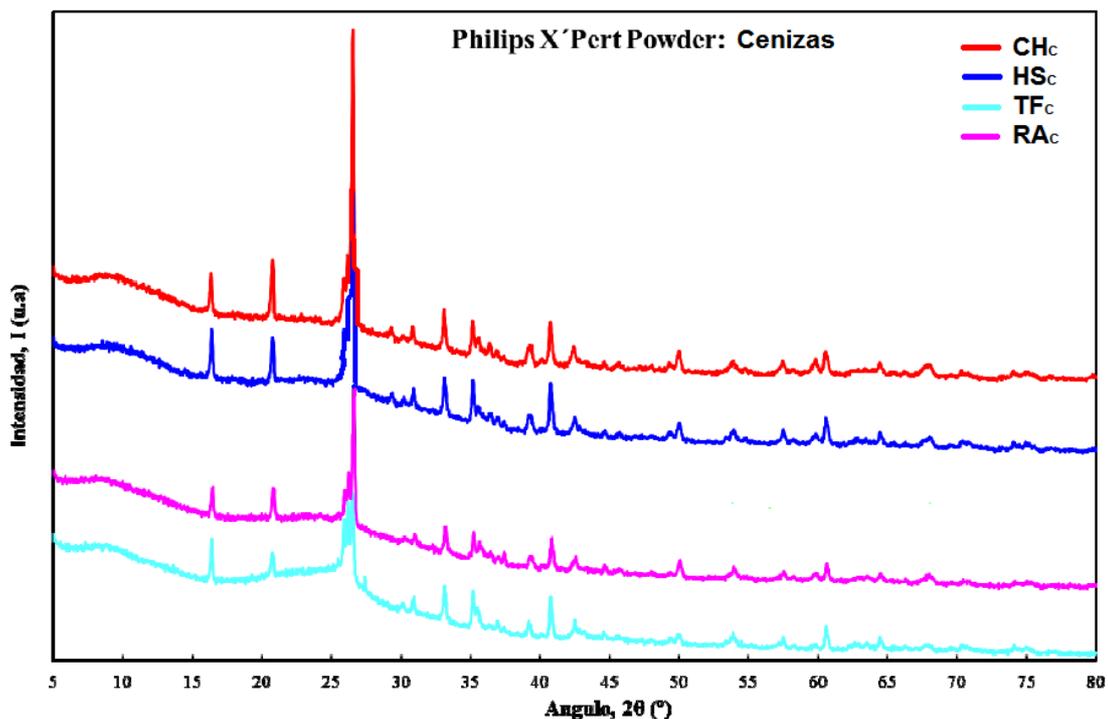


Gráfico 4.2.- Difractogramas medidos en el equipo Philips X'Pert Powder sobre las muestras de cenizas de centrales térmicas: CH_c .xrdml (rojo), HS_c .xrdml (azul), RA_c .xrdml (magenta) y TF_c .xrdml (cian)



Nº	Posicion [°2Th.]	CH _C [cts]	TF _C [cts]	HS _C [cts]	RA _C [cts]	Nº	Posicion [°2Th.]	CH _C [cts]	TF _C [cts]	HS _C [cts]	RA _C [cts]
1	16.38(4)	1466(42)	1628(51)	1789(45)	1097(45)	27	48.02(1)	97(24)	145(37)	78(23)	91(19)
2	20.78(3)	2245(45)	873(44)	1717(44)	1208(46)	28	49.39(4)	251(38)	209(45)	198(36)	153(39)
3	25.92(5)	1519(225)	1790(168)	1803(235)	1055(305)	29	50.04(2)	803(29)	318(29)	696(34)	645(35)
4	26.18(4)	2346(194)	2693(210)	2893(231)	1942(204)	30	53.35(1)		177(44)	178(49)	
5	26.56(3)	11841(110)	3483(64)	7790(111)	5498(91)	31	53.65(7)			187(208)	120(42)
6	27.6(3)		655(71)			32	53.93(1)	346(22)	365(17)	421(96)	456(66)
7	29.5(4)	353(38)	196(24)	346(45)		33	54.73(4)	182(34)		117(26)	
8	30.24(7)	188(40)		184(47)	122(26)	34	57.48(3)	450(36)	360(35)	543(36)	300(32)
9	30.91(4)	637(57)	606(51)	752(55)	407(67)	35	58.23(6)	92(33)	100(30)	122(25)	125(35)
10	32.293				220(43)	36	59.59(1)			151(82)	
11	33.14(3)	1584(47)	1469(53)	1512(45)	1031(52)	37	59.84(6)	456(35)	159(27)	277(119)	209(20)
12	35.18(3)	1421(89)	1555(119)	1754(101)	1058(82)	38	60.56(4)	1033(38)	1129(37)	1170(39)	
13	35.61(8)	509(37)	698(35)	471(49)	457(30)	39	62.7(1)	66(16)	162(26)	98(20)	
14	36.40(5)	531(55)	101(29)	335(41)	245(62)	40	63.50(7)	121(30)	217(33)	114(27)	
15	36.95(3)	251(48)	360(58)	330(49)	198(53)	41	64.45(4)	422(33)	550(34)	556(33)	
16	37.41(2)	155(40)	140(43)	279(45)	518(54)	42	65.420			107(27)	
17	39.18(7)	579(90)	642(41)	624(170)	485(26)	43	66.31(3)	79(24)	144(18)	86(23)	
18	39.37(3)	470(163)		580(115)		44	67.6(1)		186(32)	221(54)	
19	40.16(7)	123(37)	209(48)			45	68.01(5)	379(18)		366(58)	
20	40.77(3)	1772(51)	1942(57)	2130(52)	1368(55)	46	69.58(2)	90(24)	149(22)	103(22)	
21	42.25(5)					47	70.34(5)	208(29)	241(35)	246(55)	
22	42.51(4)	638(36)	680(62)	612(39)	549(50)	48	70.827			151(35)	
23	42.9(1)		171(46)	305(53)		49	74.07(5)	232(31)	260(33)	262(27)	
24	44.255					50	74.96(5)	131(15)	151(15)	245(29)	
25	44.63(4)	306(41)	338(38)	253(35)	276(37)	51	75.22(7)			55(59)	
26	45.68(1)	244(33)	1628(51)	184(23)	165(20)	52	76.640	61(21)	145(37)	78(23)	

Tabla 4.6.- Parámetros de los picos de Bragg observados en los difractogramas de las cenizas de centrales eléctricas.

En la imagen 4.3. se muestra donde los puntos negros señalan las intensidades medidas y la línea azul se corresponde con el ajuste de perfil de los picos de Bragg cuya posición se señala mediante las líneas discontinuas verticales exteriores naranjas (véanse sus parámetros en la tabla 4.6.). Todos estos picos han sido identificados con reflexiones correspondientes a las fases mineralógicas (véase tabla 4.5.) descritas por las líneas verticales continuas interiores: Mullita (azul), Cuarzo (verde), Hematita (rojo), Calcita (fucsia) y Fassaita (fucsia). El gráfico circular interior representa la estimación de la fracción en peso de cada fase mineralógica identificada. Considerándose los mismos parámetros para las imágenes posteriores (Imágenes 4.4. – 4.6.).

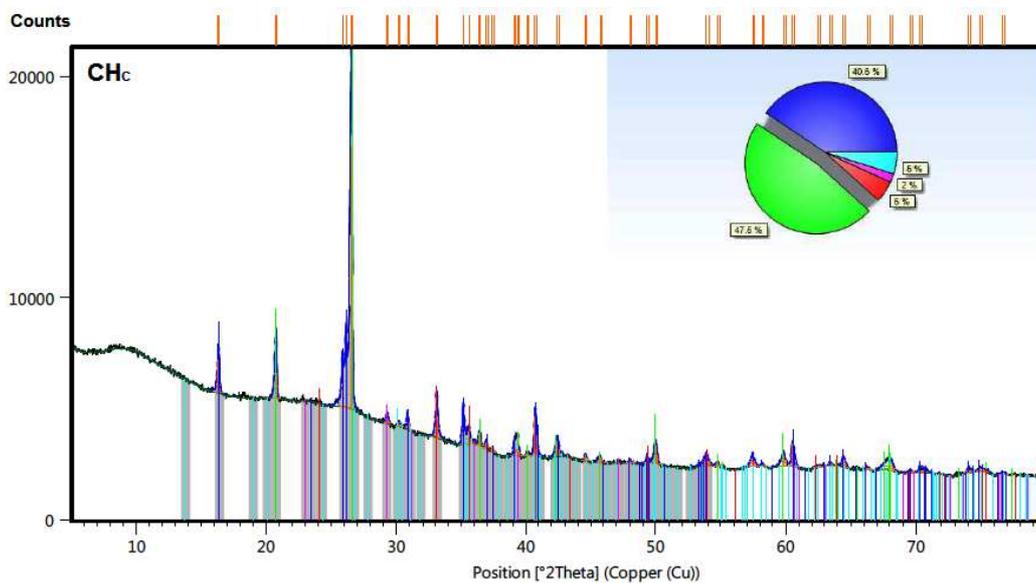


Imagen 4.3.- Difractograma CH_c.xrdml

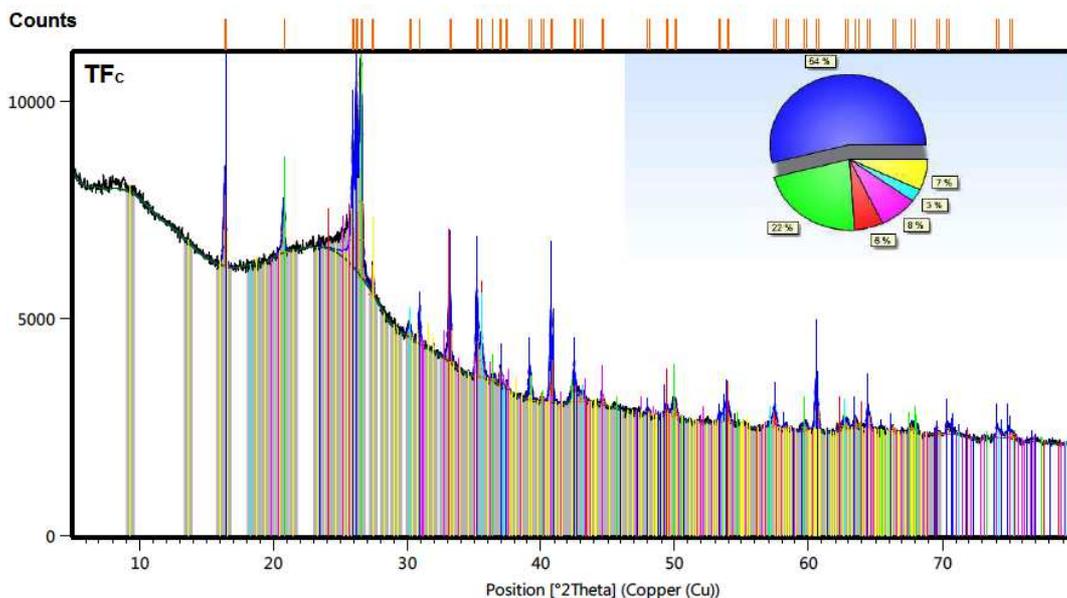


Imagen 4.4.- Difractograma TF_c.xrdml

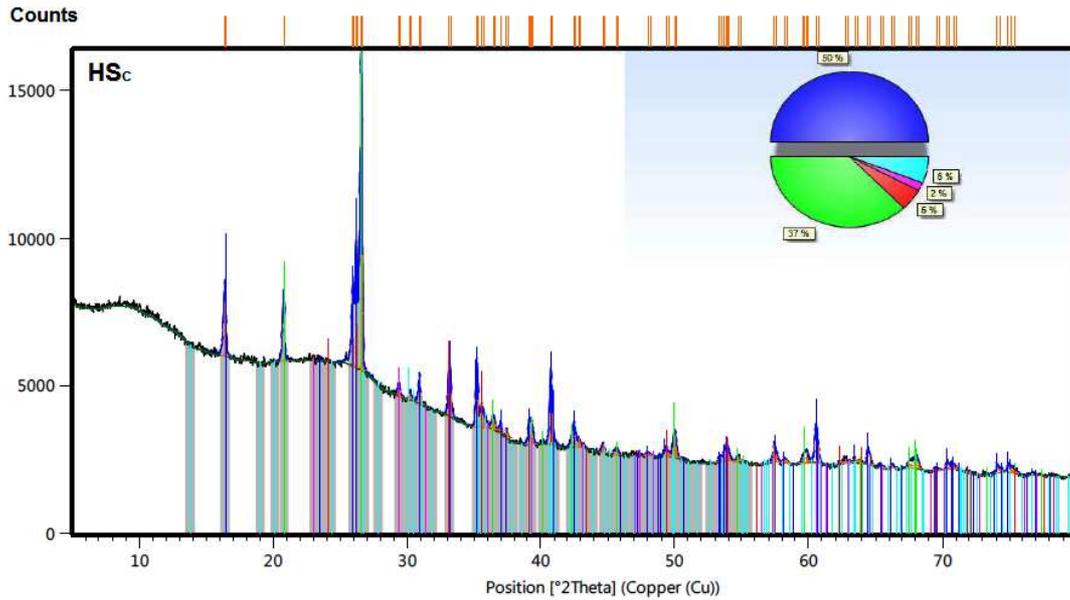


Imagen 4.5.- Difractograma $HS_C.xrdml$

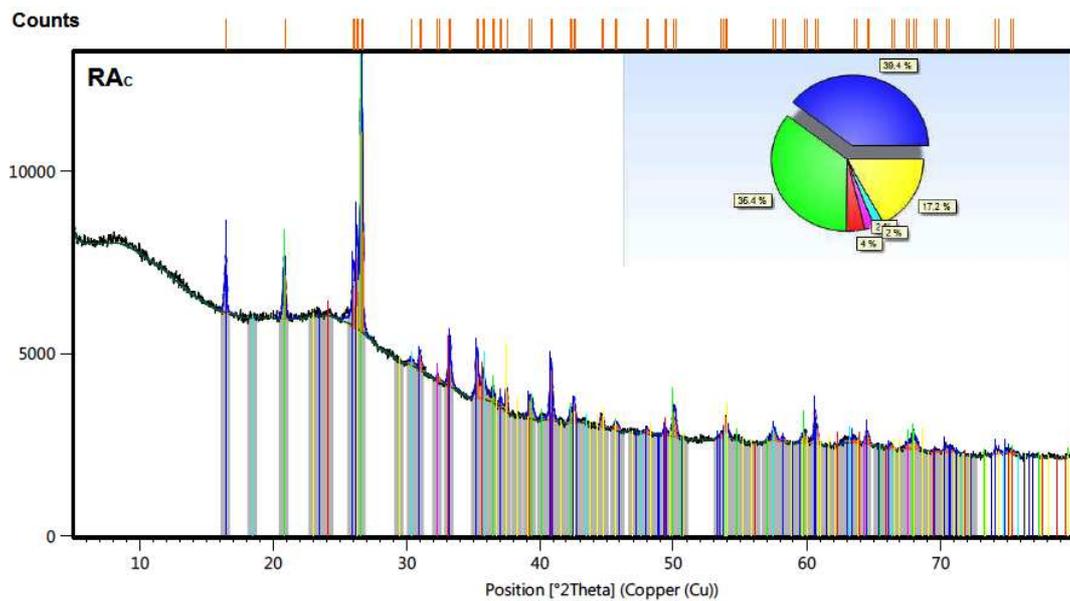


Imagen 4.6.- Difractograma $HS_C.xrdml$

La ceniza volante TF_C presenta un mayor porcentaje en Mullita con respecto al resto de muestras (54%). Esta particularidad hace que esta ceniza tenga un especial interés tanto por las potenciales aplicaciones cerámicas como por sus usos refractarios [Fernández-Pereira et al., 2002], no obstante puede resultar un factor limitante en otros usos como por ejemplo en la extracción de SiO_2 . El resto de cenizas exhiben concentraciones de Mullita intermedias (30-50%).

4.6.3.- Caracterización física

Los resultados obtenidos de las determinaciones de pérdida por calcinación (LOI) y humedad se muestran en la próxima tabla, todas las cenizas volantes, presentan contenidos en humedad muy bajos (<1%), probablemente debido al muestreo directo de los precipitadores electrostáticos. Sin embargo, a partir de los valores de LOI, se pueden agrupar las cenizas estudiadas en tres grupos:

- Niveles de LOI altos (>22 %): cenizas volantes TF_C.
- Niveles de LOI intermedios (5-8 %): cenizas volantes CH_C, RA_C, HS_C y SE_C.
- Niveles de LOI bajos (2-4 %): cenizas volantes IL_C, EM_C y UP_C

➤ HUMEDAD (H^a):

Una vez obtenido una muestra representativa mediante el cuarteo de la muestra total de cenizas y obtenida la cantidad de muestra necesaria, se procede al pesado y etiquetado de los porta muestras; posteriormente, se introduce la muestra y se pesa el conjunto muestra + porta muestras; se introduce la muestra en el horno durante 24 horas a 105°C y transcurrido este tiempo se realiza el pesado, obteniendo el peso en seco; la diferencia de pesos proporciona la humedad natural de las cenizas en porcentaje (H^a); este ensayo ha sido realizado siguiendo la norma UNE 83-431-92.

$$\text{Humedad, \%} = \frac{M_2 - M_3}{M_2 - M_1} \times 100$$

Dónde:

- M₁** Peso del porta muestras vacío (g)
- M₂** Peso del porta muestras + muestra húmeda (g)
- M₃** Peso del porta muestras + muestra seca (g)

Como se puede observar, aquellas cenizas que fueron recogidas directamente del precipitador electrostático y caracterizadas en un periodo de tiempo corto en relación a su recogida, presentan una humedad menor que aquellas muestras de ceniza que se han mantenido bajo condiciones de almacenamiento.

MUESTRA	M ₁	M ₂	M ₃	H ^a	MUESTRA	M ₁	M ₂	M ₃	H ^a
Ceniza HS_C	24,9900	32,8716	32,8460	0,3248	Ceniza RA_C	23,4448	31,6951	31,6905	0,0558
	23,2403	28,0516	28,0338	0,3700		26,1022	36,7636	36,7574	0,0582
	21,1932	25,6650	25,6490	0,3578		24,6436	35,4177	35,4122	0,0510
	23,8485	28,7637	28,7473	0,3337		25,5172	34,4645	34,4600	0,0503
	21,3615	26,1952	26,1793	0,3289		26,0479	34,2661	34,2626	0,0426
Ceniza CH_C	21,3629	31,0261	31,0033	0,2359	Ceniza IL_C	26,1025	34,9313	34,9287	0,0294
	24,9947	34,8667	34,8384	0,2867		25,517	34,3591	34,3567	0,0271
	26,3309	32,9526	32,9344	0,2749		24,6439	34,1087	34,1046	0,0433
	24,9146	32,1827	32,1625	0,2779		26,0483	34,8463	34,8440	0,0261
	26,0477	33,0170	32,9978	0,2755		23,4451	34,4701	34,4680	0,0190
Ceniza TF_C	22,2863	27,7752	27,7609	0,2605	Ceniza EM_C	24,9150	35,1113	35,1084	0,0284
	23,6636	28,4133	28,4012	0,2548		23,2404	32,4436	32,4404	0,0348
	21,1932	24,4964	24,4878	0,2604		21,3623	31,5731	31,5695	0,0353
	25,5956	30,7828	30,7717	0,2140		26,3313	38,5391	38,5275	0,0950
	23,8488	27,992	27,9817	0,2486		24,9946	33,9064	33,9020	0,0494
Ceniza UP_C	24,9947	31,6528	31,6505	0,0345	Ceniza SE_C	24,9147	34,4109	34,4087	0,0232
	24,9148	31,5482	31,5453	0,0437		24,9898	32,9465	32,9457	0,0101
	23,4443	30,9941	30,9924	0,0225		24,9948	33,4646	33,4632	0,0165
	23,8484	31,6935	31,6915	0,0255		26,0475	32,4599	32,4588	0,0172
	21,3623	27,7858	27,7834	0,0374		21,1929	29,2982	29,2959	0,0284

Tabla 4.7.- Cálculo de la Humedad (H^a), % de las cenizas seleccionadas.

HUMEDAD (H ^a)	Ensayo 1	Ensayo 2	Ensayo 3	Ensayo 4	Ensayo 5	MEDIA
Ceniza HS_C	0,3248	0,3700	0,3578	0,3337	0,3289	0,3430
Ceniza CH_C	0,2359	0,2867	0,2749	0,2779	0,2755	0,2702
Ceniza TF_C	0,2605	0,2548	0,2604	0,2140	0,2486	0,2477
Ceniza RA_C	0,0558	0,0582	0,0510	0,0503	0,0426	0,0516
Ceniza IL_C	0,0294	0,0271	0,0433	0,0261	0,0190	0,0290
Ceniza EM_C	0,0284	0,0348	0,0353	0,0950	0,0494	0,0486
Ceniza UP_C	0,0345	0,0437	0,0225	0,0255	0,0374	0,0327
Ceniza SE_C	0,0232	0,0101	0,0165	0,0172	0,0284	0,0191

Tabla 4.8.- Cálculo de la Humedad (H^a) %, media

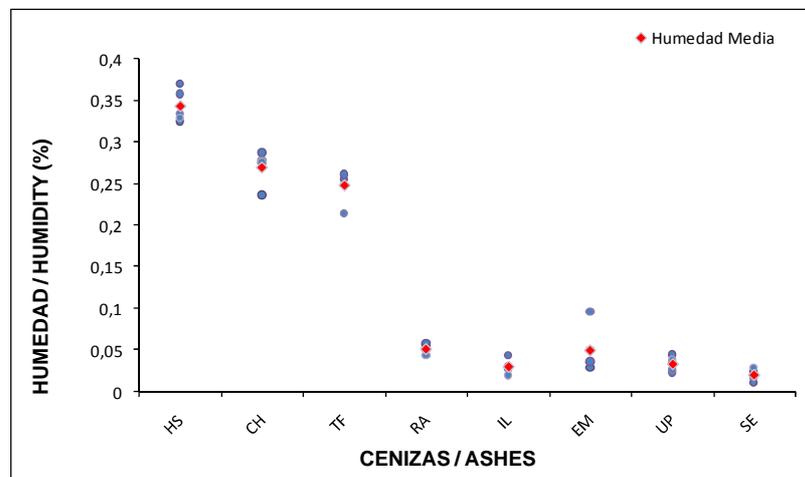


Gráfico 4.3.- Relación de las Humedades de las diferentes cenizas

➤ PÉRDIDA POR CALCINACIÓN (LOI):

Este procedimiento se emplea para determinar el porcentaje de material en ensayo que se volatiliza y elimina bajo las condiciones especificadas. Cuando las cenizas volantes se calientan a más de 900°C sufren una pérdida de peso debido a la presencia de carbonatos, agua combinada en arcillas residuales y a la combustión del carbono libre. La oxidación del azufre y el hierro puede producir un incremento en peso que debe tenerse en cuenta en el balance general. A estos dos efectos combinados se les conoce como “pérdida por calcinación”.

Se lleva a cabo el ensayo sobre el material finamente pulverizado, pesando la muestra sin tratamiento adicional, a menos que en la monografía correspondiente se especifique un secado preliminar a temperatura inferior u otro tratamiento previo.

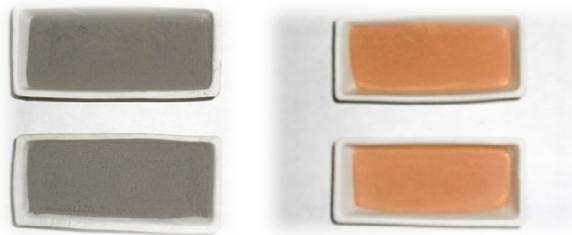


Imagen 4.7.- Ensayo de pérdida por calcinación (LOI)

Las muestras de cenizas se meten en un horno eléctrico con entrada normal de aire y temperatura regulada, empleando un crisol apropiado, se mantienen en un horno, unos minutos a 300°C antes de someterse a una rampa progresiva hasta los 900°C de 4°C/min, donde se mantendrá 1 hora para la calcinación y posteriormente enfriando en un desecador y pesado. Este ensayo se ha realizado de acuerdo con la norma *UNE 83-433-86*.

La pérdida por calcinación, expresada en tanto por ciento en masa, se calcula mediante la expresión:

$$\text{Pérdida por calcinación (LOI), \%} = \frac{M_3 - M_4}{M_3 - M_1} \times 100$$

Dónde:

M₁ Peso del porta muestras vacío (g)

M₃ Peso del porta muestras + muestra seca a 105°C (g)

M₄ Peso del porta muestras + muestra seca a 105°C y calcinada a 900°C (g)

MUESTRA	M ₁	M ₃	M ₄	LOI	MUESTRA	M ₁	M ₃	M ₄	LOI
Ceniza HS_C	24,9900	32,8460	32,1784	8,4980	Ceniza RA_C	23,4448	31,6905	31,0648	7,5882
	23,2403	28,0338	27,6213	8,6054		26,1022	36,7574	35,9583	7,4996
	21,1932	25,6490	25,2637	8,6472		24,6436	35,4122	34,5980	7,5609
	23,8485	28,7473	28,3412	8,2898		25,5172	34,4600	33,7785	7,6207
	21,3615	26,1793	25,7973	7,9289		26,0479	34,2626	33,6491	7,4683
Ceniza CH_C	21,3629	31,0033	30,3606	6,6667	Ceniza IL_C	26,1025	34,9287	34,5159	4,6770
	24,9947	34,8384	34,1786	6,7028		25,517	34,3567	33,9436	4,6732
	26,3309	32,9344	32,5489	5,8378		24,6439	34,1046	33,6574	4,7269
	24,9146	32,1625	31,7702	5,4126		26,0483	34,844	34,4363	4,6352
	26,0477	32,9978	32,6149	5,5093		23,4451	34,468	33,9713	4,5061
Ceniza TF_C	22,2863	27,7609	26,5444	22,2208	Ceniza EM_C	24,9150	35,1084	34,7548	3,4689
	23,6636	28,4012	27,3473	22,2454		23,2404	32,4404	32,1050	3,6457
	21,1932	24,4878	23,7553	22,2334		21,3623	31,5695	31,2093	3,5289
	25,5958	30,7717	29,6188	22,2744		26,3313	38,5275	38,0897	3,5896
	23,8488	27,9817	27,0613	22,2701		24,9946	33,9020	33,5920	3,4803
Ceniza UP_C	24,9947	31,6505	31,4657	2,7765	Ceniza SE_C	24,9147	34,4087	33,8848	5,5182
	24,9148	31,5453	31,3601	2,7932		24,9898	32,9457	32,5088	5,4915
	23,4443	30,9924	30,7860	2,7345		24,9948	33,4632	32,9979	5,4945
	23,8484	31,6915	31,4746	2,7655		26,0475	32,4588	32,1095	5,4482
	21,3623	27,7834	27,6050	2,7783		21,1929	29,2959	28,8848	5,0734

Tabla 4.9.- Cálculo de la Pérdida por calcinación (LOI), %

LOI	Ensayo 1	Ensayo 2	Ensayo 3	Ensayo 4	Ensayo 5	MEDIA
Ceniza HS_C	8,4980	8,6054	8,6472	8,2898	7,9289	8,3939
Ceniza CH_C	6,6667	6,7028	5,8378	5,4126	5,5093	6,0258
Ceniza TF_C	22,2208	22,2454	22,2334	22,2744	22,2701	22,2488
Ceniza RA_C	7,5882	7,4996	7,5609	7,6207	7,4683	7,5475
Ceniza IL_C	4,6770	4,6732	4,7269	4,6352	4,5061	4,6437
Ceniza EM_C	3,4689	3,6457	3,5289	3,5896	3,4803	3,5427
Ceniza UP_C	2,7765	2,7932	2,7345	2,7655	2,7783	2,7696
Ceniza SE_C	5,5182	5,4915	5,4945	5,4482	5,0734	5,4052

Tabla 4.10.- Cálculo de la Pérdida por calcinación (LOI), % media

Cabe esperar que los valores de LOI elevados se deban a una menor eficacia de combustión (precisamente son aquellas cenizas volantes que presentan una coloración más oscura), o bien a la descomposición térmica de especies inorgánicas, teniendo en cuenta que ciertas muestras de cenizas se encuentren físicamente alteradas, al no haberse hecho directamente los ensayos sobre ellas una vez que se recogieron en las centrales térmicas.

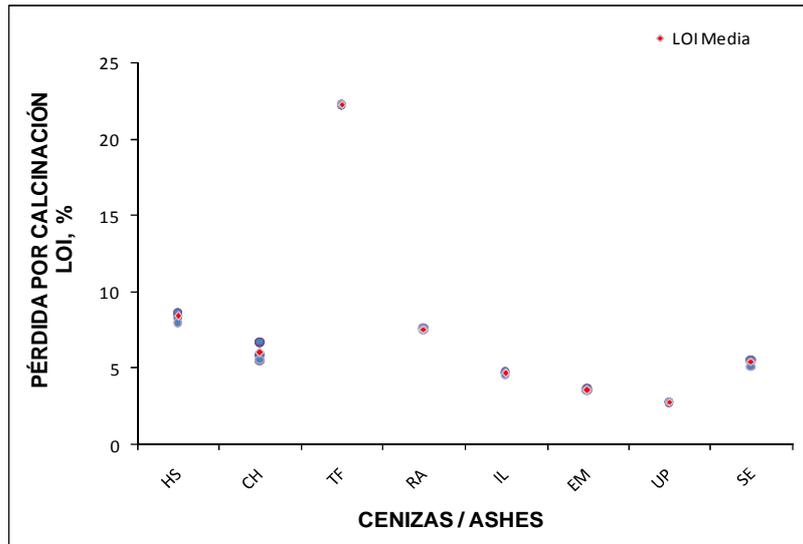


Gráfico 4.4.- Relación de las Pérdidas por calcinación (LOI), % de las diferentes cenizas

Tal y como se muestra en el Gráfico 4.5. los altos valores de LOI se deben preferentemente la combustión de inquemados (partículas carbonosas resultantes de la combustión incompleta de partículas de carbón), dada la alta correlación (Gráfico 4.5.) entre el contenido en C y el porcentaje de LOI.

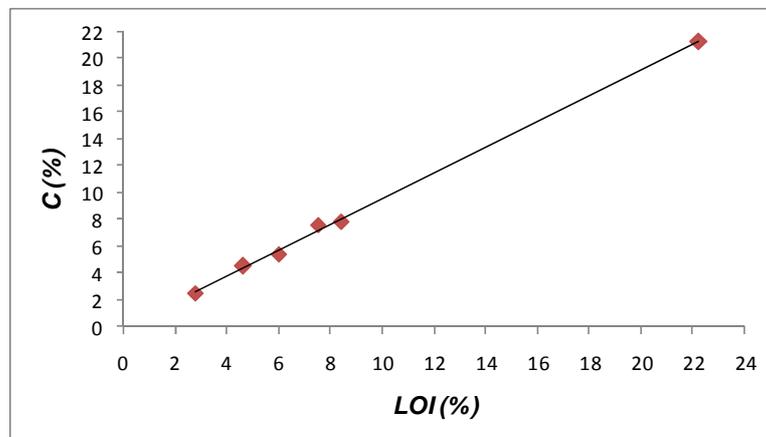


Gráfico 4.5.- Relación entre los porcentajes de LOI %, y las concentraciones en C %

➤ GRANULOMETRÍA:

Para catalogar de forma rápida la muestra, es interesante conocer los rechazos de los tamices 300, 150, 100, 75, 53, 45 y 32 μ m. Por ello, existen varias normas y sistemas de clasificación internacionales a las que hay que referirse; la descripción y clasificación en general se realiza con el siguiente orden de importancia: Tamaño, forma de las partículas y su composición. Se parte de una muestra seca y cuarteada,

hasta obtener una cantidad aproximada de unos 350 gramos. En este ensayo se ha partido de una cantidad inicial de cenizas (g):

GRANULOMETRÍA	Muestra 1 (g)	Muestra 2 (g)	Muestra 3 (g)	Muestra 4 (g)	Muestra 5 (g)
Ceniza HS _C	408,92	376,82	373,75	349,92	347,55
Ceniza CH _C	590,53	442,13	444,80	451,98	442,31
Ceniza TF _C	378,48	342,73	358,53	349,14	353,38
Ceniza RA _C	367,40	364,61	392,80	362,10	356,55
Ceniza IL _C	342,43	336,11	341,30	327,64	342,06
Ceniza EM _C	331,51	347,72	300,70	305,82	334,03
Ceniza UP _C	300,20	301,42	318,23	302,93	308,04
Ceniza SE _C	345,83	300,12	318,77	306,10	316,02

Tabla 4.11.- Cantidades iniciales de ceniza (g), para el tamizado por vía húmeda

A continuación se hace pasar la muestra por los tamices seleccionados, La fracción que pasa por el último tamiz (<32µm) debería ser estudiada por cualquier método hidrométrico; por ello, la curva granulométrica puede presentar un tramo desconocido que podría ser deducido, con trazo discontinuo, siguiendo la tendencia de la curva granulométrica obtenida.

Los datos obtenidos en el ensayo granulométrico quedan recogidos en las siguientes tablas, con los cuales se realizará la representación gráfica de la curva granulométrica.

MUESTRA g	TAMIZ µm	TAMIZ mm	RETENIDO g	PASANTE g	RETENIDO %	RETENIDO (%) ACUMULADO	PASANTE (%) ACUMULADO
408,92	300	0,3	33,56	375,36	8,21	8,21	91,79
Ensayo 1	150	0,15	33,26	342,10	8,13	16,34	83,66
	100	0,1	34,95	307,15	8,55	24,89	75,11
PÉRDIDA (g)	75	0,075	69,03	238,12	16,88	41,77	58,23
4,68	53	0,053	47,53	190,59	11,62	53,39	46,61
ERROR (%)	45	0,045	38,09	152,50	9,31	62,71	37,29
1,14	32	0,032	129,76	22,74	31,73	94,44	5,56
Ceniza HS_C	<32		18,06	4,68	4,42	98,86	1,14

Tabla 4.12.- Parámetros obtenidos en el tamizado del ensayo 1 para las Cenizas HS_C

Una vez finalizado el análisis granulométrico, se procederá a la elaboración de la curva granulométrica, a fin de determinar la distribución de tamaños y definir los parámetros granulométricos característicos.

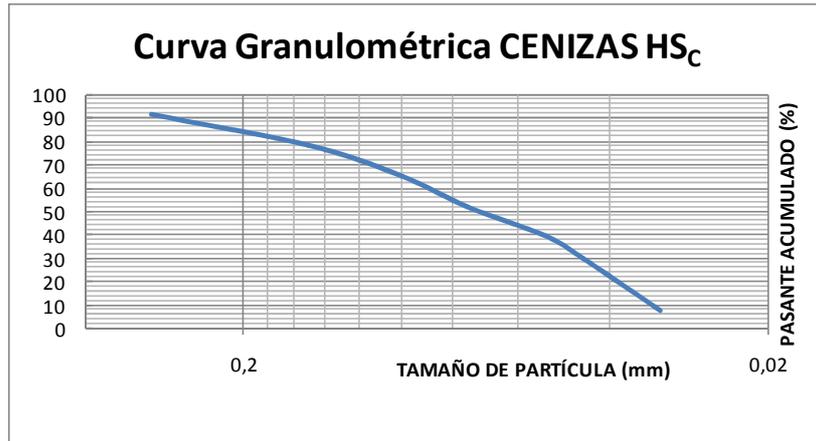


Gráfico 4.6.- Curva granulométrica media de las muestras analizadas de las CENIZAS HS_c

A continuación se muestran las representaciones en tabla y gráfico para el resto de muestras:

MUESTRA g	TAMIZ µm	TAMIZ mm	RETENIDO g	PASANTE g	RETENIDO %	RETENIDO (%) ACUMULADO	PASANTE (%) ACUMULADO
442,13	300	0,3	28,69	413,44	6,49	6,49	93,51
Ensayo 2	150	0,15	43,06	370,38	9,74	16,23	83,77
	100	0,1	33,93	336,45	7,67	23,90	76,10
PÉRDIDA (g)	75	0,075	42,74	293,71	9,67	33,57	66,43
2,27	53	0,053	89,47	204,24	20,24	53,81	46,19
ERROR (%)	45	0,045	66,24	138,00	14,98	68,79	31,21
0,51	32	0,032	109,96	28,04	24,87	93,66	6,34
Ceniza CH _c	<32		25,77	2,27	5,83	99,49	0,51

Tabla 4.13.- Parámetros obtenidos en el tamizado del ensayo 2 para las Cenizas CH_c

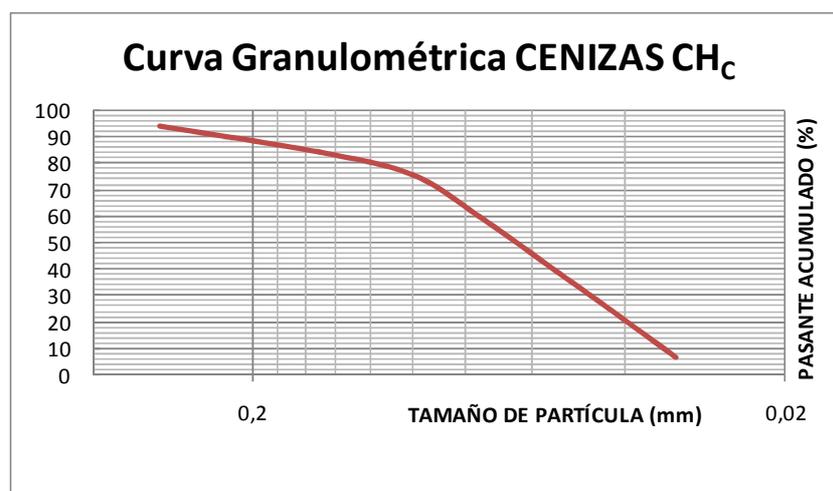


Gráfico 4.7.- Curva granulométrica media de las muestras analizadas de las CENIZAS CH_c

MUESTRA g	TAMIZ μm	TAMIZ mm	RETENIDO g	PASANTE g	RETENIDO %	RETENIDO (%) ACUMULADO	PASANTE (%) ACUMULADO
358,53	300	0,3	3,14	355,39	0,88	0,88	99,12
Ensayo 3	150	0,15	5,72	349,67	1,60	2,47	97,53
	100	0,1	11,68	337,99	3,26	5,73	94,27
PÉRDIDA (g)	75	0,075	102,37	235,62	28,55	34,28	65,72
1,96	53	0,053	139,17	96,45	38,82	73,10	26,90
ERROR (%)	45	0,045	42,38	54,07	11,82	84,92	15,08
0,55	32	0,032	42,42	11,65	11,83	96,75	3,25
Ceniza TF _C	<32		9,69	1,96	2,70	99,45	0,55

Tabla 4.14.- Parámetros obtenidos en el tamizado del ensayo 3 para las Cenizas TF_C

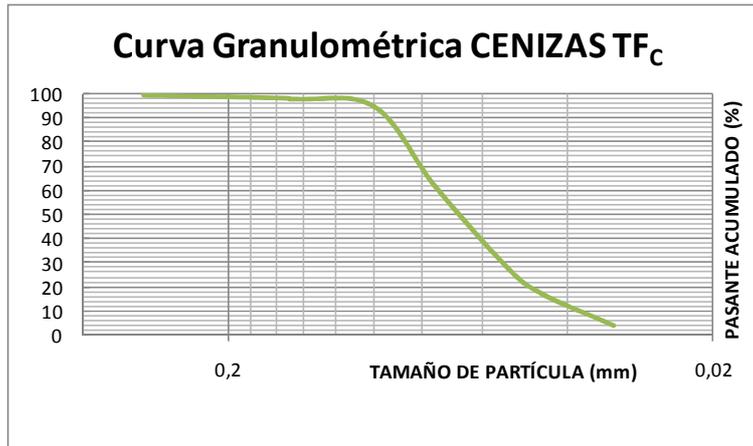


Gráfico 4.8.- Curva granulométrica media de las muestras analizadas de las CENIZAS TF_C

MUESTRA g	TAMIZ μm	TAMIZ mm	RETENIDO g	PASANTE g	RETENIDO %	RETENIDO (%) ACUMULADO	PASANTE (%) ACUMULADO
362,10	300	0,3	6,36	355,74	1,76	1,76	98,24
Ensayo 4	150	0,15	19,41	336,33	5,36	7,12	92,88
	100	0,1	32,82	303,51	9,06	16,18	83,82
PÉRDIDA (g)	75	0,075	38,06	265,45	10,51	26,69	73,31
3	53	0,053	146,70	118,75	40,51	67,21	32,79
ERROR (%)	45	0,045	26,05	92,70	7,19	74,40	25,60
0,83	32	0,032	67,47	25,23	18,63	93,03	6,97
Ceniza RA _C	<32		22,23	3,00	6,14	99,17	0,83

Tabla 4.15.- Parámetros obtenidos en el tamizado del ensayo 4 para las Cenizas RA_C

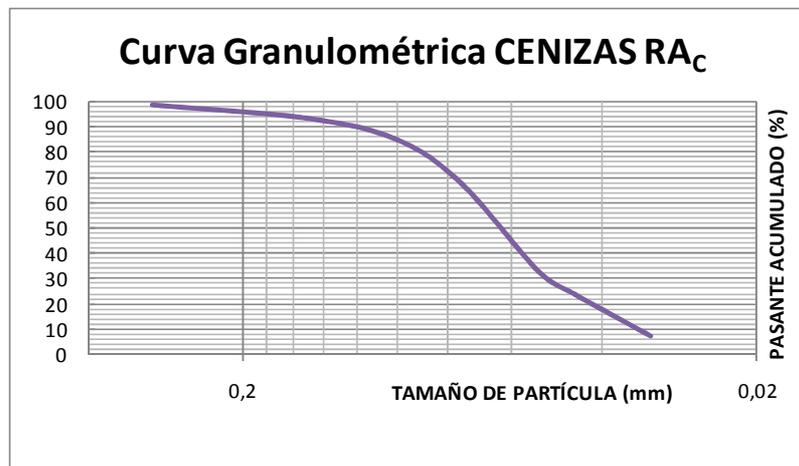


Gráfico 4.9.- Curva granulométrica media de las muestras analizadas de las CENIZAS RA_C

MUESTRA g	TAMIZ μm	TAMIZ mm	RETENIDO g	PASANTE g	RETENIDO %	RETENIDO (%) ACUMULADO	PASANTE (%) ACUMULADO
342,06	300	0,3	4,59	337,47	1,34	1,34	98,66
Ensayo 5	150	0,15	12,93	324,54	3,78	5,12	94,88
	100	0,1	23,33	301,21	6,82	11,94	88,06
PÉRDIDA (g)	75	0,075	25,56	275,65	7,47	19,41	80,59
2,79	53	0,053	165,76	109,89	48,46	67,87	32,13
ERROR (%)	45	0,045	49,92	59,97	14,59	82,47	17,53
0,82	32	0,032	27,6	32,37	8,07	90,54	9,46
Ceniza IL _C	<32		29,58	2,79	8,65	99,18	0,82

Tabla 4.16.- Parámetros obtenidos en el tamizado del ensayo 5 para las Cenizas IL_C

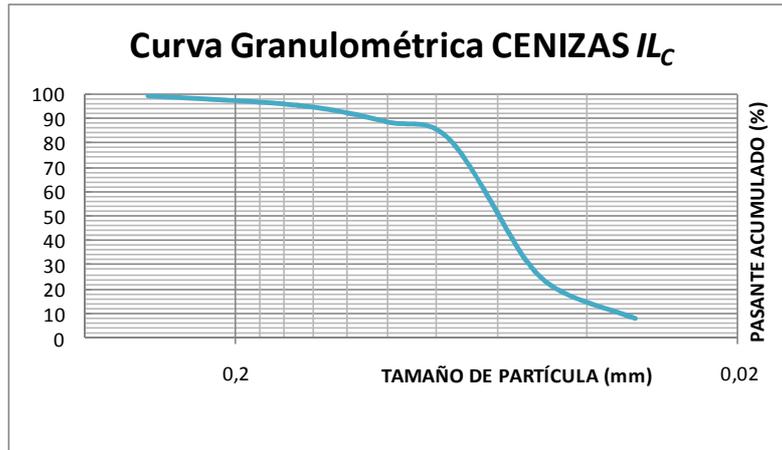


Gráfico 4.10.- Curva granulométrica media de las muestras analizadas de las CENIZAS IL_C

MUESTRA g	TAMIZ μm	TAMIZ mm	RETENIDO g	PASANTE g	RETENIDO %	RETENIDO (%) ACUMULADO	PASANTE (%) ACUMULADO
305,82	300	0,3	2,33	303,49	0,76	0,76	99,24
Ensayo 4	150	0,15	10,79	292,70	3,53	4,29	95,71
	100	0,1	32,85	259,85	10,74	15,03	84,97
PÉRDIDA (g)	75	0,075	35,74	224,11	11,69	26,72	73,28
2,94	53	0,053	83,87	140,24	27,42	54,14	45,86
ERROR (%)	45	0,045	34,10	106,14	11,15	65,29	34,71
0,96	32	0,032	70,70	35,44	23,12	88,41	11,59
Ceniza EM _C	<32		32,50	2,94	10,63	99,04	0,96

Tabla 4.17.- Parámetros obtenidos en el tamizado del ensayo 4 para las Cenizas EM_C

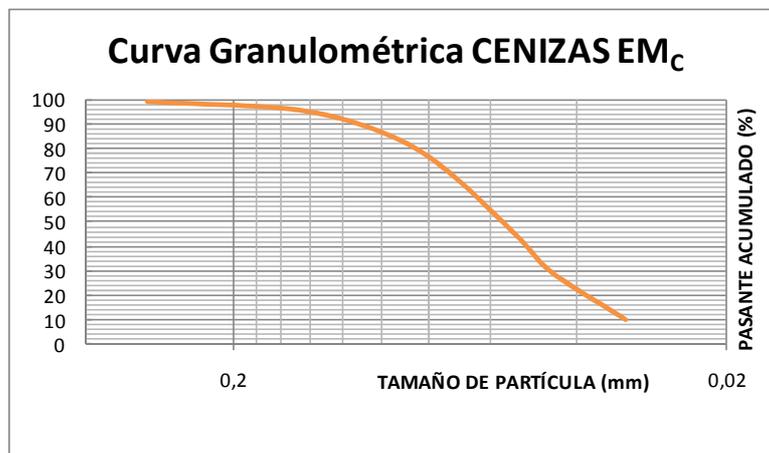


Gráfico 4.11.- Curva granulométrica media de las muestras analizadas de las CENIZAS EM_C

MUESTRA g	TAMIZ μm	TAMIZ mm	RETENIDO g	PASANTE g	RETENIDO %	RETENIDO (%) ACUMULADO	PASANTE (%) ACUMULADO
318,23	300	0,3	2,41	315,82	0,76	0,76	99,24
Ensayo 3	150	0,15	23,79	292,03	7,48	8,23	91,77
	100	0,1	39,31	252,72	12,35	20,59	79,41
PÉRDIDA (g)	75	0,075	53,78	198,94	16,90	37,49	62,51
1,1	53	0,053	99,17	99,77	31,16	68,65	31,35
ERROR (%)	45	0,045	42,99	56,78	13,51	82,16	17,84
0,35	32	0,032	48,86	7,92	15,35	97,51	2,49
Ceniza UP _C	<32		6,82	1,10	2,14	99,65	0,35

Tabla 2.18.- Parámetros obtenidos en el tamizado del ensayo 3 para las Cenizas UP_C

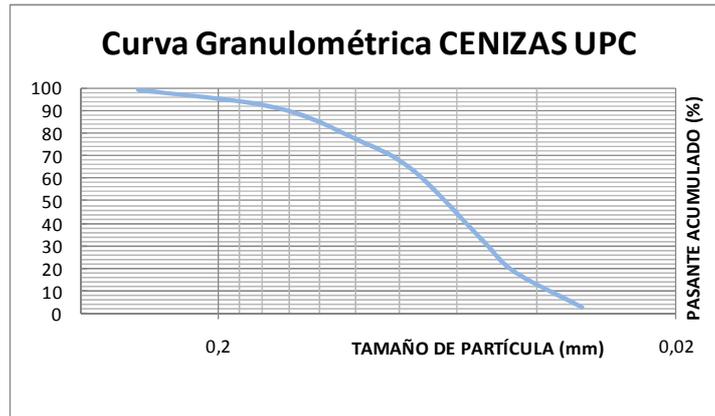


Gráfico 4.12.- Curva granulométrica media de las muestras analizadas de las CENIZAS UP_C

MUESTRA g	TAMIZ μm	TAMIZ mm	RETENIDO g	PASANTE g	RETENIDO %	RETENIDO (%) ACUMULADO	PASANTE (%) ACUMULADO
300,12	300	0,3	8,3	291,82	2,77	2,77	97,23
Ensayo 1	150	0,15	57,94	233,88	19,31	22,07	77,93
	100	0,1	42,5	191,38	14,16	36,23	63,77
PÉRDIDA (g)	75	0,075	61,93	129,45	20,64	56,87	43,13
3,64	53	0,053	76,18	53,27	25,38	82,25	17,75
ERROR (%)	45	0,045	32,54	20,73	10,84	93,09	6,91
1,21	32	0,032	13,6	7,13	4,53	97,62	2,38
Ceniza SE _C	<32		3,49	3,64	1,16	98,79	1,21

Tabla 4.19.- Parámetros obtenidos en el tamizado del ensayo 2 para las Cenizas SE_C.

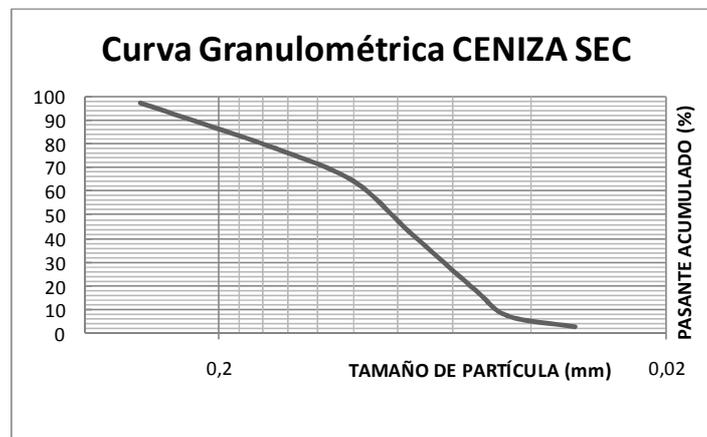


Gráfico 4.13.- Curva granulométrica media de las muestras analizadas de las CENIZAS SE_C

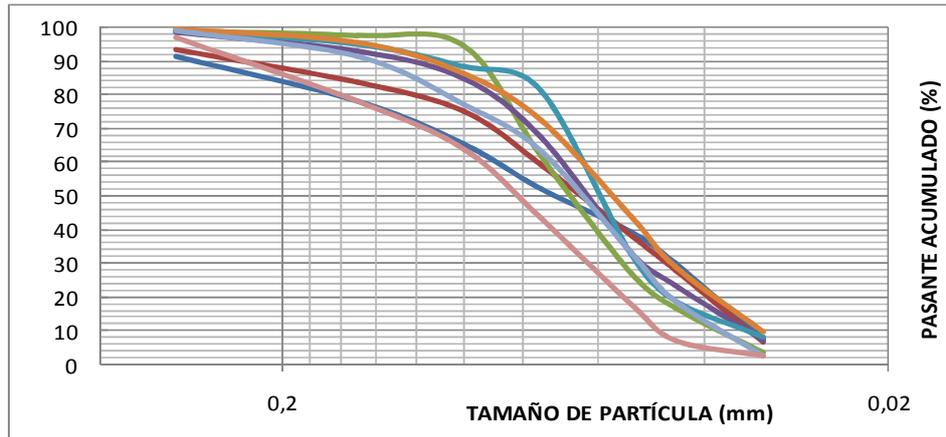


Gráfico 4.14.- Curvas granulométricas media de las muestras analizadas de cenizas

La distribución granulométrica se caracteriza por definir una curva granulométrica uniforme y extendida; a continuación, se procederá a determinar los parámetros granulométricos que permiten definir la uniformidad y graduación de las muestras, definidas como, el coeficiente de uniformidad y de curvatura:

$$C_U = D_{60}/D_{10} ; \quad C_C = (D_{30})^2/(D_{10} * D_{60})$$

Ceniza HS_C	DIAMETRO EFICAZ (D₁₀)	D₃₀	D₆₀	COEFICIENTE UNIFORMIDAD (C_U)	COEFICIENTE CURVATURA (C_C)
Ensayo 1	0,0275	0,031	0,049	1,78	0,71
Ensayo 2	0,027	0,031	0,05	1,85	0,71
Ensayo 3	0,0265	0,031	0,053	2,00	0,68
Ensayo 4	0,028	0,036	0,065	2,32	0,71
Ensayo 5	0,028	0,037	0,064	2,29	0,76

Ceniza CH_C	DIAMETRO EFICAZ (D₁₀)	D₃₀	D₆₀	COEFICIENTE UNIFORMIDAD (C_U)	COEFICIENTE CURVATURA (C_C)
Ensayo 1	0,027	0,032	0,045	1,67	0,84
Ensayo 2	0,0275	0,033	0,043	1,56	0,92
Ensayo 3	0,028	0,035	0,047	1,68	0,93
Ensayo 4	0,028	0,035	0,0525	1,88	0,83
Ensayo 5	0,028	0,035	0,0525	1,88	0,83

Ceniza TF_C	DIAMETRO EFICAZ (D₁₀)	D₃₀	D₆₀	COEFICIENTE UNIFORMIDAD (C_U)	COEFICIENTE CURVATURA (C_C)
Ensayo 1	0,031	0,037	0,0465	1,50	0,95
Ensayo 2	0,029	0,038	0,048	1,66	1,04
Ensayo 3	0,029	0,037	0,046	1,59	1,03
Ensayo 4	0,028	0,038	0,0475	1,70	1,06
Ensayo 5	0,028	0,037	0,047	1,68	1,04

<i>Ceniza</i> RA _C	DIAMETRO EFICAZ (D ₁₀)	D ₃₀	D ₆₀	COEFICIENTE UNIFORMIDAD (C _U)	COEFICIENTE CURVATURA (C _C)
Ensayo 1	0,047	0,038	0,028	0,60	1,10
Ensayo 2	0,0425	0,035	0,0275	0,65	1,05
Ensayo 3	0,043	0,036	0,0275	0,64	1,10
Ensayo 4	0,046	0,037	0,028	0,61	1,06
Ensayo 5	0,0475	0,037	0,028	0,59	1,03

<i>Ceniza</i> IL _C	DIAMETRO EFICAZ (D ₁₀)	D ₃₀	D ₆₀	COEFICIENTE UNIFORMIDAD (C _U)	COEFICIENTE CURVATURA (C _C)
Ensayo 1	0,0285	0,038	0,042	1,47	1,17
Ensayo 2	0,0285	0,036	0,042	1,47	1,08
Ensayo 3	0,027	0,036	0,041	1,52	1,17
Ensayo 4	0,029	0,038	0,0425	1,47	1,14
Ensayo 5	0,0275	0,036	0,042	1,53	1,12

<i>Ceniza</i> EM _C	DIAMETRO EFICAZ (D ₁₀)	D ₃₀	D ₆₀	COEFICIENTE UNIFORMIDAD (C _U)	COEFICIENTE CURVATURA (C _C)
Ensayo 1	0,029	0,037	0,043	1,48	1,10
Ensayo 2	0,028	0,033	0,042	1,50	0,93
Ensayo 3	0,026	0,029	0,041	1,58	0,79
Ensayo 4	0,026	0,031	0,042	1,62	0,88
Ensayo 5	0,024	0,034	0,042	1,75	1,15

<i>Ceniza</i> UP _C	DIAMETRO EFICAZ (D ₁₀)	D ₃₀	D ₆₀	COEFICIENTE UNIFORMIDAD (C _U)	COEFICIENTE CURVATURA (C _C)
Ensayo 1	0,031	0,037	0,045	1,45	0,98
Ensayo 2	0,028	0,036	0,046	1,64	1,01
Ensayo 3	0,029	0,037	0,047	1,62	1,00
Ensayo 4	0,028	0,035	0,046	1,64	0,95
Ensayo 5	0,029	0,036	0,047	1,62	0,95

<i>Ceniza</i> SE _C	DIAMETRO EFICAZ (D ₁₀)	D ₃₀	D ₆₀	COEFICIENTE UNIFORMIDAD (C _U)	COEFICIENTE CURVATURA (C _C)
Ensayo 1	0,034	0,042	0,057	1,68	0,91
Ensayo 2	0,034	0,041	0,057	1,68	0,87
Ensayo 3	0,033	0,042	0,058	1,76	0,92
Ensayo 4	0,035	0,041	0,058	1,66	0,83
Ensayo 5	0,034	0,041	0,057	1,68	0,87

Tabla 4.20.- Cálculo de los parámetros, Coeficiente de uniformidad (C_U) y Coeficiente de curvatura (C_C)

- En las cenizas **HS_C** predominan los tamaños medios y finos, es la ceniza que contiene mayor cantidad de gruesos, con un 24,89%. Con una distribución homogénea de tamaños, como podemos ver en la curva granulométrica; se trata de una curva tendida, sin grandes variaciones de pendiente.
- Cenizas **CH_C**: en esta ceniza predominan los tamaños medios, no hay una gran diferencia respecto a la cantidad de finos, junto con **HS_C**, es una de las cenizas

que contienen mayor cantidad de gruesos. Al igual que **HS_C**, es una ceniza bien graduada.

- **TF_C**: Predominan tamaños medios, la granulometría gruesa está escasamente representada. Esta diferencia en la proporción de tamaños de partícula se refleja en la curva granulométrica, que en este caso muestra una pendiente muy acusada.
- **RA_C**: Predominio del tamaño de grano medio, seguido de las partículas de tamaño fino, el porcentaje de gruesos no es despreciable.
- **IL_C**: Predominio de las partículas con un tamaño medio, el porcentaje de partículas gruesas y finas es más o menos similar. Esta distribución queda reflejada en la curva granulométrica, en la que se observa una pendiente similar en el tramo que representa a la granulometría gruesa y fina, y un tramo de mayor pendiente, que corresponde con la fracción intermedia.
- Las cenizas **EM_C**, **UP_C** y **SE_C** presentan unas curvas granulométricas muy similares a las cenizas CDP, en las que predominan las partículas de tamaño de grano intermedio.

Clasificación de las cenizas:

A continuación se han clasificado todas las cenizas según tres de las clasificaciones más reconocidas internacionalmente:

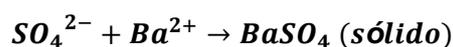
- **Clasificación ASTM:** todas las cenizas se consideran como SW-SM. Son arenas limosas bien graduadas con pocos finos, los cuales tienen poca o nula plasticidad; solo se puede estimar una clasificación preliminar, basada en la equivalencia a suelos de partículas gruesas o finas, puesto que no se pueden calcular los límites de Attenberg.
- **Clasificación AASHTO:** la clasificación correspondiente es A-3, es decir arena fina, limpia y uniforme, con algunos finos de carácter no plástico. También es una clasificación somera, puesto que para poder proyectarse sobre las tablas, es necesario el índice de plasticidad y el límite líquido.
- **Clasificación Española (PG-3):** con los datos obtenidos en los ensayos y a falta del cálculo de los límites de Attenberg, la clasificación por el PG-3 de las cenizas es Suelo Seleccionado. Cabe destacar que dada la gran capacidad portante que desarrolla el material compactado [Calzada et al, 2007], las cenizas pueden considerarse como un excelente material en la construcción de terraplenes. Las características de las cenizas como suelo seleccionado permiten su utilización tanto en coronación de terraplenes como en núcleo y cimientto.

Conclusiones:

- Las cenizas estudiadas pueden considerarse como arenas de granulometrías continuas y con curvas similares, pudiendo considerarse como materiales bien graduados.
- Según las distintas clasificaciones realizadas, las cenizas analizadas se consideran como arenas de calidad, bien graduadas, con pocos finos y que presentan poca o nula plasticidad.
- Las características de las cenizas como suelo seleccionado permiten su utilización tanto en cimiento y núcleo, como en coronación de la explanación para su uso en obra civil.

➤ DETERMINACIÓN DE SULFATOS (SO₃):

El contenido de iones sulfatos presentes en las muestras de cenizas volantes estudiadas se determina gravimétricamente según la *norma UNE 83-432-86*, al estado de sulfato de bario, precipitando aquellos a ebullición, en la solución que resulta del ataque de la ceniza volante por ácido clorhídrico, con otra solución de cloruro de bario; el pH de la solución clorhídrica es ácido, comprendiendo valores entre 1 y 1,5. Posteriormente el precipitado se filtra, se lava, se calcina al rojo y se pesa; a partir de esta pesada se calcula la cantidad de iones sulfatos presentes en la muestra de cenizas volantes estudiada. La reacción de precipitación que tiene lugar es la siguiente:



El contenido de sulfatos, expresado en SO₃ y en tanto por ciento en masa, se calcula por medio de la expresión:

$$SO_3, \% = \frac{m_2 \times 0,343 \times 100}{m_1} = 34,3 \frac{m_2}{m_1}$$

Dónde:

m₁ Es la masa en gramos de la muestra de ceniza.

m₂ Es la masa en gramos del precipitado de sulfato de bario.

0,343 Factor gravimétrico (pesos moleculares de SO₃ y BaSO₄) para pasar de BaSO₄ a SO₃.

MUESTRA	m_1 (g)	m_2 (g)	SO_3 (%)	MUESTRA	m_1 (g)	m_2 (g)	SO_3 (%)
Ceniza HS _C	1,0142	0,0357	1,2068	Ceniza RA _C	1,0033	0,0356	1,2165
Ceniza CH _C	1,0052	0,0364	1,2415	Ceniza IL _C	1,0049	0,0200	0,6824
Ceniza TF _C	1,0097	0,025	0,8489	Ceniza EM _C	1,0047	0,0287	0,9794
Ceniza UP _C	1,0104	0,1969	6,6812	Ceniza SE _C	1,0217	0,0185	0,6208

Tabla 4.21.- Determinación del contenido en sulfatos presentes en las Cenizas, expresado en % de SO_3 por método gravimétrico

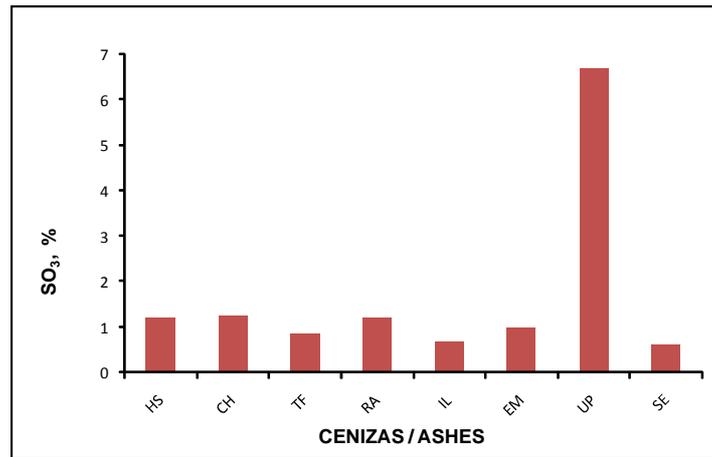


Gráfico 4.15.- Contenido en sulfatos SO_3 (%) de las cenizas analizadas

De la misma forma, se calcula el porcentaje de azufre presente en las cenizas, simplemente mediante el cambio del peso atómico de SO_3 a S y posteriormente comparándolo con el porcentaje de azufre calculado a partir del análisis elemental en los servicios comunes de la Universidad de Oviedo, de las muestras de cenizas. Hay diferencias, ya que con el método gravimétrico se acumulan errores, pero se alcanza la misma conclusión en ambos.



Imagen 4.8.- Determinación del contenido en sulfatos presentes en las Cenizas

MUESTRA	m ₁ (g)	m ₂ (g)	S (%)	MUESTRA	m ₁ (g)	m ₂ (g)	S (%)
Ceniza HS _C	1,0142	0,0357	0,4826	Ceniza RA _C	1,0033	0,0356	0,4865
Ceniza CH _C	1,0052	0,0364	0,4965	Ceniza IL _C	1,0049	0,0200	0,2729
Ceniza TF _C	1,0097	0,025	0,3395	Ceniza EM _C	1,0047	0,0287	0,3916
Ceniza UP _C	1,0104	0,1969	2,6718	Ceniza SE _C	1,0217	0,0185	0,2483

Tabla 4.22.- Determinación del contenido en azufre presente en las Cenizas, expresado en % de S por método gravimétrico

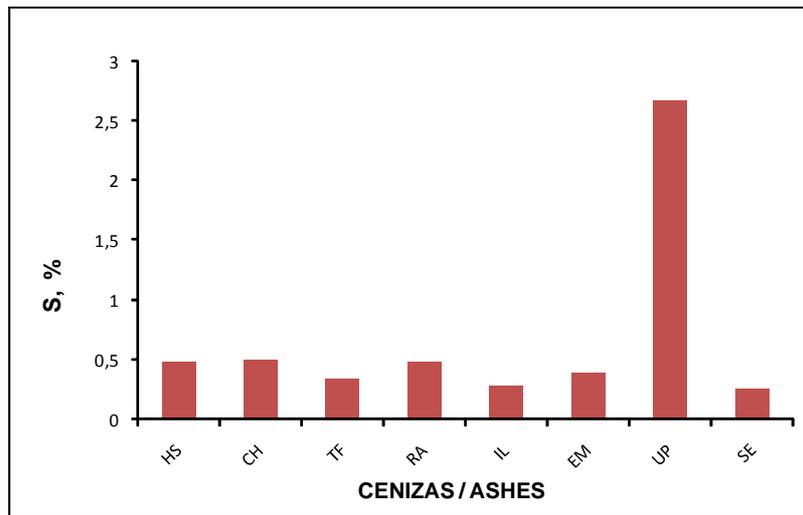


Gráfico 4.16.- Contenido en sulfatos S (%) de las cenizas analizadas

Las diferencias de cálculo del azufre, en porcentaje, presente en las cenizas entre ambos métodos son apreciables. Aunque cabe destacar que a pesar de que el método tradicional del cálculo del Azufre proporciona valores mayores, este proceso se ha seguido de acuerdo a la norma *UNE 83-432-86*, con lo que el procedimiento de cálculo se considera más acorde. Además de que la presencia del azufre en las cenizas se considera un elemento minoritario, en el método tradicional se ha usado para el cálculo, una muestra de ceniza de 1 g, muestra mucho mayor, que la usada en el otro método.



Imagen 4.9.- Cristales de Sulfato de Bario, BaSO₄

MUESTRA	% C	% H	% N	% S
Ceniza CH _C	5,39	-	-	0,15
Ceniza TF _C	21,26	-	-	0,11
Ceniza HS _C	7,82	-	-	0,15
Ceniza RA _C	7,60	-	-	0,22
Ceniza IL _C	4,50	-	-	0,14
Ceniza UP _C	2,52	-	-	2,42

Tabla 4.23.- Análisis elemental de las cenizas, CHNS (%)

El azufre contenido en los carbones se puede encontrar tanto en forma de azufre orgánico como sulfatos o piritas, siendo importante cuantificarlo. Aun así, el contenido de sulfatos presentes en las cenizas estudiadas es casi nulo, dependiendo del carbón utilizado en el proceso.

➤ **DENSIDAD REAL (d_t):**

La determinación de la densidad real (d_t), se efectúa según la norma *UNE-EN 1097-6*. El método utilizado es el habitual para la determinación de un Volumen real (V_R) y para poder aplicarlo se usa un recipiente denominado Picnómetro de Gay-Lussac de 25 ml. Se trata de un recipiente de vidrio con una marca para enrase. La expresión a utilizar para obtener la densidad real (d_t) es la siguiente:

$$DensidadReal(d_t), g/cm^3 = \frac{M_M - M_V}{(M_P + M_M) - (M_V + M_Q)} \times \rho$$

Dónde:

- M_V** Masa del picnómetro
- M_M** Masa del picnómetro + muestra seca
- M_Q** Masa del picnómetro + muestra seca + agua hasta enrase
- M_P** Masa del picnómetro + agua hasta enrase
- M_S** Masa de muestra seca de cenizas
- ρ** Densidad del agua

Los valores típicamente normales de densidad real (d_t) para partículas vítreas de cenizas volantes con inclusiones de mullita y cuarzo oscilan entre 2,0 y 2,5 g/cm³ [Hemmings y Edwin, 1985]. Normalmente, las partículas vítreas con altos contenidos en calcio presentan valores menores a 2,5 g/cm³, mientras que valores superiores a 2,6 g/cm³ se deben a la presencia de fases de óxidos libres tales como cal, hematita o magnetita, o sales de calcio como anhidrita.

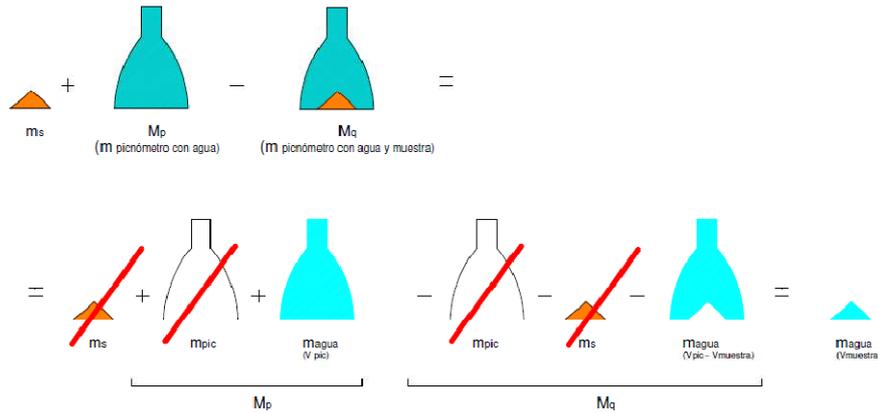


Imagen 4.10.- Determinación de la Densidad Real de las Cenizas mediante picnómetro

MUESTRA	M _V	M _M	M _Q	M _P	d _t	MUESTRA	M _V	M _M	M _Q	M _P	d _t
Ceniza HS_C	27,1271	29,2418	52,7645	51,5793	2,2751	Ceniza RA_C	27,1315	30,4958	53,5220	51,5838	2,3591
	29,0732	31,3212	54,3808	53,0864	2,3574		29,0098	31,4799	54,5166	53,0512	2,4585
	27,2974	29,2873	50,2182	49,0242	2,5002		27,2381	30,4252	50,9086	49,0117	2,4702
	27,2030	29,3895	52,8193	51,5343	2,4254		27,1277	30,6534	53,5922	51,5506	2,3756
	29,0099	31,7672	54,6801	53,0867	2,3690		29,0105	32,3163	54,9912	53,0388	2,4426
Ceniza CH_C	28,8499	31,0876	54,0163	52,7273	2,3587	Ceniza IL_C	27,2381	29,4754	50,3384	49,0702	2,3086
	27,2883	29,4958	53,1437	51,9053	2,2779		27,1279	29,4904	52,9365	51,5514	2,4171
	27,2420	29,0590	50,0938	49,0726	2,2832		29,0097	31,5141	54,5144	53,0508	2,4062
	29,0093	31,3110	54,4018	53,0676	2,3790		27,2376	28,9349	50,0279	49,0514	2,3547
	27,2373	29,5107	50,3581	49,0380	2,3848		27,1273	28,8152	52,5240	51,6079	2,1870
Ceniza TF_C	27,1280	29,3622	50,2120	48,9624	2,2691	Ceniza EM_C	29,0090	31,3931	54,5373	53,0616	2,6245
	27,2384	29,4183	52,8406	51,6141	2,2864		27,2375	29,3863	50,3449	48,9990	2,6763
	29,0102	30,4464	53,8630	53,0590	2,2717		27,1273	29,2023	52,8287	51,5492	2,6084
	27,2386	28,9964	50,0152	49,0322	2,2687		29,0096	32,4703	55,1854	53,0659	2,5803
	27,1284	28,3283	52,2080	51,5338	2,2825		27,2383	29,6298	50,4770	49,0099	2,5871
Ceniza UP_C	29,0102	30,7637	54,1822	53,0699	2,7347	Ceniza SE_C	29,0139	30,8583	54,1770	53,1044	2,3897
	27,2384	29,3974	50,3950	49,0868	2,5376		27,2386	28,9960	50,0900	49,0346	2,5034
	27,1278	29,2036	52,8882	51,6392	2,5106		27,1280	28,7480	52,5237	51,5422	2,5372
	29,0118	31,9404	54,9468	53,0935	2,7235		29,0097	30,2713	53,8365	53,0904	2,4473
	27,2383	29,8527	50,6829	49,0411	2,6881		27,2377	29,4814	50,3758	49,0373	2,4787

Tabla 4.24.- Cálculo de la Densidad Real (d_t), g/cm³

d _t	Ensayo 1	Ensayo 2	Ensayo 3	Ensayo 4	Ensayo 5	MEDIA
Ceniza HS_C	2,2751	2,3574	2,5002	2,4254	2,3690	2,3854
Ceniza CH_C	2,3587	2,2779	2,2832	2,3790	2,3848	2,3367
Ceniza TF_C	2,2691	2,2864	2,2717	2,2687	2,2825	2,2757
Ceniza RA_C	2,3591	2,4585	2,4702	2,3756	2,4426	2,4212
Ceniza IL_C	2,3086	2,4171	2,4062	2,3547	2,1870	2,3347
Ceniza EM_C	2,6245	2,6763	2,6084	2,5803	2,5871	2,6153
Ceniza UP_C	2,7347	2,5376	2,5106	2,7235	2,6881	2,6389
Ceniza SE_C	2,3897	2,5034	2,5372	2,4473	2,4787	2,4713

Tabla 4.25.- Cálculo de la Densidad Real (d_t), g/cm³ media

La densidad real (d_t) de las cenizas volantes estudiadas varía en un rango de 2,2 g/cm³ para las cenizas TF_C, a 2,61 g/cm³ para las cenizas EM_C.

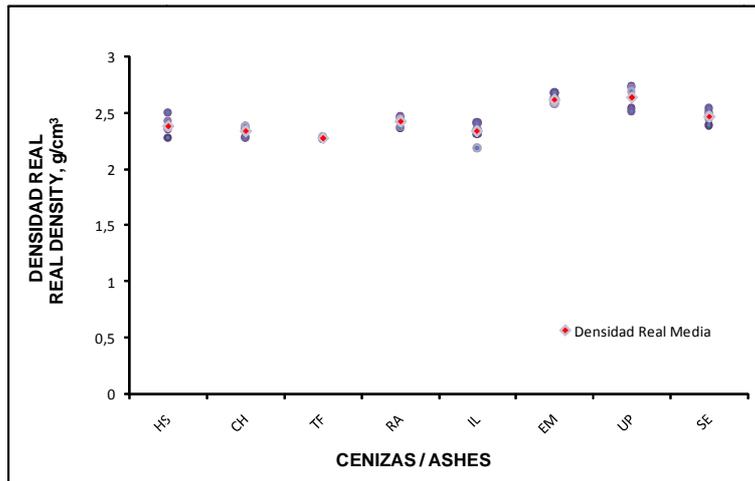


Gráfico 4.17.- Densidad Real (d_r), g/cm^3 media de las cenizas



Imagen 4.11.- Cálculo de la Densidad Real (d_r), g/cm^3 , cálculo mediante picnómetro.

➤ DENSIDAD APARENTE (d_a):

De acuerdo con la norma *UNE-EN 1097-3*, el cálculo de la densidad aparente (d_a) de cada muestra se puede estimar, a partir de la siguiente ecuación:

$$\text{Densidad Aparente } (d_a), g/cm^3 = \frac{m_2 - m_1}{V}$$

Dónde:

m_2 Masa del recipiente + muestra seca (g)

m_1 Masa del recipiente vacío (g)

V Volumen del recipiente (cm^3)

El rango de densidad aparente (d_a) obtenida en este trabajo oscila entre 1,1 g/cm^3 para EM_C y 0,5 g/cm^3 para las cenizas TF_C . Los valores más bajos corresponden probablemente a las cenizas volantes que presentan más cenosferas.

MUESTRA	m ₁	m ₂	V	d _a	MUESTRA	m ₁	m ₂	V	d _a
Ceniza HS_C	18,3280	28,7718	13,8058	0,7565	Ceniza RA_C	18,3282	30,8905	13,8058	0,9099
	18,3279	28,5257	13,8058	0,7387		18,3305	30,7431	13,8058	0,8991
	18,3273	28,6129	13,8058	0,7450		18,3341	30,7370	13,8058	0,8984
	18,3276	28,7555	13,8058	0,7553		18,3365	30,9064	13,8058	0,9105
	18,3273	28,7609	13,8058	0,7557		18,3362	30,6729	13,8058	0,8936
Ceniza CH_C	18,3288	29,8859	13,8058	0,8371	Ceniza IL_C	18,3227	32,0282	13,8058	0,9927
	18,3275	29,5110	13,8058	0,8101		18,3331	31,5836	13,8058	0,9598
	18,3279	29,1989	13,8058	0,7874		18,3362	31,4976	13,8058	0,9533
	18,3282	29,2290	13,8058	0,7896		18,3391	31,4993	13,8058	0,9532
	18,3298	29,8503	13,8058	0,8345		18,3422	31,3803	13,8058	0,9444
Ceniza TF_C	18,3305	25,9790	13,8058	0,5540	Ceniza EM_C	18,3348	33,4473	13,8058	1,0946
	18,3291	26,0812	13,8058	0,5615		18,3580	33,1654	13,8058	1,0725
	18,3321	25,7908	13,8058	0,5403		36,0666	50,4880	12,9061	1,1174
	18,3298	25,8655	13,8058	0,5458		36,0646	50,3616	12,9061	1,1078
	18,3287	25,9196	13,8058	0,5498		36,0678	50,2307	12,9061	1,0974
Ceniza UP_C	18,2015	42,5264	37,9337	0,6412	Ceniza SE_C	19,7879	57,4310	37,9337	0,9923
	18,2023	44,2767	37,9337	0,6874		19,7835	57,0265	37,9337	0,9818
	18,2025	42,8723	37,9337	0,6503		19,7878	58,2036	37,9337	1,0127
	18,2056	42,5629	37,9337	0,6421		19,7877	59,0614	37,9337	1,0353
	18,2029	42,3689	37,9337	0,6371		19,7905	58,2340	37,9337	1,0134

Tabla 4.26.- Cálculo de la Densidad Aparente (d_a), g/cm³

d _a	Ensayo 1	Ensayo 2	Ensayo 3	Ensayo 4	Ensayo 5	MEDIA
Ceniza HS_C	0,7565	0,7387	0,7450	0,7553	0,7557	0,7502
Ceniza CH_C	0,8371	0,8101	0,7874	0,7896	0,8345	0,8117
Ceniza TF_C	0,5540	0,5615	0,5403	0,5458	0,5498	0,5503
Ceniza RA_C	0,9099	0,8991	0,8984	0,9105	0,8936	0,9023
Ceniza IL_C	0,9927	0,9598	0,9533	0,9532	0,9444	0,9607
Ceniza EM_C	1,0946	1,0725	1,1174	1,1078	1,0974	1,0979
Ceniza UP_C	0,6412	0,6874	0,6503	0,6421	0,6371	0,6516
Ceniza SE_C	0,9923	0,9818	1,0127	1,0353	1,0134	1,0071

Tabla 4.27.- Cálculo de la Densidad Aparente (d_a), g/cm³ media

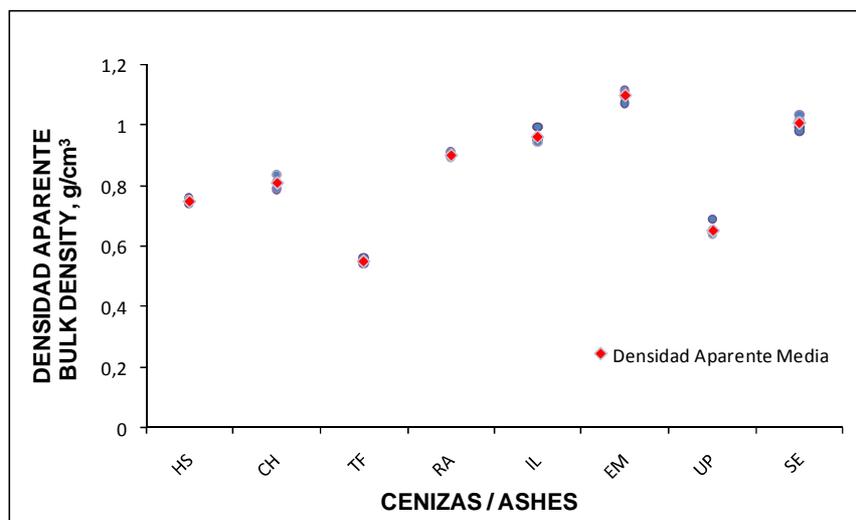


Gráfico 4.18.- Densidad Aparente (d_a), g/cm³ media de las cenizas

El factor predominante que influye en la variación de la densidad aparente es la porosidad de la muestra de ceniza volante, como se observa en la siguiente tabla: a mayor porosidad, el valor de la densidad aparente es menor.

➤ **POROSIDAD (P):**

Los resultados de porosidad, calculada a partir de los datos de la densidad real d_t y la densidad aparente d_a ateniéndose a Ramírez de Diego, (1991) y a la norma española *UNE-EN 1097-3*, oscilan entre 75 % en CNC y 58 % para CMP. Por lo tanto el rango de variación de porosidad de las cenizas volantes no es muy amplio.

El porcentaje de huecos P es la proporción volumétrica de los huecos del recipiente y se calcula a partir de la siguiente ecuación:

$$\%P=100*(1- d_a / d_t); \text{ Porosidad}(P), \% = \frac{d_t-d_a}{d_a} \times 100$$

Dónde:

d_a Es la densidad aparente, expresada en g/cm^3 .

d_t Es la densidad de partículas tras secado previo en g/cm^3 y determinada según establece el prEN 1097-6, empleando una muestra de ensayo de la misma muestra de laboratorio.

P (%)	Ensayo 1	Ensayo 2	Ensayo 3	Ensayo 4	Ensayo 5	MEDIA
Ceniza HS _C	66,3531	68,6646	70,2024	68,8587	68,1005	68,4359
Ceniza CH _C	64,5101	64,4365	65,5133	66,8096	65,0075	65,2554
Ceniza TF _C	75,5850	75,4417	76,2160	75,9422	75,9124	75,8195
Ceniza RA _C	61,4302	63,4289	63,6305	61,6728	63,4160	62,7157
Ceniza IL _C	56,9999	60,2913	60,3815	59,5193	56,8176	58,8019
Ceniza EM _C	58,2930	59,9260	57,1615	57,0670	57,5818	58,0059
Ceniza UP _C	76,5532	72,9114	74,0978	76,4237	76,2992	75,2571
Ceniza SE _C	58,4760	60,7813	60,0859	57,6962	59,1157	59,2310

Tabla 4.29.- Cálculo de la Porosidad (P), % media

El elevado porcentaje de la porosidad de la ceniza volante de TF_C se debe seguramente a las partículas tan finas que contiene y a la morfología irregular que presenta, tal y como se deduce del análisis microscópico. La presencia de partículas de inquemados da alta porosidad. En el caso de EM_C y IL_C el valor más bajo puede deberse a la heterogeneidad de tamaño de las partículas presentes.

MUESTRA	d_t g/cm ³	d_a g/cm ³	Porosidad %	MUESTRA	d_t g/cm ³	d_a g/cm ³	Porosidad %
Ceniza HS_C	2,2751	0,7655	66,3531	Ceniza RA_C	2,3591	0,9099	61,4302
	2,3574	0,7387	68,6646		2,4585	0,8991	63,4289
	2,5002	0,7450	70,2024		2,4702	0,8984	63,6305
	2,4254	0,7553	68,8587		2,3756	0,9105	61,6728
	2,3690	0,7557	68,1005		2,4426	0,8936	63,4160
Ceniza CH_C	2,3587	0,8371	64,5101	Ceniza IL_C	2,3086	0,9927	56,9999
	2,2779	0,8101	64,4365		2,4171	0,9598	60,2913
	2,2832	0,7874	65,5133		2,4062	0,9533	60,3815
	2,3790	0,7896	66,8096		2,3547	0,9532	59,5193
	2,3848	0,8345	65,0075		2,1870	0,9444	56,8176
Ceniza TF_C	2,2691	0,5540	75,5850	Ceniza EM_C	2,6245	1,0946	58,2930
	2,2864	0,5615	75,4417		2,6763	1,0725	59,9260
	2,2717	0,5403	76,2160		2,6084	1,1174	57,1615
	2,2687	0,5458	75,9422		2,5803	1,1078	57,0670
	2,2825	0,5498	75,9124		2,5871	1,0974	57,5818
Ceniza UP_C	2,7347	0,6412	76,5532	Ceniza SE_C	2,3897	0,9923	58,4760
	2,5376	0,6874	72,9114		2,5034	0,9818	60,7813
	2,5106	0,6503	74,0978		2,5372	1,0127	60,0859
	2,7235	0,6421	76,4237		2,4473	1,0353	57,6962
	2,6881	0,6371	76,2992		2,4787	1,0134	59,1157

Tabla 4.28.- Cálculo de la Porosidad (P), %

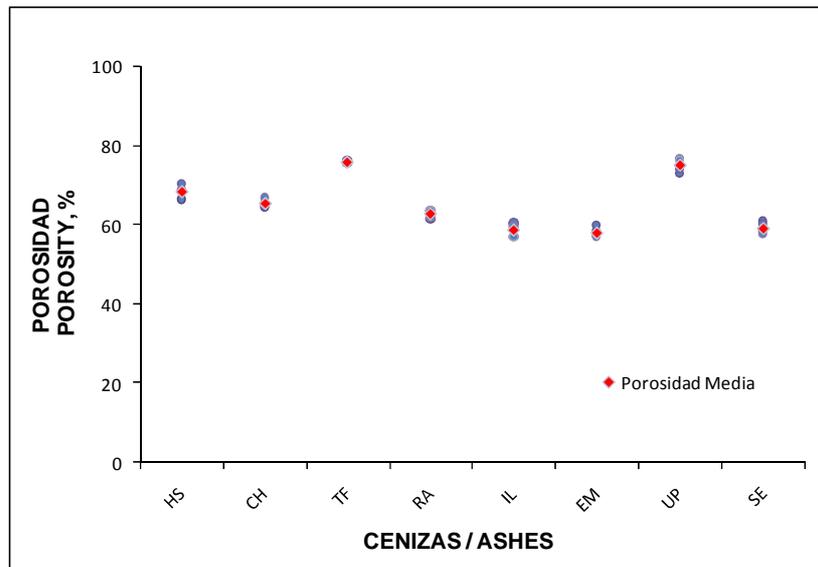


Gráfico 4.19.- Porosidad, % de las cenizas

➤ **DETERMINACIÓN GRAVIMÉTRICA DE SÍLICE (SiO₂):**

Los silicatos son compuestos que contienen sílice unida a óxidos de metales y se clasifican según la solubilidad en el ácido clorhídrico. Al solubilizarse dan cloruros de los compuestos más la precipitación de la sílice hidratada y de esta forma atraviesa el papel de filtro y se debe llevar a sequedad para deshidratarla.

Desde el punto de vista analítico, los silicatos se dividen en dos grupos:

- *Silicatos solubles*: se descomponen cuando se tratan con HCl.
- *Silicatos insolubles*: no se descomponen cuando se tratan con HCl.

En la investigación realizada, la muestra se trata con HCl y se evapora hasta sequedad para separar la sílice como $\text{SiO}_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}$. El residuo se extrae con HCl diluido para disolver las sales de aluminio, hierro, metales alcalinos y alcalinotérreos, entre otros.



Imagen 4.12.- Determinación gravimétrica del contenido en SiO_2 presente en las Cenizas

Se pesa una muestra aproximada de 1 g, a la que se le agregan 20 ml de HCl y 20 ml de HNO_3 y se pone a evaporar hasta la sequedad. Al residuo seco obtenido se le adicionan 5 ml de HCl junto con 30 ml de agua destilada, se agita y filtra por gravedad. Posteriormente se pone a calentar el crisol con filtro hasta la calcinación, donde posteriormente al enfriado se tomará la primera pesada (m_1). A continuación se añaden aproximadamente 10 ml de HF y se pone a calentar hasta desecar la muestra que será llevada de nuevo a calcinación y se tomará la segunda pesada una vez que la muestra se haya enfriado (m_2):

$$\text{SiO}_2, \% = \left[\frac{m_1 - m_2}{P} \right] \times 100$$

Dónde:

m_1 Es la masa, (g) del crisol + la muestra calcinada atacada con HCl.

m_2 Es la masa, (g) del crisol + la muestra calcinada atacada con HF.

P Es la masa, (g) de la muestra inicial de cenizas usada para el ensayo.

Al poner en contacto la muestra con el ácido fluorhídrico, se consigue que se forme fluoruro de silicio (SiF_4), que es un compuesto volátil, por lo que al efectuar la segunda pesada se calcula el porcentaje de silicio presente en las muestras de cenizas.

MUESTRA	ENSAYO 1			% SiO ₂	ENSAYO 2			% SiO ₂
	P	m1	m2		P	m1	m2	
HS _C	1,0125	25,1151	24,7863	32,4741	1,0117	25,1557	24,8491	30,3054
CH _C	1,0019	25,0376	24,5496	48,7075	1,0106	46,8234	46,2904	52,7409
TF _C	1,0137	25,0557	24,7427	30,8770	1,0212	46,7583	46,4525	29,9452
RA _C	1,0262	25,1532	24,7952	34,8860	1,0113	46,8117	46,4812	32,6807
IL _C	1,0045	25,2525	24,7700	48,0338	1,0080	46,9215	46,4387	47,8968
EM _C	1,0065	46,7252	46,3370	38,5693	1,0154	46,7425	46,3480	38,8517
UP _C	1,0117	46,5883	46,2122	37,1751	1,0070	24,8911	24,5276	36,0973
SE _C	1,0024	25,1119	24,6934	41,7498	1,0638	46,8261	46,3797	41,9628

Tabla 4.30.- Cálculo de la concentración de SiO₂, % presente en las cenizas

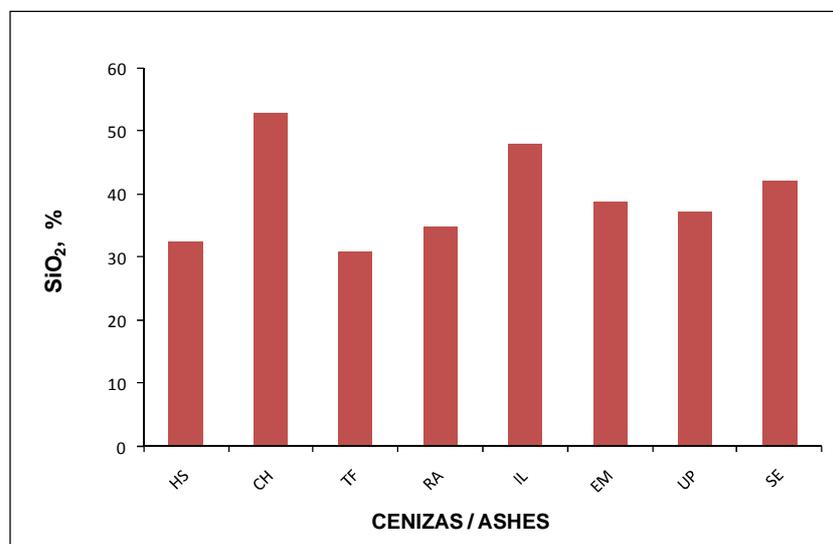


Gráfico 4.20.- Contenido en sílice SiO₂ (%) de las cenizas analizadas

➤ ÁREA SUPERFICIAL (BET):

Las determinaciones del área superficial BET, que comprenden un rango entre 1,1176 y 8,0405 m²/g, para las cenizas volantes de CH_C y TF_C, respectivamente (Tabla 4.6.3.25), concuerdan con el rango usual de área superficial de las cenizas volantes [Davini, 1995]. Según Luxán et al. (1986), el área superficial BET se puede relacionar con diversos parámetros tales como, el contenido en carbono. La morfología irregular de las partículas de la ceniza volante de puede ser el origen de los altos valores de BET obtenidos. El resto de las cenizas volantes estudiadas tampoco han mostrado una correlación entre el área superficial BET y el contenido de C.

MUESTRA	d_t	d_a	Porosidad	S_{BET}
	g/cm^3	g/cm^3	%	m^2/g
Ceniza HS _C	2,3854	0,7502	68,4359	1,3336
Ceniza CH _C	2,3367	0,8117	65,2524	1,1176
Ceniza TF _C	2,2757	0,5503	75,8195	8,0405
Ceniza RA _C	2,4212	0,9023	62,7157	2,3077
Ceniza IL _C	2,3347	0,9607	58,8019	1,7413
Ceniza UP _C	2,6389	0,6516	75,2571	4,5131

Tabla 4.31.- Densidad real (d_t), densidad aparente (d_a), porosidad y área superficial BET (S_{BET}) de las cenizas volantes seleccionadas.

De los análisis de densidad real, densidad aparente, porosidad y superficie específica podemos decir que la influencia de estas propiedades en la reactividad de las cenizas volantes se basa en que a mayor superficie de contacto con los agentes de activación durante la síntesis, se obtendrá un mayor grado de solubilización de la matriz de la ceniza volante, que podría traducirse en un rendimiento más alto de síntesis.

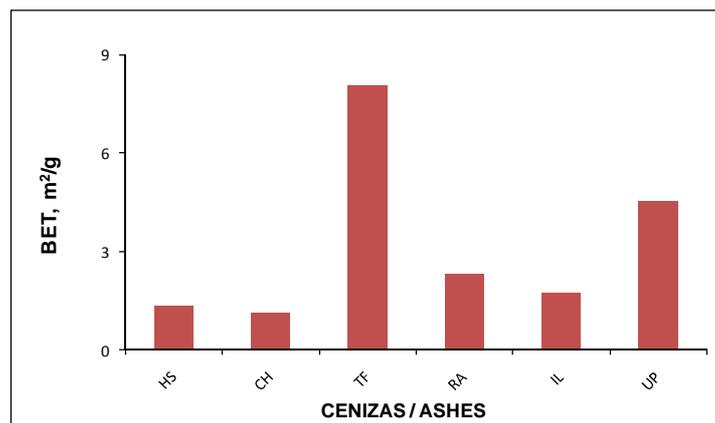


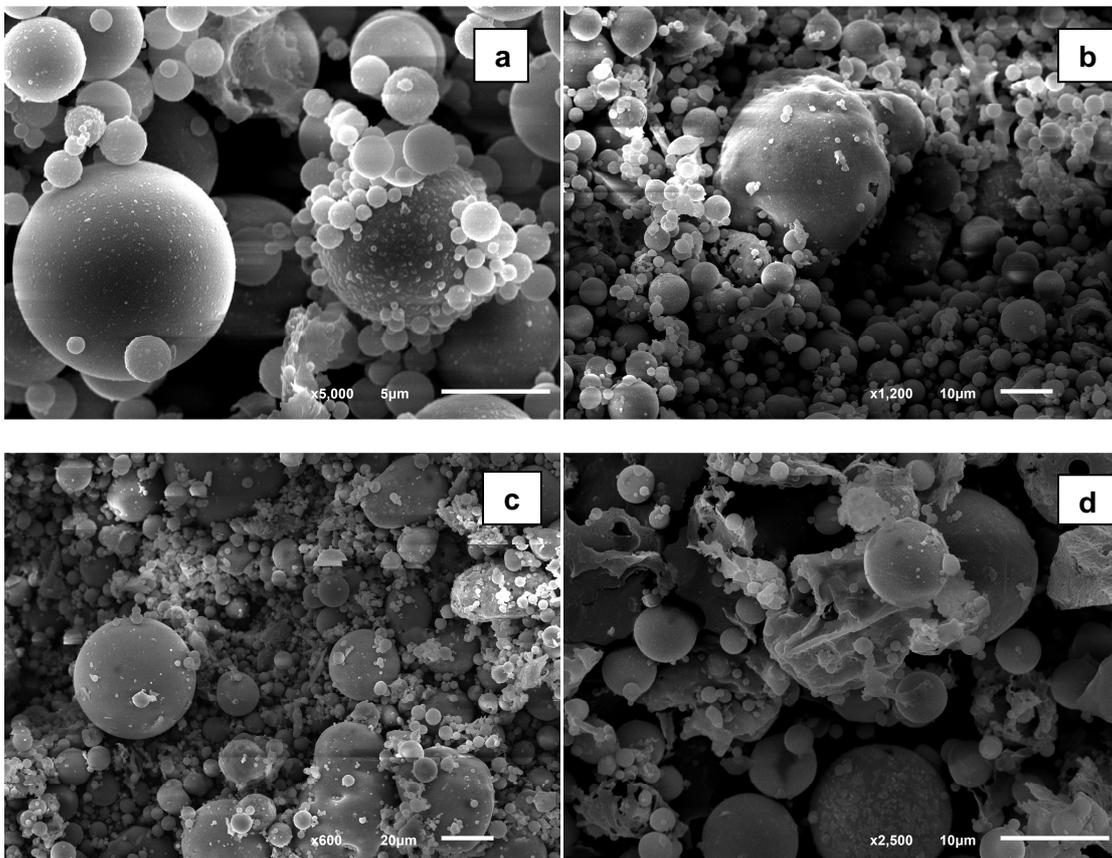
Gráfico 4.21.- Análisis de la Superficie Específica (BET), m^2/g de las cenizas volantes seleccionadas

➤ ANÁLISIS MORFOLÓGICO:

El estudio de la morfología de las partículas se llevó a cabo en la unidad de Servicios Científico-Técnicos de la Universidad de Oviedo, por medio del Microscopio Electrónico de Barrido JEOL, modelo JSM 6610LV, con una resolución en imagen de electrones secundarios, en modo "High-Vac" de hasta 3,5 nm. Aumentos desde 18 a 300.000 a una WD="48" mm. Digitalización de imagen 2.560 X 1.920 dotado de Microanalizador por energía dispersiva de rayos X Oxford Inca Energy 200: Provisto de detector de Si; Área de detección de 10 mm², resolución de 138 eV, con un rango elemental de detección que va desde el Be hasta el U.

De acuerdo con el análisis morfológico se pueden clasificar las cenizas estudiadas en los siguientes grupos:

- a) De aspecto típico [Imagen 4.13.a] con presencia mayoritaria de formas esféricas de diferente diámetro. Son ejemplo de este tipo de cenizas volantes las de EM_C.
- b) Cenizas volantes homogéneas con abundante presencia de partículas esféricas de tamaño fino [Imagen 4.13.b]: RA_C
- c) Cenizas volantes heterogéneas, con presencia de partículas de tamaños finos y grandes tanto esféricas como irregulares compuestas de vidrio aluminosilicatado con porosidad muy elevada. [Imagen 4.13.c]: CH_C
- d) Con alto contenido de formas irregulares principalmente de carbón inquemado [Imagen 4.13.d]: TF_C
- e) Cenizas volantes con presencia mayoritaria de partículas irregulares ricas en calcio [Imagen 4.13.e]: UP_C
- f) Cenizas volantes con partículas esféricas e irregulares de tamaño grueso [Imagen 4.13.e]: IL_C y HS_C



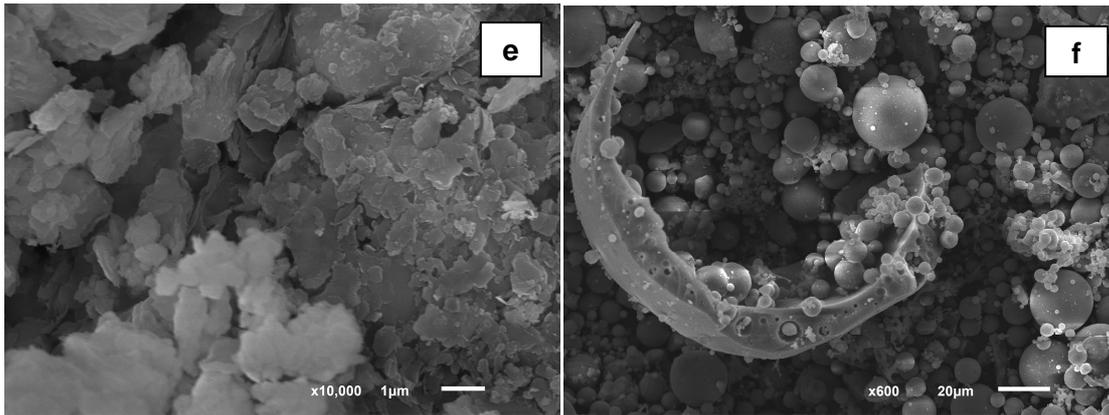


Imagen 4.13.- Micro-fotografías del microscopio electrónico de barrido: Diferentes tipos morfológicos presentes en las cenizas volantes: a. EM_C , b. RA_C , c. CH_C , d. TF_C , e. UP_C , f. IL_C y SH_C

Las cenizas volantes están formadas principalmente por un conjunto de microesferas; unas compactas [Imagen 4.14.a], otras huecas (cenoesferas) y otras rellenas de esferas más pequeñas (pleuroesferas Imagen 4.14.b), algunas veces se pueden presentar aglomerados de pequeñas esferas. Estas esferas están compuestas principalmente por aluminosilicatos amorfos aunque se puede ver en algunas de ellas la cristalización de la mullita. Las esferas también pueden estar constituidas en su totalidad por magnetita.

La microestructura de la mayor parte de las partículas esféricas aluminosilicatadas se caracteriza por una estructura de agregados aciculares, a veces radiales, de mullita formando un enrejado compacto cuyos huecos se encuentran ocupados por material vítreo alumino-silicatado de proporciones variables de Ca, Fe, Na y K. En la masa vítrea a veces pueden localizarse además concreciones de magnetita, sílice y feldespatos.

Por lo general, la capa superficial de las partículas esféricas presenta un claro enriquecimiento de elementos volátiles que condensan posteriormente a la combustión del carbón.

Este tipo de ensayos han sido los últimos realizados para la caracterización de las cenizas volantes.

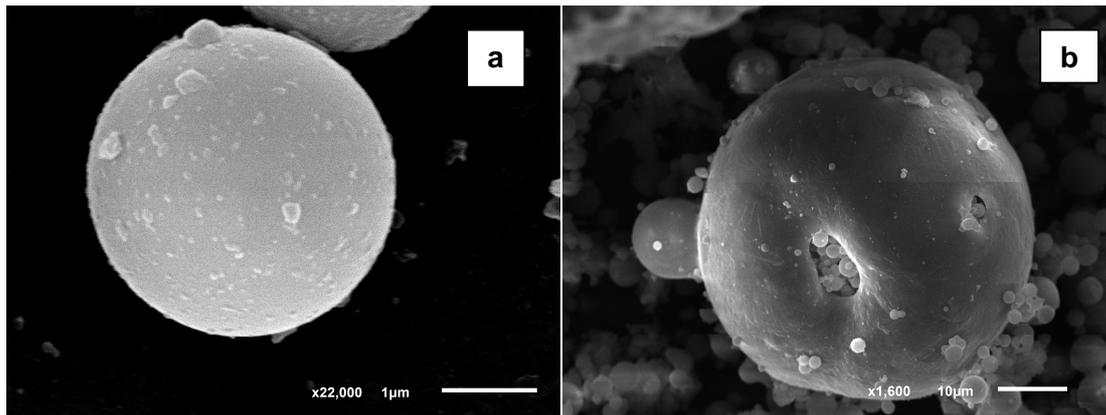


Imagen 4.14.- Micro-fotografías del microscopio electrónico de barrido: Diferentes tipos de partículas esféricas presentes en las cenizas volantes

5.- APLICACIÓN DE CENIZAS DE TÉRMICA EN USOS ALTERNATIVOS

Son muchas y diversas las aplicaciones de las cenizas volantes, fundamentalmente en el ámbito de la construcción. La exhaustiva caracterización de cenizas llevada a cabo por el alumno en esta investigación y que se recoge en este Trabajo Fin de Máster se ha realizado con el fin último de encontrar usos sostenibles medioambientalmente y que contribuyan a mejorar la sostenibilidad de proyectos mineros, industriales y de obra civil. Entre estos usos “sostenibles” se pueden proponer los siguientes:

5.1.- ELABORACIÓN DE FERTILIZANTES:

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 [Vadiillo et al., 1995] que antiguos vertederos de cenizas volantes pueden repoblarse, en un plazo de 15-20 años, con diferentes especies arbóreas. 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. Por tanto este uso es susceptible de ser analizado en el futuro y no debe descartarse



5.2.- GRAVA CON CENIZA Y CAL PARA CAPAS DE BASE Y SUBBASE:

Las cenizas silicoaluminosas se emplean en la fabricación de grava con ceniza y cal para capas de base. El procedimiento es el siguiente: los áridos machacados se mezclan en una central con un 8-12 % de ceniza, 2-3% de cal apagada y 5-7% de agua; la mezcla se extiende y se compacta por los métodos habituales, endureciendo lentamente hasta conseguir unas resistencias similares a la que presentan los firmes construidos con conglomerantes hidráulicos como el cemento.

Las mejores resistencias se obtienen con áridos de naturaleza caliza. A largo plazo (un año), se alcanzan resistencias a compresión muy elevadas, hasta 20 MPa. Sin embargo, durante el primer mes, las resistencias y rigidez se mantienen bajas. La superficie de la capa se debe sellar para evitar la pérdida rápida de humedad de la mezcla y para permitir, con una pequeña adición de árido fino de cubrición, el paso de vehículos. Las cenizas sulfocálcicas también se emplean en la fabricación de grava con cenizas para capas de base. El árido machacado se mezcla en central con un 5,5% de ceniza y 5,5 a 6,5% de agua se extiende y se compacta. Las resistencias a largo plazo están entre 15 y 18 MPa. Tienen el inconveniente de que pueden presentar fenómenos de expansiones e hinchamientos. Las bases realizadas con grava-ceniza-cal presentan notables ventajas; se resaltan:

- La gran facilidad de compactación a causa del efecto lubricante de los granos de ceniza.
- Un endurecimiento lento con bajas rigideces a corto plazo.
- Reducción del agrietamiento ocasionado por asientos diferenciales y retracciones térmicas, producidos fundamentalmente a corto plazo.
- Posibilidad de apertura al tráfico inmediatamente después de ser compactada.

En este caso, el uso de cenizas disminuye la necesidad de materias primas como áridos y otros recursos con lo que se alarga la vida útil de las correspondientes explotaciones.

5.3.- FILLER EN LAS MEZCLAS BITUMINOSAS:

En varios países de Europa, entre ellos España se ha utilizado las cenizas volantes como filler en las mezclas bituminosas. Las cantidades de cenizas utilizadas en esta aplicación han sido bastante pequeñas debido a la gran variedad de filleres existentes y a la cantidad de filleres naturales que se obtienen a partir de los áridos. El



filler de ceniza volante generalmente satisface la normativa existente, pero es necesario adaptar las dosificaciones de las mezclas a las propiedades físicas específicas de las cenizas. Al igual que el caso anterior se disminuiría la cantidad de recursos naturales necesarios.

5.4.- FABRICACIÓN DE PRODUCTOS CERÁMICOS:

Los ladrillos cara vista, que usualmente se fabrican a partir de una mezcla de arcillas plásticas y arena, que actúa como desgrasante, pueden ser fabricados usando cenizas volantes. Generalmente se sustituye parte de la arcilla plástica por las cenizas, aunque también existen estudios sobre la utilización de cenizas volantes como materia prima única en la elaboración de ladrillos, llegando a proporciones de cenizas volantes del 90%. Las principales ventajas que ofrece el uso de cenizas volantes en la fabricación de ladrillos son las siguientes:

- Requieren menos cantidad de agua de amasado,
- La velocidad de secado es mayor,
- La cocción es más rápida,
- La porosidad es menor
- Se produce un ahorro energético y de materias primas

Sin embargo hay que tener en cuenta que los ladrillos así obtenidos presentan menor resistencia (pudiéndose alcanzar resistencias a compresión de hasta 20 MPa cuando se reemplaza el 50% de la arcilla), mayor absorción, menor resistencia a las heladas y pueden dar origen a problemas de eflorescencias. La calidad de los ladrillos con cenizas volantes decae rápidamente al descender la temperatura de cocción, por lo que deberá ser controlada muy estrictamente para garantizar la calidad del producto. En la actualidad existen fábricas en diversos países que producen ladrillos con cenizas volantes a escala industrial, especialmente en Gran Bretaña, Canadá e Italia, mejorando así la sostenibilidad del proceso de fabricación por reducción del consumo de materias primas.

5.5.- TERRAPLENES Y OBRAS DE TIERRA:

La utilización de cenizas volantes para la construcción de terraplenes y otros rellenos compactados y controlados para carreteras y ferrocarriles se considera una buena solución técnica, aunque de escaso valor, pues se infrutilizan las cenizas. Hay experiencias de terraplenes realizados con cenizas silicoaluminosas que presentan algunas ventajas sobre los terraplenes convencionales tales como: poco peso, menor



compresibilidad con respecto a otros suelos (con lo que se reducen los asientos diferenciales), buena capacidad soporte y propiedades de autoendurecimiento de algunas cenizas.

Como material compactado, las cenizas tienen un peso unitario que es un 70%-80% más bajo que el de la mayoría de los suelos. Esto permite la utilización de este material con ventajas sobre otros materiales convencionales en rellenos ligeros, pudiéndose considerar que tiene un mejor comportamiento que los suelos naturales finos (siempre que se adopten las condiciones necesarias de puesta en obra). También se han empleado para rellenos en suelos compresibles. En este caso, pueden perder capacidad portante por un exceso de agua, siendo necesario un correcto ajuste de la humedad.

Como desventajas se debe señalar que no están indicadas en zonas inundables, dado que son hidrofílicas y con ascensos capilares notables por lo que es recomendable interponer una capa de material permeable si hay riesgo de elevación del nivel freático. Deben ser compactadas con neumáticos, siendo muy desaconsejable los rodillos vibrantes, por el riesgo de repentinas pérdidas de capacidad portante. Otro inconveniente que presenta este material es la variabilidad de sus características, que lo hacen muy difícil de considerar como material homogéneo. Normalmente, para una misma obra hay que contar con varias partidas de cenizas volantes cuyas características de compactación, en cuanto a humedad óptima y densidad seca, suelen ser notablemente diferentes. Cada ceniza deberá compactarse en estos casos con una humedad próxima al óptimo correspondiente.

Además, las superficies de este material compactado pueden erosionarse con el agua y con el viento. El viento causa problemas no sólo en las cenizas ya puestas en obra, sino también, durante los procesos de transporte, acopio, extendido y compactación. El tamaño de las partículas y la ausencia de cohesión real son las razones de la susceptibilidad a la erosión de este material.

Las cenizas son muy apropiadas para la realización de tierra armada, por su reducido peso específico, a la vez que su naturaleza cohesivo-friccional induce reducidas presiones laterales, especialmente en la parte superior del muro de contención. La potencial agresividad a los elementos de refuerzo puede ser neutralizada mediante el empleo de materiales no metálicos, debiéndose no obstante tener en cuenta los parámetros correspondientes (resistividad, pH y contenido en sales



solubles). Otras posibles aplicaciones para las cenizas volantes dentro del ámbito de las obras de tierra son:

- Los rellenos compactados de cenizas volantes pueden ser aprovechados como presas o diques para depósitos de otros materiales o incluso de las propias cenizas.
- Las cenizas puzolánicas pueden utilizarse en inyecciones junto con pequeñas cantidades de cemento.
- En presas y rellenos de hormigón compactado las cenizas se emplean junto con cemento como conglomerante.
- En la corrección de deslizamientos de ladera y terraplenes de acceso a puentes se pueden emplear cenizas debido a su menor compresibilidad con respecto a otros suelos de modo que se reducen los asentamientos diferenciales.

5.6.- EJEMPLOS DE OBRAS REALIZADAS:

De algunas de las aplicaciones propuestas, existen numerosos ejemplos de obras ya realizadas con cenizas. Otras son susceptibles de analizarse con más detalle.

Carreteras: Hay numerosos ejemplos de utilización de cenizas en la construcción de carreteras recogidos en la bibliografía internacional. En España hay experiencias utilizando las cenizas en rellenos y terraplenes, en estabilización de suelos y en distintas capas del firme, como por ejemplo en la Carretera Sevilla-Granada (1989) y en la N-I Madrid-La Coruña (1987).

Rellenos realizados en obras marinas: Rellenos para ganar terreno al mar como por ejemplo en la Bahía de Algeciras junto a la Central térmica de los Barrios. En Asturias también se han hecho rellenos marinos pero poco controlados geotécnicamente. En Dinamarca son destacables numerosas experiencias en rellenos ganados al mar con cenizas volantes.

Edificación: En las torres “Castor and Pollux”, situadas en Frankfurt, Alemania, se utilizó hormigón con cenizas volantes en diversos elementos de la estructura. Para conseguir una reducción del calor de hidratación en el hormigón de la cimentación se utilizó un hormigón con la siguiente dosificación: 180 kg/m³ de cemento y 120 kg/m³ de cenizas volantes. En la zona superior de la cimentación, el contenido de cenizas se redujo a 70 kg/m³ para conseguir un hormigón con mayor resistencia al desgaste. En los pilares se utilizó hormigón de alta resistencia (130 N/mm² a los 90 días), con un



contenido de 470 kg/m^3 de cemento, 120 kg/m^3 de cenizas volantes y 35 kg/m^3 de humo de sílice.

En España tenemos el caso de la Torre Picasso de Madrid de 171 m de altura, en la que se empleó hormigón bombeado con adición de cenizas volantes. En este caso, la dosificación de las cenizas fue variando en función de la altura. En Estados Unidos hay muchos edificios construidos con hormigón de alta resistencia que incorporan cenizas volantes; entre otros se pueden destacar: Water Tower Place (Chicago), construido en 1975 que tiene 262 m de altura. Para los pilares se utilizó HAR (60 MPa) empleándose una mezcla con 560 kg/m^3 de material cementoso y un 10% de ceniza.

Puentes: Para la construcción del “Great Belt East Bridge” en Dinamarca, se utilizó un hormigón de alta resistencia en el que se empleó una mezcla de cemento, cenizas volantes (47 kg/m^3) y humo de sílice.

Obras realizadas con hormigón con alto contenido en cenizas: Una de las primeras aplicaciones estructurales de este tipo de hormigón, fue la construcción de un tanque de petróleo en la central de Didcot (Inglaterra), en el año 1982, con una base circular de hormigón fuertemente armado y un muro perimetral de 4-5 m de altura. En España no se ha llevado a cabo ninguna aplicación. Sin embargo, es habitual la utilización en estructuras de hormigón armado de cementos que incorporan una cantidad limitada de cenizas (cementos tipo II-V y II-M).

Obras realizadas con hormigón con cenizas como árido: En la Central Térmica de Dunkerque (Francia), se sustituyó la escoria por una mezcla de cenizas volantes y escoria molida de horno alto, resultando hormigones de la siguiente composición: 350 kg/m^3 de cemento portland o puzolánico, 75 kg/cm^3 de cenizas volantes secas, 550 kg/cm^3 de arena de escoria básica de horno alto y 1.200 kg/cm^3 de áridos de 10-30 mm, con unas resistencias superiores a las de un hormigón con arena natural. También se han utilizado en las torres de refrigeración de la Central Térmica de Ansereuilles.

Confinamiento de residuos: Almacenamiento de residuos de baja y media radioactividad utilizando cemento Pórtland como material confinador en El Cabril (Córdoba).



Restauración y rehabilitación: Un caso de aplicación de morteros con ceniza volante en obras en España son la obras de conservación y rehabilitación del Jardín “El Capricho” (s. XVIII) en la Alameda de Osuna (Madrid).

Presas: En España existe una gran experiencia en la construcción de presas en las que se han empleado cenizas volantes, destacándose en todos los casos el buen comportamiento del material. Cabe destacar la presa de Riaño, en la que se empleó un 39% de cenizas.

6.- CONCLUSIONES Y POSIBLES LÍNEAS DE FUTURO

El presente proyecto fin de máster se ha centrado en la caracterización de material de interés industrial a partir de cenizas volantes de centrales térmicas de carbón del norte de España para su aplicación en usos alternativos.

Para la realización de este estudio se seleccionaron y muestrearon 8 cenizas volantes de otras tantas centrales térmicas, con el fin de abarcar una gran variedad de tipos de cenizas volantes y así conocer la influencia que pueden tener las características inherentes de cada ceniza volante sobre los usos a los que se apliquen.

Caracterización física

- De acuerdo con los ensayos de Pérdidas de Calcinación (LOI) y Humedad se concluye que todas las cenizas presentan valores inferiores al 1%, ya que se recogieron directamente del precipitador electrostático. La ceniza volante TF_C presenta un alto contenido en inquemados con un porcentaje superior al 22%. Posiblemente debido a las deficiencias en los sistemas de combustión en la central termoeléctrica o debido al proceso de combustión utilizado. Las cenizas volantes restantes presentan valores comprendidos entre 2-8%. El contenido de carbón inquemado se debe considerar como una impureza poco reactiva.
- El rango de valores de la densidad real oscila entre 2,2-2,6 g cm⁻³ mientras que la densidad aparente de las cenizas volantes ensayadas varía entre 0,6-1,0 g cm⁻³, son márgenes bastante estrechos con un valor medio de 2,48 g cm⁻³ y 0,8 g cm⁻³ para la aparente



- Las cenizas estudiadas pueden considerarse como arenas de granulometrías continuas y con curvas similares, pudiendo considerarse como materiales bien graduados. Según las distintas clasificaciones realizadas, las cenizas analizadas se clasifican en arenas de calidad, bien graduadas con pocos finos y que presentan poca o nula plasticidad. Las características de las cenizas como suelo seleccionado permiten su utilización tanto en cimiento y núcleo, como en coronación de la explanación para su uso en obra civil, lo cual permitirá su empleo casi inmediato en caso de existir demanda
- La microestructura de la mayor parte de las partículas esféricas aluminosilicatadas se caracteriza por una estructura de agregados aciculares, a veces radiales de mullita, formando un enrejado compacto cuyos huecos se encuentran ocupados por material vítreo aluminosilicatado de proporciones variables de Ca, Fe, Na y K. En la masa vítrea a veces pueden localizarse además concreciones de magnetita, sílice y feldespatos.
- El valor de la superficie específica BET promedio de las cenizas volantes es de $3,17 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Este valor es afectado principalmente por la porosidad de la muestra, cuyo rango de valores es alto, comprendido entre 58-75%, y la morfología de las partículas. Solamente la ceniza volante de TF_C presentó una elevada superficie específica BET ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$). Por lo que será la más idónea de cara a proponer un uso como “adsorbente” de sustancias.
- Todas las cenizas volantes presentan valores de pH básicos (9,04-11,78), es decir, van a tener tendencia a asociarse con metales y a no formar óxidos. Esta propiedad permitirá mezclarlas con sustancias con contenido en metales y/o metaloides.

Caracterización química

- El estudio de caracterización química de las cenizas volantes es de gran importancia debido a que la concentración de elementos mayoritarios tiene influencia directa en el potencial de aplicación de las mismas. Además, el estudio de los elementos traza indica el posible impacto ambiental que podría causar la utilización de las cenizas. Los resultados muestran diferentes grupos de cenizas volantes dependiendo de su composición y propiedades. Éstas pueden clasificarse de acuerdo a la norma ASTM C618 en dos grupos:



- Las de carácter cementante catalogadas como de clase C
- Las de naturaleza puzolánica como de clase F

De acuerdo a esta clasificación la mayor parte de las cenizas volantes en estudio se pueden catalogar dentro de las de tipo F, con excepción de UP_C que no pueden catalogarse dentro de la norma ASTM C618, debido a que el sistema de combustión utilizado en esta central es de lecho fluidizado, y las cenizas presentan un bajo contenido en aluminosilicatos.

- El contenido de nitrógeno presente en las cenizas volantes es bajo ($<0.25\%$), por lo que no se ha tenido en cuenta en los cálculos estequiométricos. El contenido de carbono es bastante alto en las cenizas volantes de TF_C 21,26%; valores entre 5,39 al 7,82% de C, están presentes en las cenizas de HS_C , RA_C y CH_C . Las demás cenizas volantes IL_C y UP_C presentan valores inferiores a 2,5%.

Consideraciones medioambientales

- Atendiendo a los valores límite para los residuos admisibles en vertederos para residuos inertes presentes en el Real Decreto 1481/2001, de 27 de diciembre, por el que se regula la eliminación de residuos mediante depósito en vertedero, se concluye que las cenizas entran dentro de la clasificación como residuo inerte en el relleno de vertederos desde el punto de vista elemental. En ambos casos están considerados como residuos no peligrosos.

Los valores límite de lixiviación siguientes se aplican a residuos admisibles en vertederos para residuos inertes, calculados en términos de liberación total para las proporciones entre líquido y sólido (L/S) de 10 l/kg. Con carácter general, los valores límite de referencia serán los de la columna L/S = 10 l/kg, calculados mediante el método de ensayo UNE-EN 12457/Parte 4 (L/S=10l/kg, tamaño de las partículas < 10 mm). La tabla muestra los valores máximos obtenidos en las cenizas volantes y su competencia con los límites de la norma.

Se observa que para todos los elementos los valores máximos obtenidos en el lixiviado de las cenizas, es muy inferior al límite de los valores admisibles para vertederos de residuos no inertes. Por tanto se puede establecer que las cenizas ensayadas sean inertes.

COMPONENTE	L/S = 10 l/kg (mg/kg de materia seca)	VALORES MÁXIMOS en las cenizas volantes
As	0,5	0,007
Ba	20	0,09
Cd	0,04	0,00004
Cr total	0,5	0,09
Cu	2	0,04
Hg	0,01	0,0001
Mo	0,5	0,001
Ni	0,4	0,005
Pb	0,5	0,002
Sb	0,06	0,0006
Se	0,1	0,0009
Zn	4	0,008

Imagen 6.1.- Los valores límite de lixiviación aplicados a residuos admisibles en vertederos para residuos inertes

Por todo lo expuesto en el presente trabajo, el campo de las cenizas y la investigación en curso aun tiene aspectos clave a desarrollar, se proponen algunas líneas de futuro:

- Profundizar en algunos usos alternativos y sostenibles de las cenizas, sobre todo en su uso potencial como elemento que ayuda a diseñar obras civiles y/o vertederos menos contaminados o para mejorar la dilución en presencia de metales.
- Analizar algunas propiedades que permitan determinar la capacidad de absorción de las cenizas (con más ensayos de Porosidad y BET) y la capacidad de oxidación o formación de sulfatos (potencial redox, ensayos de contenido en aniones, etc).
- Realizar ensayos a escala de los propuestos de usos futuros, antes de dar como buenos estos usos.



7.- REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

NORMATIVA TÉCNICA

- American Association of State Highway and Transportation Officials (AASHTO), "Guide for design of pavement structures, Washington, D.C., 1993.
- ASTM C618-92A "Standard Specification for Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use as Mineral Admixture in Portland Cement Concrete".
- Manual of Contract Documents for Highway Works, Vol. 1, Specification for Highway Works; Series 0600 "Earthworks", Amendment 2006; Series 0800 "Road Pavements-Unbound, Cement and Other Hydraulically Bound Mixtures" Amendment, 2005; Series 1000 "Road Pavements-Concrete Materials", Amendment 2006.
- Ministerio de Fomento, orden FOM/891/2004, de 1 de marzo, en Pliego de Prescripciones Técnicas Generales para Obras de Carreteras y Puentes
- RC-08. "Instrucción para la Recepción de Cementos".
- SETRA, «Réalizations des remblais et des couches de forme embaisenterrassements routiers-Guide technique», 01/09/1992, «Terrassements: remblais et couches de forme», Fiche et note d'information, 01/01/2002. "Assises de chaussées en graves non traitées et matériaux traités aux liants hydrauliques et pouzzolaniques-Guide d'application des normes pour le réseau routier national", 01/12/1998.
- UNE-EN 197-1. "Cemento. Parte 1: Composición, especificaciones y criterios de conformidad de los cementos comunes". Diciembre, 2000.
- UNE-EN 450-1/2006. "Cenizas volantes para hormigón. Definiciones, especificaciones y criterios de conformidad".
- UNE-EN 998-2:2004 "Morteros de albañilería. Definiciones y especificaciones". 1994.
- UNE 83414/1990 EX: "Adiciones al hormigón. Cenizas volantes. Recomendaciones generales para la adición de cenizas volantes a los hormigones fabricados con cemento tipo I".
- UNE 83420/1991 EX: "Adiciones al hormigón. Cenizas volantes. Especificaciones de las cenizas volantes con un contenido en cal superior al 10%".
- UNE-EN 197-1. "Cemento. Parte 1: Composición, especificaciones y criterios de conformidad de los cementos comunes". Diciembre, 2000.
- UNE-EN 1936. "Métodos de ensayo para piedra natural: Determinación de la densidad y aparente y de la porosidad abierta y total". Marzo, 2007.



- UNE 103 101. “Análisis granulométrico de suelos por tamizado”. Julio, 1995.
- UNE 83-433-86. “Adiciones al hormigón: Cenizas volantes, determinación de la pérdida por calcinación”. Diciembre, 1986.
- UNE 83-432-86. “Adiciones al hormigón: Cenizas volantes, Determinación de sulfatos expresado en SO₃ por método gravimétrico”. Diciembre, 1986.
- UNE 83-431-92. “Adiciones al hormigón: Cenizas volantes, determinación de la humedad”.

REFERENCIAS

- ALONSO M.C.; DE LUXAN M.P. “Aplicaciones de las cenizas volantes en el campo de la construcción. Una experiencia española”. Monografía del Instituto Eduardo Torroja de la Construcción y el Cemento. 1995
- ALONSO RAMIREZ, J.L. “Orígenes, tipos y caracterización de las cenizas volantes”. Laboratorio Central de Estructuras y Materiales del CEDEX (MOPU), Cuaderno de Investigación C27. 1990.
- BEDEC. Banco de precios BEDEC PR/PCT. CONSTRUMÁTICA: Arquitectura, Ingeniería y Construcción. <http://www.construmatica.com>
- CEDEX. “Catálogo de residuos utilizables en la construcción”. Ministerio de fomento, ministerio de medioambiente, medio rural y marino. Centro de estudios y experimentación de obras públicas. Diciembre, 2007.
- COLMENAREJO A. “Aplicación de las cenizas volantes en la construcción de carreteras”. Jornada Técnica sobre el empleo de cenizas volantes en la construcción de carreteras y caminos rurales. Madrid, 1988.
- DE LUXÁN, M.P.; SÁNCHEZ DE ROJAS, M.I.; SORIA, F. “Características de las cenizas volantes españolas”. Materiales de Construcción, Vol.38, nº209, p.25-38. 1988.
- ECOBA (European Association for use of the By-products of Coal-Fired Power Stations) <http://www.ecoba.com>
- EHE. “Instrucción de Hormigón Estructural”.
- OFICEMEN. “Memoria Anual del Sector Cementero Español”.
- PARDO DE SANTAYANA CARRILLO, F. “Comportamiento geotécnico de cenizas volantes en rellenos compactados y su evolución a lo largo del tiempo. Laboratorio de Geotecnia del CEDEX. Monografía 247. 1993.



- QUEREDA J. “Metodología seguida para la aplicación de las cenizas volantes en la construcción de carreteras” Jornada Técnica sobre el empleo de cenizas volantes en la construcción de carreteras y caminos rurales. Madrid, 1988.
- RC-08. “Instrucción para la Recepción de Cementos”.
- TESIS: MORENO PALMEROLA, N. “Valorización de cenizas volates para la síntesis de zeolitas mediante extracción de sílice y conversión directa. Aplicaciones ambientales. 2002.
- TESIS: UMAÑA PEÑA, J.C.; Síntesis de zeolitas a partir de cenizas volantes de centrales termoeléctricas de carbón. 2002.
- UNESA (Asociación Española de la Industria Eléctrica). <http://www.unesa.es>
- V.V.A.A. “Las cenizas volantes y sus aplicaciones”, Asociación de Investigación Eléctrica (ASINEL), 394p. 1970.