

2. CARACTERIZACIÓN DE LAS CENIZAS VOLANTES

En la presente tesis se han seleccionado y estudiado 23 cenizas volantes europeas con la finalidad de:

- ❑ 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 extracción de sílice o la conversión directa, basada en parámetros químicos, físicos y mineralógicos.
- ❑ Seleccionar algunas cenizas volantes para el estudio en detalle de la optimización de la extracción y la conversión directa.

Para ello, en este capítulo se describe primeramente, las características de las centrales térmicas que producen las cenizas volantes seleccionadas. Seguidamente, se estudia la composición química, mineralógica y las características físicas. Además, como se ha visto en la introducción, todos los procesos de la conversión de cenizas volantes a zeolitas presentan el inconveniente de contener restos de cenizas no convertidas. Desde el punto de vista ambiental, las impurezas más relevantes de las cenizas volantes son los metales pesados que contienen, por ello, se han realizado pruebas de lixiviación de todas las cenizas volantes seleccionadas para poder predecir la movilidad de estos elementos. Finalmente, se han integrado muchos de los resultados de caracterización para determinar la composición de la matriz vítrea y estudiar la evolución térmica de ésta y entender así, los procesos de extracción de sílice, la síntesis de zeolitas, e identificar los principales parámetros que controlan la eficiencia de dichos procesos.

2.1. METODOLOGÍA

2.1.1. Cenizas volantes seleccionadas

Para la presente tesis se han seleccionado cenizas volantes de diferentes centrales termoeléctricas, 11 españolas, 8 holandesas, 3 italianas y 1 griega. Los detalles sobre la procedencia de estas cenizas se describen en la Tabla 2.1. Diversos grupos de investigación pertenecientes a KEMA, TUD (Technische Universiteit Delft), Contento Trade y CSIC (Consejo Superior de Investigaciones Científicas) gestionaron el muestreo y suministro de todas estas muestras para el presente estudio, con la finalidad de cubrir una amplia variedad de tipos de cenizas volantes generadas actualmente en la Unión Europea. Todas las muestras de cenizas volantes proceden de la combustión de carbón pulverizado y se tomaron en los precipitadores electrostáticos, con excepción de la ceniza volante de As Pontes, la cuál, es una mezcla de ceniza y escoria.

Tabla 2.1. Características de las centrales térmicas que producen las cenizas seleccionadas para la presente tesis, indicando el nombre, la potencia, la compañía a la que pertenece y la localización.

	Potencia (MW)	Compañía	Localización
ACID	600	EPZ	Holanda
ALKALINE	450	EP2	Holanda
AMER-8	600	Amer Centrale	Holanda
AMER-9	600	Amer Centrale	Holanda
AS PONTES	1400	ENDESA	NW España
BARRIOS	550	ENDESA	S España
CCB	600	Centrale Borssele	Holanda
COMPOSTILLA	1312	ENDESA	N España
ESCUCHA	160	ENDESA	NE España
ESPIEL	938	ENDESA	S España
FUSINA	980	ENEL S.p.A.	Italia
HEMWEG-8	600	C. Amsterdam	Holanda
LIGNITE	----	Amyntaion - LKPA	N Grecia
MEIRAMA	550	Unión FENOSA	N España
MONFALCONE	336	ENEL S.p.A.	Italia
NARCEA	569	Unión FENOSA	N España
NEUTRAL	600	EPZ	Holanda
NIJMEGEN	600	Centrale Gelderly	Holanda
PUERTOLLANO	220	ENDESA	España Central
ROBLA	625	Unión FENOSA	N España
SARDEGNA	----	ENEL S.p.A.	Italia
SOTO RIBERA	672	IBERDROLA	N España
TERUEL	1050	ENDESA	NE España

2.1.2. 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 estudio fue ideado por Querol et al. (1995b) para el análisis de elementos trazas en carbones y residuos de combustión y comprende las etapas siguientes (Figura 2.1.):

1) *Disolución de elementos volátiles en sistema cerrado*: En una bomba de teflón (PFA) de 60 mL se pesan 0.1 g de muestra y se añaden 2.5 mL de ácido nítrico concentrado (MERCK supra-puro), y se calienta a 90 °C durante 8 horas. Tras dejar enfriar la bomba, se añade agua (MilliQ, 18.2 MW/CM), 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).

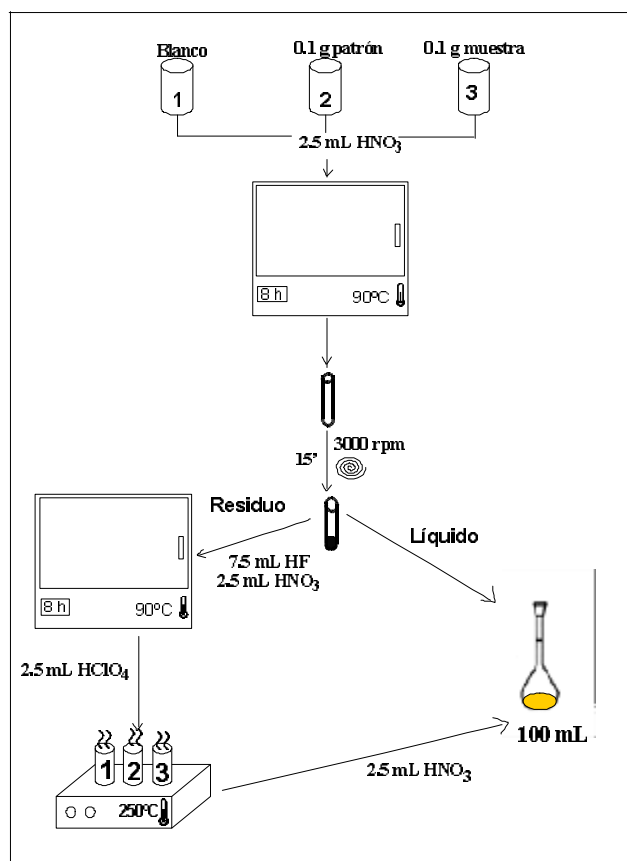


Figura 2.1. Método de digestión de las cenizas volantes.

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 HNO_3 final es de 5% . Un blanco y un material de referencia (ceniza volante NBS1633a) se someten al mismo proceso para asegurar la calidad de los resultados analíticos.

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

- Espectrometría de emisión atómica con fuente de plasma acoplada inductivamente (ICP-AES). Esta técnica permite analizar un gran número de elementos de interés con unos límites de detección entre 0.5 y 5 mg/L según el elemento. Esta técnica analítica se caracteriza porque tiene una respuesta lineal y cubre fácilmente un rango de concentraciones de 4 a 5 órdenes de magnitud. Además permite analizar un número elevado de elementos simultáneamente, utilizando solamente 2 mL de muestra. La muestra se inyecta mediante una bomba peristáltica a un nebulizador, creando un aerosol y aproximadamente el 3% del aerosol inferior a 10 μm es transportado por un flujo de argón hacia una antorcha. Allí, los elementos se ionizan, y al volver al estado fundamental, emiten una radiación característica, normalmente en el espectro UV-VIS. La luz emitida pasa por una malla de difracción que separa las diferentes longitudes de onda que llegan al fotomultiplicador que las convierte en la corriente eléctrica y se revelan en el detector.

Las muestras se analizaron, en el *Servei Científic-Tècnic* de la Universitat de Barcelona, mediante un espectrómetro modelo TERMO JARRELL ASH con un muestreador automático TJA-3000.

Los elementos determinados con esta técnica han sido:

- Elementos mayoritarios: Ca, Al, P, S, Fe, Mg, K, Na, Mn y Ti
- Elementos traza: Ag, As, Ba, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Sr, V, Zn.

En la recta de calibración se han utilizado patrones de referencia de la Innovative Solutions in Analytical Science and Technology.

- Espectrometría de masas con fuente de plasma acoplada inductivamente (ICP-MS). Tal como para el ICP-AES, 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 ó 7 órdenes de magnitud. Al igual que en el ICP-AES 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 estudio.

Los análisis se realizaron en los laboratorios del *Institut de Ciències de la Terra “Jaume Almera”* del CSIC, mediante un ICP-MS modelo VG PLASMAQUAD PQ2.

Los elementos analizados en este estudio por ICP-MS han sido: As, B, Be, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Ga, Ge, Hf, Li, Mo, Ni, Pb, Rb, Sb, Se, Sn, Sr, U, V, Th y tierras raras.

La exactitud de todos estos análisis se verificaron contrastando los resultados con el material de referencia (NBS-1633a). 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 Fluorescencia de Rayos-X (FRX). La FRX se basa en bombardear la muestra con Rayos X (primarios), éstos excitan los átomos, que al volver a su estado inicial, emiten Rayos X (radiación secundaria) de longitudes de onda determinadas. La FRX se emplea normalmente, cuando se quiere conocer con rapidez la composición elemental de una sustancia. Mediante esta técnica es posible determinar los elementos desde el flúor hasta el uranio, en muestras sólidas, en polvos y en líquidos. Asimismo, mediante la utilización de los patrones adecuados es posible realizar el análisis cuantitativo de los elementos presentes. Los análisis de FRX se realizaron en los laboratorios del *Institut de Ciències de la Terra “Jaume Almera”* del CSIC, mediante un Espectrómetro de Fluorescencia de Rayos-X METOREX XMET 920E.

Las concentraciones de mercurio fueron determinadas mediante un analizador de Hg AMA 254. Este equipo es un espectrómetro de absorción atómica diseñado para la determinación de Hg en muestras sólidas y líquidas sin necesidad de tratamientos previos. La técnica que utiliza este instrumento para determinar la concentración de Hg se basa en la amalgama del Hg con oro, y permite obtener una excelente sensibilidad, independientemente de la matriz. Los análisis de Hg fueron llevados a cabo en los laboratorios del *Institut de Ciències de la Terra “Jaume Almera”* del CSIC.

Los contenidos de C y N fueron analizados, en el *Servei Científic-Tècnic* de la Universitat de Barcelona, mediante el Analizador Elemental de combustión C.E. Instruments modelo 2100. 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 capsulita de estaño.

2.1.3. Caracterización mineralógica

La identificación y cuantificación del contenido en fases cristalinas y amorfas en las cenizas volantes se ha llevado a cabo mediante Difracción de Rayos-X (DRX). Este método se basa en una interacción entre los Rayos-X y la materia cristalina que produce la difracción. Así pues, cuando la radiación incide sobre una estructura cristalina se produce la difracción del haz cuando se cumple la ley de Bragg ($n\lambda = 2d \sin \theta$), y manteniendo la λ de la radiación incidente y n constantes se pueden determinar variaciones en el espacio entre planos reticulares, o bien en el ángulo de difracción. Las muestras previamente se trituran muy finas y se montan sobre un soporte adecuado. La muestra es irradiada con Rayos X de una determinada longitud de onda y la muestra y el detector girarán simultáneamente cambiando el ángulo, así, a medida que los diferentes planos se ajustan a la ley de Bragg se produce la difracción. Los análisis fueron realizados en el *Institut de Ciències de la Terra "Jaume Almera"* del CSIC, mediante un difractómetro SIEMENS D501, con un monocromador de grafito, radiación de Cu K α y detector de NaI(Tl).

Por último, los análisis cuantitativos de DRX se llevaron a cabo mediante el método de referencia de intensidad (RIM), utilizando CaF₂ como estándar interno en mezclas con cenizas volantes. (Chung 1974 a y b, Klug y Alexander 1974). El contenido en vidrio se ha determinado por diferencia, una vez determinados los contenidos en las diversas fases cristalinas para cada ceniza.

2.1.4. Caracterización física

La caracterización física de las cenizas volantes engloba análisis de humedad, pérdida por calcinación (LOI, "loss on ignition"), densidad, porosidad, determinaciones de la 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 y síntesis de zeolitas. A continuación se muestran las técnicas analíticas empleadas para cada determinación:

- La humedad y la pérdida por calcinación se determinaron a 105 y 1050 °C, siguiendo la norma ASTM C618-92a, en el *Institut de Ciències de la Terra "Jaume Almera"* del CSIC.

- La distribución del tamaño de grano de las cenizas volantes fue analizada por un espectrómetro láser mediante un equipo Malvern MASTERSIZER/E[®], que determina el tamaño de partículas en suspensión entre un rango de 0.1 a >600 μm. Para lograr la suspensión de las partículas, las muestras se introducen previamente en un baño de ultrasonido de etanol, y no en agua para evitar la disolución de sales presentes en las cenizas volantes. Estos análisis, se realizaron en el *Institut de Ciències de la Terra “Jaume Almera”* del CSIC
- Los valores de densidad real (d_i) de las cenizas volantes se determinaron mediante un picnómetro de helio (MICROMERITICS 1330), del *Servei Científic-Tècnic* de la Universitat de Barcelona, mientras que los de densidad aparente (d_a) mediante la metodología de la norma NLT-176/74, basada en la sedimentación de materiales pulvulentos en tolueno, en el *Institut de Ciències de la Terra “Jaume Almera”* del CSIC.
- La porosidad (P) se calculo a partir de las medidas de densidad real (d_i) y densidad aparente (d_a) (Ramírez de Diego, 1991), según la ecuación siguiente:

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

- El área superficial equivalente (BET) se midió en el *Servei Científic-Tècnic* de la Universitat de Barcelona, mediante un instrumento volumétrico multi-puntos (MICROMERITICS modelo ASAP 2000), que adsorbe y desorbe nitrógeno sobre las muestras previamente secadas y desgasificadas 150 °C durante 12h bajo un vacío de 0.1mm de Hg.
- La morfología de las diferentes muestras se conoció gracias al estudio de microscopía electrónica, realizada en el SEM-Jeol, del *Servei Científic-Tècnic* de la Universitat de Barcelona.

2.1.5. Composición de la matriz vítrea

La composición de la matriz vítrea y la distribución del SiO₂ en las diferentes fases de las cenizas volantes estudiadas, se dedujo a partir del balance de masas de la combinación de los resultados de la caracterización química y los análisis cuantitativos de Difracción de Rayos-X.

Resultados preliminares de este trabajo (ver capítulo dedicado a la extracción de sílice) indicaron que el exceso de sílice en la fase vítrea era uno de los principales parámetros a controlar para la potencial extracción de sílice de las cenizas volantes. Además de la aplicación del balance de masas anteriormente expuesto, para detectar un potencial exceso de sílice en la matriz vítrea, se han estudiado las fases que cristalizan a partir del vidrio,

tras someter las cenizas volantes a un tratamiento térmico a 1100 °C. Así, si una fase vítrea aluminosilíceica presenta un exceso de SiO₂, el tratamiento a 1100 °C da lugar a procesos de devitrificación, cristalizando fases de tridimita/cristobalita. Mientras que, si la sílice se encuentra en equilibrio con alúmina u óxidos de calcio o hierro, da lugar a la cristalización de mullita, anortita o hercinita, respectivamente (Querol et al., 1994). Partiendo de estas consideraciones, se han probado pre-tratamientos a 200, 550, 750 y 1100 °C con el propósito de determinar la temperatura mínima necesaria para que den lugar los procesos de devitrificación de la matriz vítrea y poder aumentar así, la producción de sílice extraída.

2.1.6. Ensayos de lixiviación

Se realizaron ensayos de lixiviación con el fin de predecir el comportamiento de los metales pesados durante los procesos de extracción. Dichas pruebas se llevaron a cabo siguiendo la norma DIN 38414-S4. Este ensayo de lixiviación consiste en mezclar 100 g de muestra en 1 L de agua desionizada MilliQ y con agitación mecánica durante 24h. Las concentraciones lixiviables de las cenizas volantes fueron analizadas por ICP-AES y ICP-MS, y además se determinó el pH y la conductividad de los lixiviados resultantes.

2.2. RESULTADOS

2.2.1. Caracterización química

La Tabla 2.2 muestra la composición química de las cenizas volantes estudiadas expresada en óxidos mayoritarios. Atendiendo a su composición se han clasificado los siguientes grupos de cenizas volantes:

- Las cenizas volantes de Soto de Ribera, Acid, Espiel, Montfalcone, Puertollano y CCB presentan altos contenidos en alúmina y sílice (SiO₂ + Al₂O₃, del 80 al 87 %) y bajos niveles de impurezas mayoritarias tales como, Fe₂O₃, CaO y SO₃. Consecuentemente, estas muestras pueden clasificarse como cenizas volantes tipo silicoaluminosas (Figura 2.2).
- Las cenizas volantes de Robla y Meirama muestran concentraciones relativamente bajas de SiO₂ + Al₂O₃, cercanas al 67 %. En el caso de la ceniza de Meirama, ello es debido al bajo contenido en alúmina, pero presenta una elevada concentración de sílice. El menor contenido en SiO₂ + Al₂O₃ se determinó en Lignite con tan solo el 46 %, debido al alto contenido en CaO y MgO, 27 y 4 % respectivamente. Esta ceniza presenta un contenido tan alto en CaO y bajo en SiO₂ + Al₂O₃ debido a que se obtiene

de la combustión de lignitos miocenos con elevados contenidos en carbonato cálcico y bajos contenidos en arcillas.

- El resto de cenizas exhiben concentraciones diversas de impurezas, sin embargo, los contenidos en sílice y alúmina son intermedios y muy similares ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ entre 70-79 %). Por ello, éstas se han agrupado dentro del grupo de las cenizas volantes ferro-calco-silíceas (Figura 2.2).
- Las muestras de Escucha, As Pontes, Teruel y Robla se caracterizan por presentar unas concentraciones relativamente elevadas de hierro, mientras que las de Meirama, Sardegna, Robla y Barrios tienen altos contenidos de calcio. En estas últimas además, los niveles de magnesio o manganeso también son más elevados que en el resto de cenizas debido al similar radio atómico.
- Las cenizas de Soto de Ribera, Espiel, Compostilla y Narcea se caracterizan por tener concentraciones elevadas de K_2O (4 %).

A priori, los parámetros que pueden ser relevantes para la extracción de sílice y la síntesis de zeolitas son: el contenido de SiO_2 y la relación entre $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Así pues, las cenizas volantes que presentan mayores concentraciones de sílice son: Puertollano, CCB, Espiel, Amer-9, Neutral, Acid, Compostilla, Montfalcone, Hemweg y Narcea, entre el 51 y el 60 %. Concentraciones intermedias se determinaron en las muestras de Teruel, Escucha, Meirama, Soto de Ribera, Fusina y Alkaline, entre el 47 hasta el 49%, mientras que las más bajas (35 - 45 %) se determinaron para las de Amer-8, Nijmegen, Sardegna, Robla, Barrios y As Pontes, y concretamente en la ceniza volante de Lignite con tan solo un 29% de SiO_2 . El rango, de la relación entre $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de todas las cenizas volantes estudiadas, varía 1.2-2.9. A priori a mayor relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ mayor posibilidad de extracción de sílice. Estos valores nos permiten clasificar las cenizas volantes en tres grupos:

- Meirama, Narcea, Puertollano y CCB con valores de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ entre 2.1 y 2.8,.
- La ceniza de Barrios, que presenta el mínimo con 1.2.
- El resto de cenizas volantes muestran valores intermedios entre 1.4 y 2.0.

Estas variaciones entre los ratios $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ se deben a las diferencias de composición en el carbón que queman las diferentes centrales térmicas.

La Tabla 2.2 también muestra el contenido en nitrógeno y carbono de las cenizas. Todas ellas presentan contenidos muy bajos en N, entre 0.14 (para la muestra de Fusina) y 0.02% (para las cenizas volantes de Puertollano y Teruel). Respecto al contenido en C, podemos diferenciar los siguientes grupos:

- Niveles altos de C en las muestras de: Fusina, Amer-8, Sardegna y Nijmegen, con un rango entre el 6.2 y el 7.6 %.

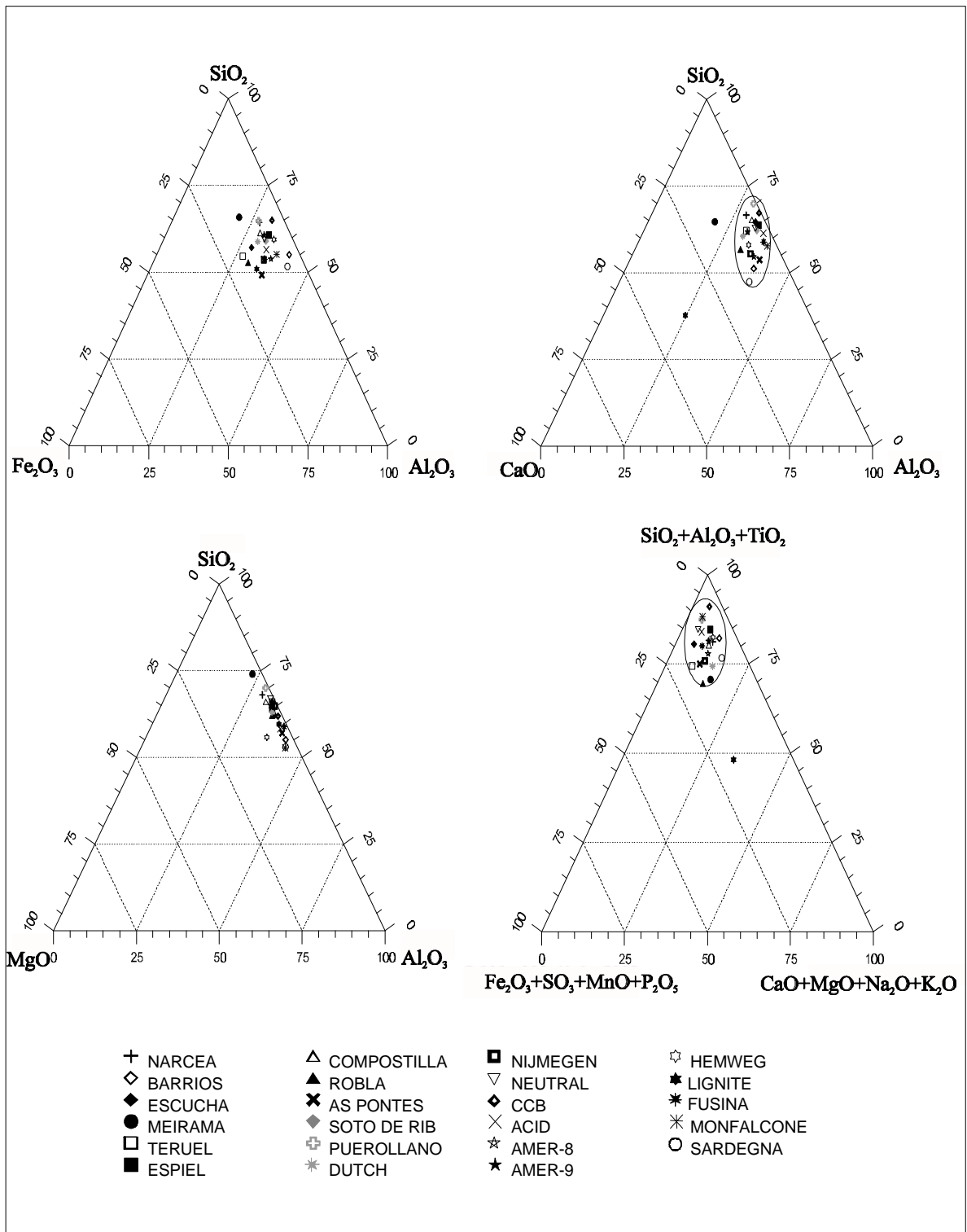


Figura 2.2. Clasificación de las cenizas volantes en función de la composición relativa de óxidos.

Tabla 2.2. Concentraciones de óxidos mayoritarios, humedad (H^a) y pérdida por calcinación (LOI) de las cenizas volantes estudiadas. Concentraciones expresadas en % peso.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	TiO ₂	MnO	SO ₃	N	C	H ^a	LOI	SiO ₂ /Al ₂ O ₃
Acid	51.3	28.9	8.4	1.8	1.0	0.5	2.5	0.2	1.5	0.02	0.5	0.05	2.7	0.14	3.3	1.8
Alkaline	46.8	24.8	9.0	6.8	3.7	1.2	2.0	0.7	0.9	0.10	1.0	0.04	1.9	0.20	3.0	1.9
Amer-8	45.2	26.5	7.1	6.1	1.6	0.8	1.2	1.1	1.3	0.04	1.1	0.11	7.0	0.03	8.1	1.7
Amer-9	52.4	25.8	7.0	5.6	1.6	0.7	1.4	0.9	1.3	0.05	0.6	0.04	2.3	0.12	2.8	2.0
As Pontes	41.5	30.1	12.6	5.6	1.6	0.6	1.9	0.2	0.6	0.10	1.4	0.04	1.4	0.30	3.8	1.4
Barrios	42.6	35.6	2.6	8.4	2.1	0.3	0.6	1.7	1.6	0.10	0.6	0.05	3.4	0.01	3.8	1.2
CCB	59.6	27.0	3.3	0.5	0.9	0.3	2.9	0.1	1.4	0.02	0.2	0.05	3.4	0.26	3.7	2.2
Compostilla	51.2	25.5	7.5	2.8	2.0	0.8	3.9	0.4	0.9	0.10	0.6	0.04	3.2	0.10	4.3	2.0
Escucha	49.5	26.7	12.3	2.3	0.9	0.3	1.9	0.2	0.9	0.03	0.3	0.08	4.6	0.03	4.7	1.9
Espiel	52.3	28.5	5.9	2.0	1.5	0.5	4.0	0.4	1.0	0.10	0.1	0.03	2.4	0.10	3.7	1.8
Fusina	48.2	25.9	8.8	2.3	1.5	0.5	2.6	0.3	1.3	0.05	0.6	0.14	7.6	0.12	7.9	1.9
Hemweg-8	53.2	26.0	8.6	2.4	1.6	0.5	2.7	0.3	1.3	0.05	0.6	0.04	2.3	0.17	2.7	2.0
Lignite	28.5	17.9	8.4	27.3	3.8	0.2	1.0	0.3	1.0	0.04	8.6	0.06	1.0	0.13	3.0	1.6
Meirama	49.2	17.6	10.4	11.8	2.0	0.4	0.4	0.2	0.5	0.10	2.2	0.03	0.7	2.40	5.2	2.8
Montfalcone	50.8	33.4	6.4	2.4	0.8	0.4	0.7	0.3	2.6	0.02	0.3	0.04	1.6	0.07	1.9	1.5
Narcea	55.2	23.3	6.9	4.0	2.5	0.7	3.8	0.3	0.9	0.10	0.4	0.03	1.4	0.03	1.9	2.4
Neutral	53.3	26.1	7.4	3.1	0.6	0.1	0.6	1.5	1.8	0.06	0.5	0.06	4.0	0.27	4.8	2.0
Nijmegen	45.3	25.0	8.8	6.4	1.4	0.8	1.1	1.0	1.3	0.04	1.3	0.09	6.2	0.16	7.5	1.8
Puertollano	58.6	27.4	7.3	0.8	1.0	0.3	2.4	0.1	0.7	0.10	0.2	0.02	0.7	0.10	1.1	2.1
Robla	44.1	23.2	14.3	8.9	1.8	0.3	2.6	0.8	0.9	0.10	1.1	0.03	1.1	0.10	1.9	1.9
Sardegna	41.7	29.0	3.8	10.0	2.4	0.5	0.8	1.5	1.7	0.08	0.9	0.08	6.5	0.15	7.6	1.4
Soto Ribera	48.9	30.6	7.2	3.0	1.6	0.6	3.9	0.1	0.8	0.00	0.3	0.03	1.2	0.20	3.0	1.6
Teruel	48.3	23.9	16.0	5.4	1.0	0.2	1.4	0.2	0.8	0.04	0.8	0.02	0.6	0.10	2.0	2.0

- Niveles intermedios de C en las muestras de: Escucha, Los Barrios, Neutral, CCB, Acid, Compostilla Espiel Amer-9 y Hemweg, con valores desde 2.3 al 4.6 % C.
- El resto de cenizas volantes tienen concentraciones bajas de C (entre 0.6 y 1.9 %).

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, exceptuando la ceniza de Meirama, ya que en este caso, el elevado valor de LOI sea debido a la elevada humedad y a la pérdida del sulfato.

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 y b) la volatilidad de estos elementos durante la fusión de las cenizas volantes realizada por la industria cerámica y del cemento.

La Tabla 2.3. resume las concentraciones estudiadas de elementos traza. Los contenidos de Be (4-34 mg/kg), Mo (5-22 mg/kg), Sn (4- 48 mg/kg), Th (17-65 mg/kg) y U (5-29 mg/kg) no muestran diferencias destacables en las cenizas de 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 162 mg/kg en la ceniza volante de Robla mientras que en las cenizas de Barrios y Hemweg presenta solamente 22 mg/kg. El resto de cenizas contienen valores entre 26 y 140 mg/kg.
- B* Los contenidos más altos en este elemento se encuentran en las cenizas de Puertollano, Barrios, Escucha, Teruel, As Pontes, Espiel, Nijmegen y (305-534 mg/kg), en tanto que el resto tienen valores que van de 24 a 289 mg/kg
- Ba* Las cenizas volantes de Sardegna, Hemweg, Nijmegen, Neutral, Amer-8 y Alkaline contienen hasta 3134 y 2037 mg/kg de Ba. Las cenizas de As Pontes, Meirama, Los Barrios, Acid, Amer-9 y Fusina presentan un rango de concentración entre 1960 y 1302 mg/kg. Las demás se engloban en el rango entre 311-1050 mg/kg
- Cd* Las concentraciones más altas de Cd (alrededor de 5 mg/kg) se determinaron para las cenizas volantes de Barrios y Puertollano, las demás están entre 1.0-2.5 mg/kg.
- Co* Cabe resaltar la ceniza de Neutral (112 mg Co/kg), mientras que las otras presentan concentraciones de Co entre 20 y 72 mg/kg.
- Cr* El rango de concentración de Cr más usual en las muestras estudiadas es 100 - 280 mg/kg, con la excepción de la ceniza volante de Meirama, la cuál tiene solamente 47 mg/kg.

- Cu* Las concentraciones de Cu de las cenizas españolas varían entre 39 y 130 mg/kg, pero en el caso de las cenizas volantes holandesas de Alkaline y Acid muestran valores de 138 y 254 mg/kg respectivamente.
- Ge* En las cenizas de Puertollano, Neutral, Acid, 14 y 61 mg/kg. Las otras cenizas presentan un rango entre 1-10 mg/kg.
- Ga* Las concentraciones más altas de Ga (64 y 73 mg/kg) se determinaron para las cenizas volantes de Acid y Sardegna, las demás están entre 29 y 50 mg/kg.
- Hg* Todas las cenizas muestran concentraciones de Hg < 0.4 mg/kg, exceptuando las cenizas de Puertollano y Sardegna (1.3 y 0.7 mg/kg respectivamente).
- Li* Las cenizas de Sardegna, Hemweg, Espiel y Barrios muestran concentraciones de 377, 329, 303 y 311 mg/kg respectivamente, el rango en el resto es de 37-256 mg/kg.
- Ni* Los contenidos en las cenizas volantes de Neutral y Lignite son de 377 y 220 mg/kg respectivamente, mientras que el resto muestran un rango 50-150 mg/kg.
- Pb* La ceniza de Puertollano presenta la concentración más alta en Pb (1075 mg/kg), el resto de cenizas se encuentran en un rango de 40-208 mg/kg.
- Rb* La mayor parte de las cenizas muestran concentraciones entre 90-200 mg/kg exceptuando Neutral, Nijmegen, Amer, Hemweg, Lignite, Montfalcone, Sardegna, Barrios y Meirama que presentan contenidos entre 22 y 63 Rb mg/kg.
- Sb* Todas las cenizas presentan contenidos en Sb entre 3 y 10 mg/kg, con la excepción de Espiel, Compostilla y Alkaline (16-21 mg/kg) y Puertollano (120 mg/kg).
- Se* Los contenidos para las cenizas de Montfalcone, Sardegna y las cenizas españolas presentan bajos contenidos en Se (<6 mg/kg). Contrariamente, las concentraciones de Se más altas se muestran en las cenizas holandesas de CCB, Neutral y Acid (30, 36 y 41 mg/kg, respectivamente). Las demás, contienen concentraciones de Se relativamente altas (entre 8 y 18, mg/kg).
- Sr* Los contenidos más bajos se determinaron en las cenizas españolas (de 235 a 757 mg/kg), exceptuando la de Barrios (2267 mg/kg). Las italianas y Alkaline muestran concentraciones entre 4406 y 988 mg/kg, excluyendo CCB, Fusina y Lignite con 757, 338 y 476 mg/kg respectivamente.
- V* Todas las cenizas tienen contenidos de V entre 154 y 325 mg/kg, exceptuando las de Hemweg y Montfalcone, las cuáles presentan valores de 514 a 455 mg/kg respectivamente.
- Zn* La concentración más alta se determinó para la ceniza volante de Puertollano (925 mg/kg), el resto de cenizas presentan valores entre 112 y 424 mg/kg.

A partir de estos resultados se puede concluir que, las siguientes cenizas volantes tienen substanciales limitaciones para ser utilizadas en la síntesis de zeolitas debido a las elevadas cantidades en elementos traza:

- La ceniza volante de Puertollano presenta las concentraciones más altas de Pb, Zn, Sb y Hg (1075, 924, 120 y 1.3 mg/kg respectivamente), y contenidos relativamente altos en As, Cd y Ge (140, 5 y 61 mg/kg respectivamente).
- La ceniza volante de Sardegna presenta los contenidos más altos en Ba y Sr (3134 y 4406 mg/kg respectivamente), y relativamente altos en B, Cr y Hg (393, 235 y 0.7 mg/kg respectivamente).
- La ceniza volante de Montfalcone muestra elevados contenidos en V (455 mg/kg).
- La ceniza volante de Hemweg-8 muestra concentraciones muy elevadas en Ba, Sr y V (2313, 2390 y 514 mg/kg respectivamente).
- La muestra de Acid presenta contenidos muy altos en Ba, Cu, Se y Sr (1757, 254, 41 y 1920 mg/kg respectivamente).
- Las cenizas volantes de CCB y Neutral presentan una elevada concentración en Se (30 y 36 mg/kg, respectivamente).

Por último, cabe resaltar que las cenizas volantes de Narcea y Compostilla (y CCB excluyendo un contenido relativamente elevado en Se) presentan las concentraciones más bajas en elementos traza.

2.2.2. Ensayos de lixiviación

Con la finalidad de predecir la movilidad de los metales pesados durante los procesos de extracción de sílice, se realizaron unos ensayos de lixiviación para todas las cenizas volantes estudiadas. Dichos ensayos se realizaron siguiendo la norma DIN 38414-S4, que consiste en mezclar 100 g de muestra en 1 L de agua desionizada MilliQ y con agitación mecánica durante 24h. Los resultados de los ensayos de lixiviación se resumen en la Tabla 2.4.

A partir de los resultados de los ensayos de lixiviación (Tabla 2.4), se obtienen las siguientes conclusiones:

- Los valores de pH medidos para los lixiviados oscilan entre 10.4 y 12.5 para la mayoría de cenizas estudiadas, concordando con el contenido de cal libre que presentan (Figura 2.3). No obstante, en los lixiviados de Acid, Neutral, As Pontes, Meirama y Compostilla la alcalinidad descende, mostrando valores de pH entre 8.3 y 9.7 y, CCB y Puertollano presentan lixiviados ligeramente ácidos (pH 6.4), debido probablemente a la ausencia de álcalis y mantienen el pH de H₂O MQ.

Tabla 2.3. Concentraciones de elementos traza (mg/kg) en las cenizas volantes.

	As	B	Ba	Be	Cd	Co	Cr	Cu	Ga	Ge	Hg	Li	Mo	Ni	Pb	Rb	Sb	Se	Sn	Sr	Th	U	V	Zn
Acid	109	68	1757	34	1	72	171	254	64	25	0.1	268	14	136	102	127	9	41	10	1920	37	17	323	143
Alkaline	48	289	2037	17	2	55	140	186	32	9	0.3	167	13	152	208	108	17	18	10	1189	34	25	325	200
Amer 8	42	259	2074	8	2	34	159	75	41	15	0.2	168	11	89	67	57	4	12	10	1807	36	11	202	125
Amer 9	34	229	1787	7	2	29	162	70	36	11	0.4	150	12	80	59	64	3	18	8	1487	34	9	221	122
As Pontes	129	340	1941	9	3	72	158	119	37	3	<0.1	149	7	157	98	133	5	15	6	489	37	13	228	424
Barrios	22	407	1960	9	6	40	148	68	51	14	0.3	311	11	96	114	31	4	8	14	2267	55	19	179	154
CCB	40	24	993	10	1	35	145	120	31	4	0.2	122	13	73	52	145	4	30	6	476	30	7	230	98
Compostilla	119	89	1029	6	2	35	137	90	29	2	0.2	210	11	98	129	197	21	4	7	289	28	8	202	173
Escucha	56	392	478	11	1	22	105	39	30	4	<0.1	247	7	69	77	118	4	3	9	438	24	10	169	222
Espiel	96	306	845	5	1	25	187	80	33	4	0.3	303	5	92	103	202	19	6	7	379	32	7	268	154
Fusina	52	152	1302	12	1	47	172	117	37	14	0.2	139	13	117	93	149	7	15	8	757	31	13	266	160
Hemweg 8	22	260	2313	8	1	35	133	93	47	10	0.3	329	16	156	80	42	8	14	10	2390	50	13	514	100
Lignite	33	51	402	3	2	25	281	135	20	2	<0.1	36	11	220	44	60	2	8	4	338	25	25	234	76
Meirama	94	158	1601	4	1	20	47	44	19	3	0.4	37	5	49	40	26	1	7	4	757	20	6	154	112
Monfalcone	39	275	605	8	2	52	136	112	45	7	<0.1	161	12	155	40	42	2	5	8	1054	20	9	455	136
Narcea	98	98	1047	5	2	30	177	86	30	1	0.3	220	6	82	90	185	7	6	4	235	24	9	173	171
Neutral	55	178	2182	8	2	112	196	154	46	35	0.2	79	7	377	54	22	2	36	9	988	17	5	226	153
Nijmegen	48	305	2215	9	2	34	161	81	46	16	0.4	162	13	90	69	63	4	11	11	2105	40	12	205	123
Puertollano	140	534	460	14	5	31	108	75	34	61	1.3	185	11	96	1075	139	120	7	10	131	30	15	202	924
Robla	162	117	619	5	1	41	148	81	30	3	0.2	190	22	126	145	150	7	7	10	388	28	18	287	189
Sardegna	26	393	3134	13	2	48	235	89	73	18	0.7	377	12	112	59	33	3	5	15	4406	65	29	268	70
Soto Ribera	80	206	658	6	1	30	139	66	35	3	0.2	225	7	93	114	199	6	7	7	267	29	8	289	176
Teruel	79	342	311	12	1	25	107	52	29	6	<0.1	256	15	85	65	90	4	3	8	523	21	20	206	174

Tabla 2.4. pH, conductividad (cond. $\mu\text{S/cm}$) y concentraciones lixiviables de elementos mayoritarios ($\mu\text{g/g}$) y traza (ng/g) de las 23 cenizas.

	Acid	Alkali	Am-8	Am-9	As Po	Barrios	CCB	Comp	Escucha	Espiel	Fusina	Hemw	Lignit	Meira	Montf	Narce	Neutr	Niime	Puert	Robla	Sardeg	Soto	Terue	
pH	8.7	12.2	12.0	12.1	8.4	12.2	6.4	9.2	10.8	10.4	12.5	11.4	12.3	9.7	11.8	11.1	8.3	11.5	6.4	11.5	12.5	11.3	11.4	
Cond.	650	4900	2800	2800	1600	4400	680	1160	1030	430	4800	1500	5050	2400	1300	1460	1040	1780	340	1600	6600	1410	2200	
$\mu\text{g/g}$																								
Al	26	1	2	3	87	<1	5	129	218	115	2	271	<1	<1	194	38	43	2	38	1	18	36	5	
Ca	928	6649	3132	3536	4759	7308	582	1975	1713	618	5681	2567	7876	6179	1792	1649	1772	2784	538	4378	8792	1660	3128	
Fe	<1	<1	1	<1	2	<1	1	<1	1	10	<1	<1	<1	<1	<1	3	5	<1	<1	<1	2	3	<1	
Mg	90	<1	270	<1	15	1	90	10	1	5	1	<1	<1	18	<1	<1	119	<1	29	1	5	<1	<1	
Mn	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	
Na	168	418	340	183	325	37	236	176	40	20	71	268	33	347	103	127	10	266	24	91	55	93	39	
P	1	2	1	1	1	1	1	4	1	3	1	6	3	<1	<1	1	6	2	6	<1	5	2	3	
S	1060	2109	1200	975	4342	644	664	1799	831	209	583	2014	3506	5419	773	881	1668	1465	415	2536	918	822	1194	
Si	24	51	57	53	44	36	35	35	25	140	38	42	20	410	36	49	35	70	44	68	53	93	53	
ng/g																								
As	958	44	64	51	890	13	511	415	315	685	11	176	10	1211	138	260	370	64	12374	107	14	304	212	
B	25345	19230	21056	32445	36860	1504	9839	13250	120486	35262	10083	69056	1697	13769	10642	3796	51840	27781	43548	3537	20209	16789	80860	
Ba	280	6370	7870	14017	3746	15251	1194	204	2691	1083	18435	7958	3586	1271	5001	2992	1878	7552	68	3357	14076	1747	2094	
Be	2	1	3	3	3	2	6	2	5	5	1	3	2	2	5	1	3	2	4	2	5	2	5	
Cd	10	6	4	7	6	5	24	6	5	<1	5	14	8	<1	14	3	7	7	11	12	3	5	13	
Co	6	36	17	19	21	27	119	9	8	14	28	13	37	23	9	7	27	11	4	18	53	8	15	
Cr	1055	3112	4134	2316	249	5039	17	2730	410	1834	2524	2184	9264	202	1623	9221	1727	3433	494	5702	5310	3412	2825	
Cs	7	157	40	9	28	17	5	20	6	23	12	20	148	3	6	32	1	36	8	23	20	13	6	
Cu	38	57	46	42	97	45	55	88	35	55	42	75	93	97	31	37	341	43	43	70	94	36	44	
Ga	296	8	17	227	164	7	3	152	477	159	10	1160	1	4	719	292	361	47	191	37	28	491	303	
Ge	70	3	1	6	19	<1	58	5	11	57	<1	19	<1	2	2	1	128	1	1029	1	9	4	1	
Hf	10	9	10	9	10	10	10	10	12	14	9	9	10	11	10	10	10	10	9	10	12	9	10	
Li	17499	9454	21984	14267	9736	23559	4983	10743	10500	7367	12663	15674	2062	592	11059	11189	4553	16232	5895	12689	21475	9338	18201	
Mo	3594	2899	4113	3755	2390	2740	5480	2848	3031	952	4419	6171	3264	349	6558	2981	2431	4875	4705	4497	2374	3201	6441	
Nb	4	5	4	4	8	11	5	5	8	14	3	3	3	9	2	12	4	4	4	6	12	5	8	
Ni	45	223	132	156	175	289	513	97	78	61	246	97	334	209	72	61	158	105	29	168	402	76	142	
Pb	5	8	9	7	23	8	19	8	11	46	9	8	5	7	9	11	32	5	9	13	32	10	6	
Rb	177	358	262	116	535	80	187	572	160	200	70	631	1833	60	85	378	8	237	57	419	71	342	149	
Sb	618	15	7	8	113	10	227	474	101	449	5	111	6	20	48	195	115	9	5672	9	7	50	10	
Sc	12	30	35	43	22	33	18	21	23	91	31	29	20	227	28	31	21	45	27	39	59	59	50	
Se	976	806	180	1654	1916	45	3661	258	384	948	242	2750	109	216	285	208	2097	219	572	254	184	534	171	
Sn	5	5	6	6	7	7	6	7	9	10	5	7	5	7	6	9	8	5	6	6	13	7	8	
Sr	7746	35809	95493	59735	33167	144630	12717	2595	17368	2616	169019	19586	66096	35076	24406	7699	9201	92212	66	21577	269859	8292	36714	
Th	9	9	11	7	9	11	10	11	8	16	8	7	8	8	10	11	10	10	7	8	18	9	11	
Ti	206	322	313	191	729	129	284	275	141	1235	184	337	589	793	147	180	894	272	106	364	1670	215	243	
Tl	23	3	1	4	1	2	19	1	2	7	3	5	4	3	3	2	1	4	1	8	4	2	3	
U	7	2	<1	5	12	5	8	6	4	11	2	1	2	4	5	2	2	4	4	1	10	3	7	
V	489	92	563	300	1117	51	1140	865	1566	4062	358	1084	163	2698	2778	1950	1048	640	1886	611	149	2476	1014	
Zn	105	138	116	141	321	131	476	630	639	269	115	126	138	173	150	724	439	292	186	315	239	158	196	

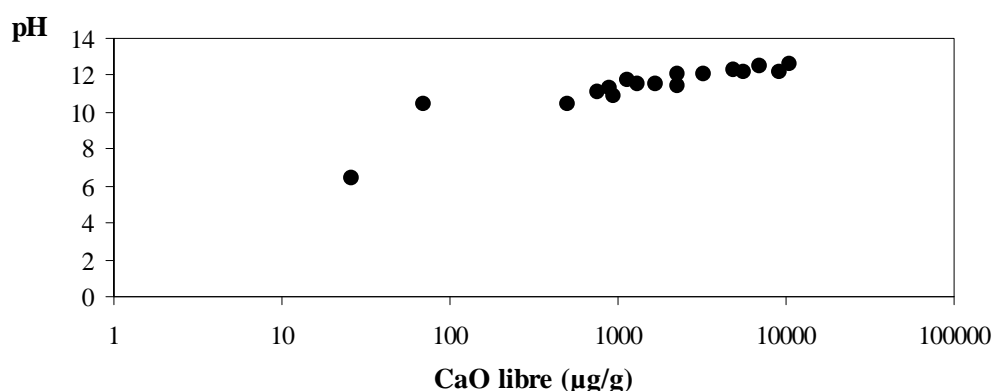


Figura 2.3. Relación entre pH y CaO libre obtenido en los ensayos de lixiviación (DIN 38414-S4) realizados para las cenizas volantes estudiadas.

- La conductividad de los lixiviados fluctúa entre 1300 y 1800 $\mu\text{S}/\text{cm}$ para la mayoría de las cenizas volantes estudiadas (Figura 2.4). Los valores más bajos se han obtenido en las cenizas de Puertollano, Espiel, Acid y CCB (de 340 a 680 $\mu\text{S}/\text{cm}$), contrariamente a las de Barrios, Alkaline, Lignite, Fusina y Sardegna que han alcanzado los valores más altos (entre 4400 y 6600 $\mu\text{S}/\text{cm}$). Las variaciones de conductividad están directamente correlacionadas con la concentración de calcio y sulfato lixiviado para los valores bajos (< 250 meq/kg), y a partir de ese punto se pueden distinguir dos tendencias diferentes.
- Todas las concentraciones de Si lixiviado son < 50 $\mu\text{g}/\text{g}$, exceptuando la ceniza de Meirama y Espiel (400 y 140 $\mu\text{g}/\text{g}$, respectivamente) debido, como se verá mas adelante, a la presencia de fases solubles de SiO_2 opalina.
- Los elementos traza que han mostrado mayor solubilidad durante las pruebas de lixiviación han sido As, B, Ba, Cr, Li, Mo, Sb, Se, Sr y V (Figura 2.5):
 - La ceniza de Puertollano presenta 12 $\mu\text{g}/\text{g}$ de As soluble.
 - Escucha, Teruel, Hemweg y Montfalcone presentan entre 60 y 120 $\mu\text{g}/\text{g}$ de B soluble.
 - Barrios, Sardegna, Fusina y Amer-9 presentan una concentración de Ba soluble cercana a 15 $\mu\text{g}/\text{g}$.
 - Lignite, Sardegna, Amér. 8, Robla Barrios y Narcea tienen contenidos de Cr soluble entre 4 y 9 $\mu\text{g}/\text{g}$.
 - Acid, Teruel, Sardegna, Amer-8 y Barrios muestran concentraciones de Li soluble entre 18 y 24 $\mu\text{g}/\text{g}$
 - Fusina, Montfalcone, Hemweg, CCB, Nijmegen, Puertollano, Robla y Teruel muestran alrededor de 5 $\mu\text{g}/\text{g}$ de Mo soluble.

- La ceniza de Puertollano presenta más de 5 µg/g de Sb soluble.
- Neutral, CCB, Amer-9, Hemweg y As Pontes presentan una concentración de Se soluble cercana a 3 µg/g.
- Barrios, Nijmegen, Amer 8 y 9, Lignite, Fusina y Sardegna tienen contenidos de Sr soluble entre 60 y 270 µg/g.
- Montfalcone, Soto, Meirama y Espiel tienen alrededor de 3 µg/g V soluble.

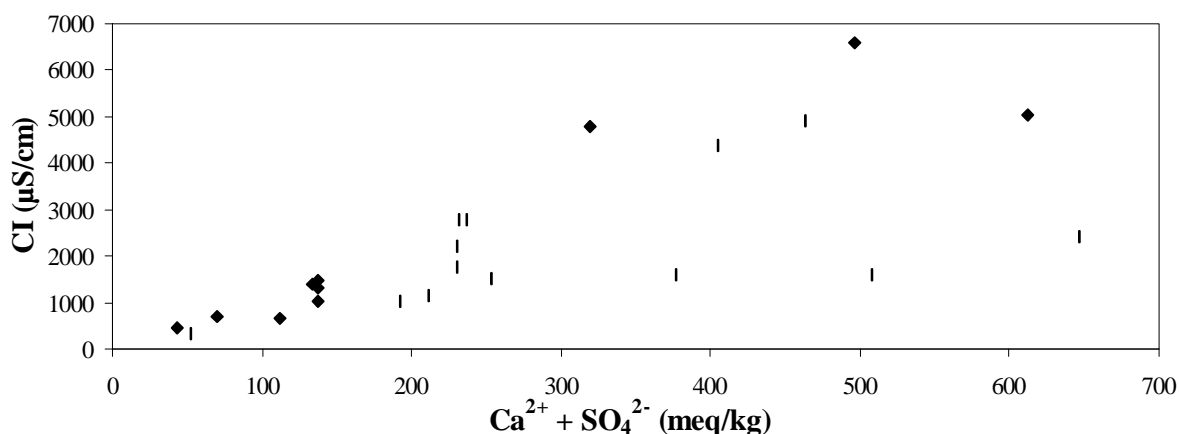


Figura 2.4. Relación entre la conductividad y la suma de $Ca^{2+} + SO_4^{2-}$ obtenidos en los ensayos de lixiviación (DIN 38414-S4) realizados para las cenizas volantes estudiadas.

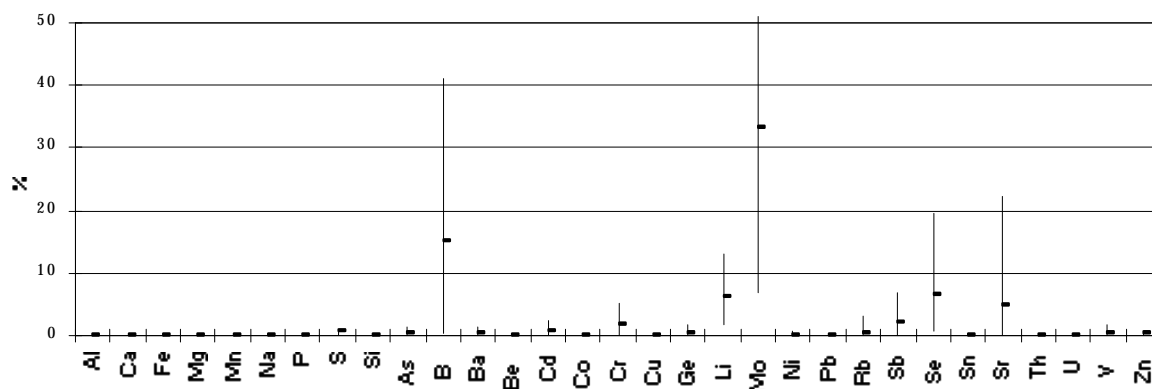


Figura 2.5. Porcentaje de disolución de cada elemento obtenido en los ensayos de lixiviación (DIN 38414-S4) realizados para las cenizas volantes estudiadas.

Basándose en estos resultados se concluye que, Puertollano, Montfalcone, Fusina, Lignite, Amer 8 y 9, Sardegna y Nijmegen presentan algunas limitaciones para los procesos de

conversión directa a zeolita debido a los niveles relativamente altos de elementos traza lixiviables. Sin embargo, estas cenizas volantes podrían zeolitizarse si previamente se sometieran a tratamientos de lixiviación o pre-extracción de estos elementos. Del mismo modo, a partir de todas las cenizas estudiadas podrían sintetizarse zeolitas puras, a partir de extractos de sílice, dado que estos últimos elementos, exceptuando Ba, Li y Sr, son especies aniónicas, en los niveles de pH de trabajo, y no se incorporan en la estructura zeolítica.

2.2.3. Caracterización mineralógica

Las fases inorgánicas mayoritarias presentes en las cenizas volantes estudiadas son (Figura 2.6): fase vítrea aluminosilicatada, mullita ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$), cuarzo (SiO_2), magnetita (Fe_3O_4), anortita-albita ($(\text{Ca},\text{Na})(\text{Al},\text{Si})_4\text{O}_8$), anhidrita (CaSO_4), ettringita ($(\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O})$), tridimita-cristobalita (SiO_2), hematita (Fe_2O_3) y cal (CaO).

Nuestra hipótesis de trabajo es que, las características más relevantes de las cenizas volantes, desde el punto de vista de los procesos de extracción de SiO_2 y síntesis de zeolitas, son: 1) presentar un elevado contenido de la fase vítrea y 2) poseer una elevada proporción de SiO_2 , debido a que el Si más reactivo, se presenta en la fase vítrea, mientras que el Si contenido en el cuarzo y mullita es más resistente a los ataques alcalinos.

Las fases minerales citadas anteriormente están presentes en diferentes concentraciones dependiendo al tipo de ceniza volante (Tabla 2.5). Consecuentemente, las podemos clasificar en función del contenido en fase vítrea que presentan de la siguiente manera:

- ❑ Compostilla, Espiel, Narcea, Robla, Nijmegen, Neutral, CCB, Acid y Hemweg, con un contenido entre 80 y 92%.
- ❑ Soto de Ribera, Amer-8, Amer-9, Fusina, Montfalcone y Sardegna con valores intermedios, entre 70 y 78 %.
- ❑ El resto de cenizas volantes presentan un contenido en vidrio entre 48 y 65 %.

La ceniza volante de Los Barrios tiene un alto contenido en mullita (40 %). 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, es un factor limitante para la extracción potencial de SiO_2 . Las cenizas volantes de Teruel, Escucha, Meirama, Puertollano, Alkaline, Soto de Ribera, As Pontes, Fusina, Montfalcone y Sardegna exhiben concentraciones de mullita intermedias (de 15 a 29 %), mientras que el resto tienen niveles relativamente bajos (de 3 a 10 %). Únicamente la ceniza volante Lignite no contiene mullita en cantidades detectables por DRX (<0.3%).

Tabla 2.5. Contenido en vidrio y diferentes fases cristalinas de las cenizas volantes. Valores expresados en % peso según análisis cuantitativos de DRX.

	mullita	cuarzo	si-opalina	anhidrita	calcita	cal	hematites	magnetita	feldespato	etringita	vidrio
Acid	9.1	6.0	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	0.8	0.6	<0.3	83.1
Alkaline	20.1	11.2	<0.3	1.4	<0.3	1.1	<0.3	1.2	<0.3	<0.3	63.1
Amer 8	8.2	6.9	<0.3	<0.3	0.6	1.0	<0.3	0.8	<0.3	<0.3	77.8
Amer 9	9.1	12.5	<0.3	<0.3	<0.3	0.6	<0.3	0.5	0.2	<0.3	77.4
As Pontes	29.4	6.2	<0.3	1.0	<0.3	<0.3	5.5	<0.3	3.1	1.6	51.8
Barrios	40.4	3.4	<0.3	1.3	<0.3	1.1	<0.3	0.5	1.5	<0.3	48.4
CCB	9.8	9.4	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	0.1	<0.3	80.1
Compostilla	3.2	3.1	<0.3	0.3	<0.3	<0.3	<0.3	1.4	<0.3	<0.3	88.8
Escucha	24.4	9.6	<0.3	0.9	<0.3	<0.3	<0.3	5.0	<0.3	<0.3	55.5
Espiel	7.4	2.7	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	1.8	<0.3	<0.3	85.7
Fusina	17.4	6.4	<0.3	<0.3	<0.3	1.1	<0.3	0.1	<0.3	<0.3	71.6
Hemweg 8	6.6	7.8	<0.3	<0.3	<0.3	0.5	<0.3	0.9	<0.3	<0.3	83.9
Lignite	<0.3	9.2	<0.3	15.0	0.6	5.8	3.5	<0.3	<0.3	<0.3	61.5
Meirama	19.6	6.9	4.5	2.6	<0.3	<0.3	2.5	<0.3	0.7	<0.3	62.5
Montfalcone	25.9	3.2	0.5	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	0.5	<0.3	<0.3	73.1
Narcea	3.8	6.6	<0.3	0.2	<0.3	0.7	<0.3	1.5	0.2	<0.3	85.6
Neutral	10.9	7.1	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	0.9	0.2	<0.3	80.1
Nijmegen	4.9	6.1	<0.3	<0.3	<0.3	1.0	<0.3	1.0	<0.3	<0.3	82.2
Puertollano	20.7	10.4	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	3.5	<0.3	<0.3	64.7
Robla	4.2	1.7	<0.3	1.5	<0.3	1.9	<0.3	3.8	0.9	<0.3	84.9
Soto Ribera	18.4	5.0	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	1.0	<0.3	<0.3	74.4
Sardegna	14.5	4.0	<0.3	0.2	<0.3	2.5	<0.3	0.3	0.8	<0.3	74.0
Teruel	19.4	8.6	<0.3	1.5	<0.3	<0.3	5.9	1.3	<0.3	<0.3	62.7

La Tabla 2.5 y la Figura 2.6 muestran como los contenidos de cuarzo más altos se han determinado para las cenizas volantes de Alkaline, Puertollano, Teruel, Meirama, Narcea, As Pontes, Escucha, Nijmegen, Neutral, CCB, Acid, Amer-8, Amer-9, Hemweg, Lignite y Fusina con valores entre 6 y 13 %, en cambio el resto de cenizas presentan contenidos en cuarzo < 5 %.

Es preciso resaltar el contenido en sílice opalina que presenta la ceniza volante de Meirama, puesto que la presencia de esta fase indica probablemente un exceso de Si/Al a la fase vítrea, y por tanto una elevada reactividad. La sílice opalina se origina mediante procesos de devitrificación (Mollah et al., 1999), sin embargo, no se puede descartar una cristalización de cristobalita previa en la caldera.

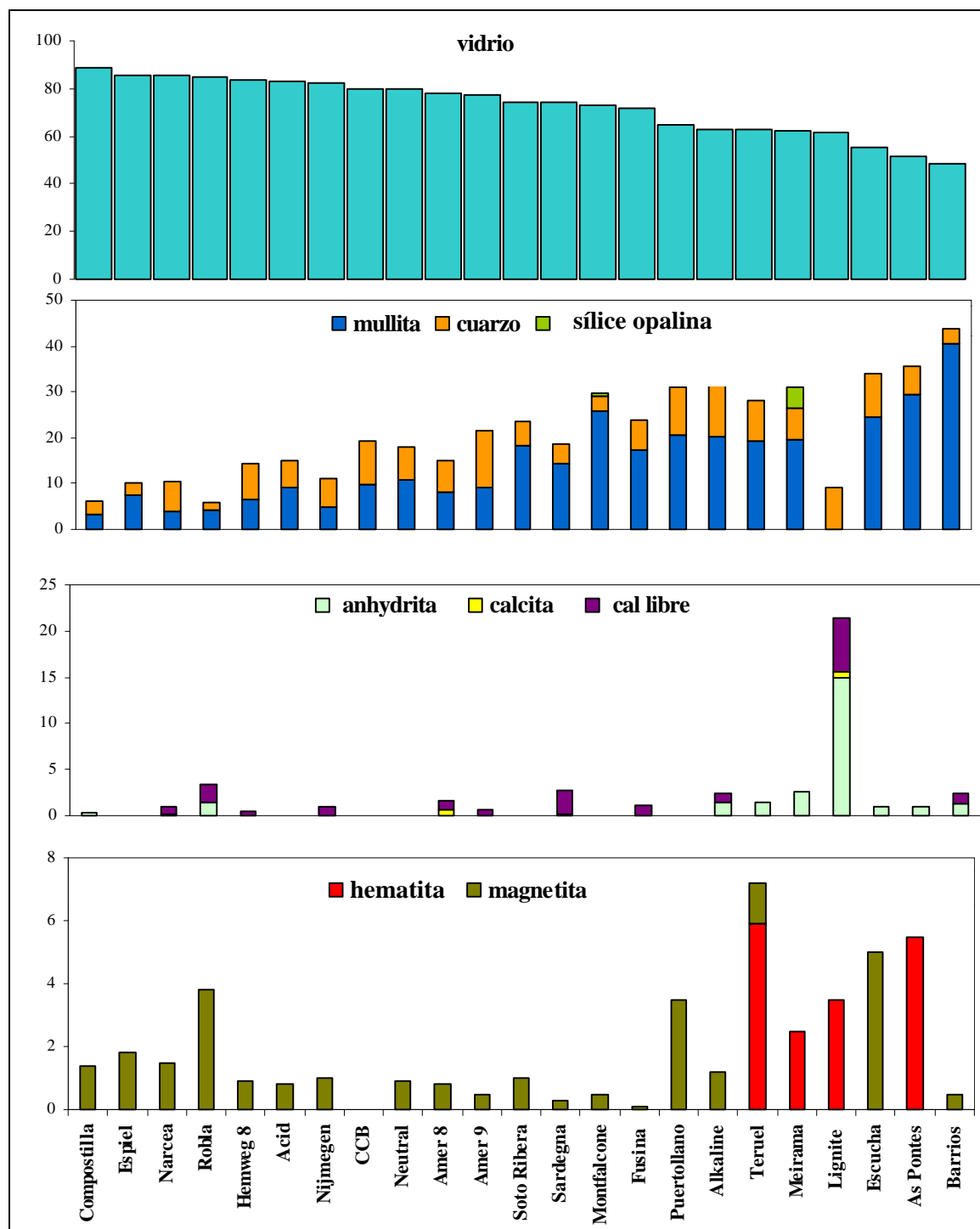


Figura 2.6. Contenido en vidrio y diferentes fases cristalinas en las cenizas volantes estudiadas. Valores en % peso deducido de los análisis cuantitativos de difracción de RX.

Atendiendo al contenido en cal, cabe resaltar las concentraciones superiores determinadas para las cenizas volantes de Lignite y Sardegna, 5.8 y 2.5 respectivamente. En las muestras de Robla, Alkaline, Barrios, Nijmegen, Amer-8 y Fusina también aparecen trazas de cal de

1.0 a 1.9 %, dando por ello lugar a lixiviados altamente alcalinos (Figura 2.6). Correlacionando estos valores con los de caracterización química, se puede determinar que el CaO en la ceniza volante de Lignite se encuentre mayoritariamente en forma de anhídrita y cal libre (15 y 0.7% respectivamente).

Finalmente, las impurezas de hierro aparecen en forma de hematita o magnetita, sobre todo en las cenizas volantes de Escucha, As Pontes, Puertollano, La Robla, Teruel y Lignite (entre 3.5 y 7%).

2.2.4. Caracterización física

Los resultados obtenidos de las determinaciones de pérdida por calcinación (LOI) y humedad se muestran en la Tabla 2.2. Todas las cenizas volantes, exceptuando la de Meirama (2.4%), 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 (5.2-8.1 %): cenizas volantes de Nijmegen, Escucha, Neutral, Fusina, Sardegna, Amer-8 y Meirama.
- Niveles de LOI intermedios (2.7-4.3 %): Barrios, Compostilla, As Pontes, Espiel, Soto de Ribera, CCB, Acid, Lignite, Amer-9, Hemweg y Alkaline.
- Niveles de LOI bajos (1.1-2.0 %): cenizas volantes de Teruel, La Robla, Narcea, Montfalcone y Puertollano.

Cabe esperar que, los valores de LOI elevados se deban a una menor eficacia de combustión o bien, a la descomposición térmica de especies inorgánicas. Tal y como muestra la Figura 2.7 los altos valores de LOI se deben preferentemente a la combustión de inquemados (partículas carbonosas resultantes de la combustión incompleta de partículas de carbón), dada la alta correlación (Figura 2.7) entre el contenido en C y el porcentaje de LOI. Únicamente, en el caso de la ceniza volante de Meirama, se puede atribuir este valor de LOI (5.2 %) a la elevada humedad y a la descomposición de compuestos inorgánicos, ya que presenta un contenido relativamente alto en SO₃ (2.2 %) y bajo en C (0.7 %).

Las cenizas volantes de As Pontes, Escucha, Meirama, Soto de Ribera, CCB y Montfalcone presentan una distribución granulométrica relativamente más gruesa que el resto de las cenizas (mediana > 40 µm y un percentil 90 % > 180 µm), (Tabla 2.6 y Figura 2.8). Sin embargo, las cenizas de Narcea, Compostilla, Robla, Neutral, Acid y Amer-9 muestran una distribución granulométrica más fina (mediana < 20 µm y percentil 90 % < 85 µm). El resto de las cenizas se caracterizan por una distribución granulométrica intermedia.

En función del tipo de distribuciones de tamaño de partícula podemos agrupar las cenizas volantes estudiadas en tres tipos (Figura 2.8):

- Tipo I) Cenizas volantes con distribución de tamaño de grano gaussiana y con modas entre 10-30 μm : Narcea, Barrios, Teruel, Robla, As Pontes, Alkaline, Nijmegen, Neutral, Acid, Amer-8, Amer-9, Hemweg, Lignite y Sardegna.
- Tipo II) Cenizas con distribución asimétrica con modas próximas a 100 μm : Escucha y CCB.
- Tipo III) Cenizas volantes que presentan una distribución bimodal, con una moda cercana a 10 μm y otra próxima a 100 μm : Meirama, Espiel, Compostilla, S. de Ribera, Puertollano, Fusina y Montfalcone.

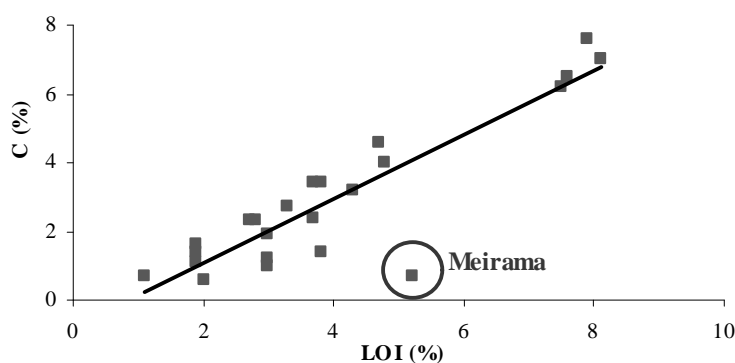


Figura 2.7. Relación entre los porcentajes de LOI y las concentraciones en C.

Estas distribuciones granulométricas diferenciadas son sin duda producto de diferentes tipos de diseño de instalación de caldera y de los precipitadores electrostáticos.

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/cm^3 (Hemmings y Edwin, 1985). Normalmente, las partículas vítreas con altos contenidos en calcio presentan valores menores a 2.5 g/cm^3 , mientras que valores superiores a 2.6 g/cm^3 se deben a la presencia de fases de óxidos libres tales como cal, hematita o magnetita, o sales de calcio como anhídrita.

La densidad real (d_t) de las cenizas volantes estudiadas varía en un rango de 2.2 g/cm^3 para Puertollano, y 2.7 g/cm^3 para la Robla (Tabla 2.7). Los valores más altos se muestran en las cenizas con los contenidos más altos en magnetita, como son las cenizas de Teruel y La Robla (2.5 y 2.7 g/cm^3 , respectivamente), y en cal o anhídrita, en la ceniza de Lignite (2.6 g/cm^3). Si embargo los valores bajos (2.3 y 2.4 g/cm^3) se han determinado para cenizas con contenidos de óxidos de Fe y/o Ca intermedios y/o cantidades relativamente altas de vidrio

(Meirama, Compostilla, Espiel, Narcea, Los Barrios, Acid, Hemweg, Fusina, Montfalcone y Sardegna). El valor más bajo de d_t (2.2 g/cm^3) se determinó para las cenizas de Escucha, Soto de Ribera y Puertollano, pero no se ha encontrado ningún parámetro común entre ellas, que explique este menor d_t .

Tabla 2.6. Percentiles 10, 50 (mediana) y 90 % de las distribuciones de tamaño de grano para las 23 cenizas volantes estudiadas. Valores expresados en μm .

	percentil 10 %	mediana	percentil 90 %
Acid	2.6	13.7	43.8
Alkaline	4.5	26.1	114.1
Amer-8	4.6	25.9	151.8
Amer-9	3.1	18.6	63.9
As Pontes	14.0	82.0	332.0
Barrios	4.6	24.6	84.6
CCB	7.6	53.2	173.5
Compostilla	4.2	17.3	77.4
Escucha	8.3	53.4	183.8
Espiel	3.8	21.0	99.5
Fusina	6.5	29.3	171.2
Hemweg-8	4.7	21.9	69.9
Lignite	7.3	32.8	156.8
Meirama	8.9	40.5	248.0
Monfalcone	7.9	42.2	295.3
Narcea	3.0	11.8	50.3
Neutral	3.9	18.8	85.8
Nijmegen	4.7	21.4	74.2
Puertollano	4.7	26.2	123.8
Robla	2.3	12.3	76.2
Sardagna	4.5	28.6	114.0
Soto de Ribera	7.5	43.8	221.0
Teruel	4.6	21.8	75.7

El rango de densidad aparente (d_a) obtenida en este trabajo oscila entre 1.1 g/cm^3 para Teruel a 0.4 g/cm^3 para Nijmegen (Tabla 2.7). Los valores más altos (1.0 y 1.1 g/cm^3) se obtuvieron para las cenizas volantes con los contenidos más elevados en Fe (Escucha y Teruel con 12 y 16 % Fe_2O_3 , respectivamente) y vidrio (Compostilla y Espiel con 94 y 96 % vidrio). Los valores más bajos corresponden probablemente a las cenizas volantes que presentan más cenosferas.

Los resultados de porosidad, calculada a partir de los datos de d_t y d_a (Ramírez de Diego, 1991) oscilan entre 82 % en Nijmegen y 55.6 % para Espiel. El elevado porcentaje de la ceniza volante de Nijmegen se debe seguramente a las partículas tan finas que contiene

(Tabla 2.6) y a la morfología irregular que presenta, tal y como se deduce del análisis microscópico.

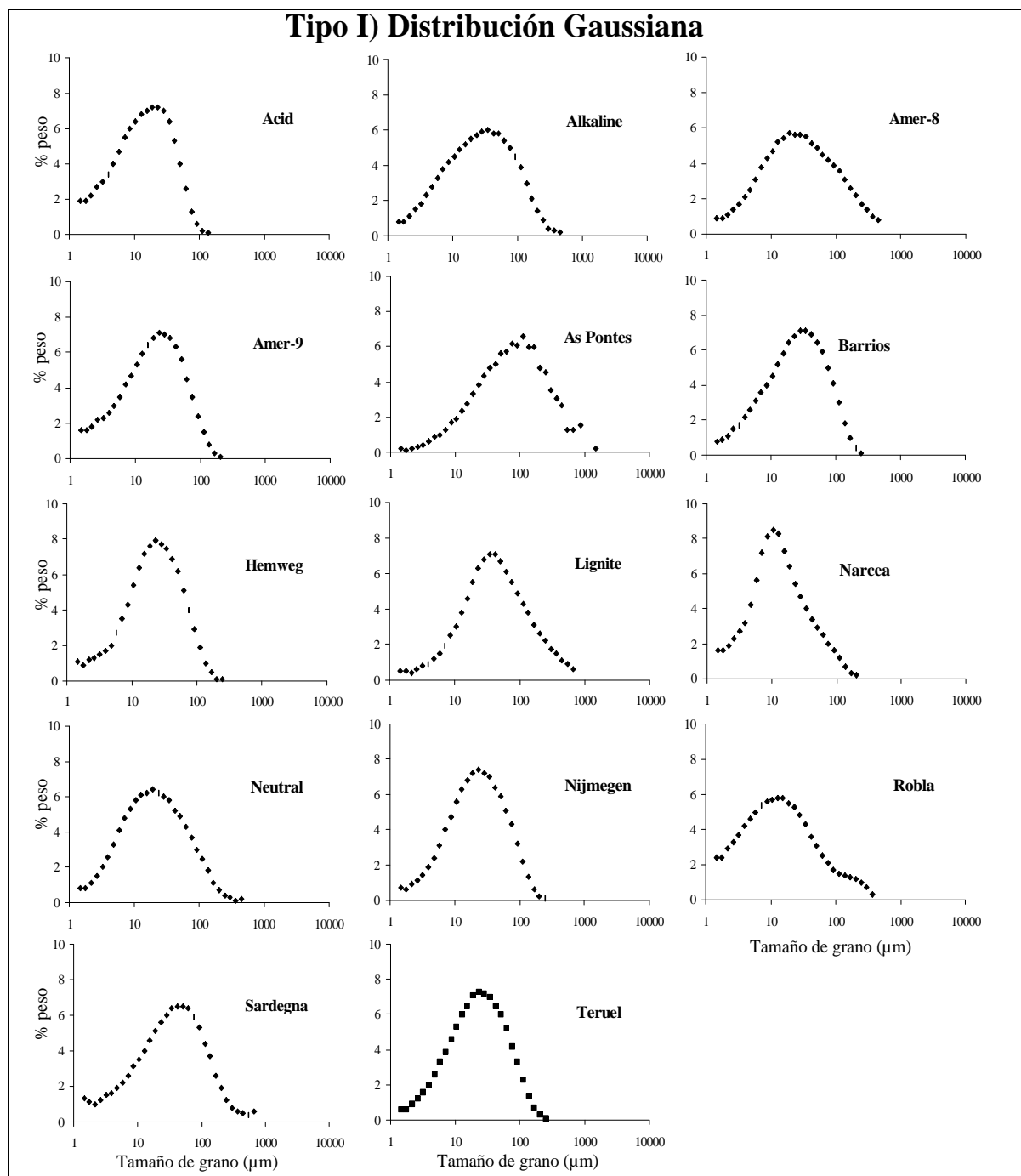


Figura 2.8. Tipos de distribuciones granulométricas diferenciadas para las 23 cenizas volantes estudiadas.

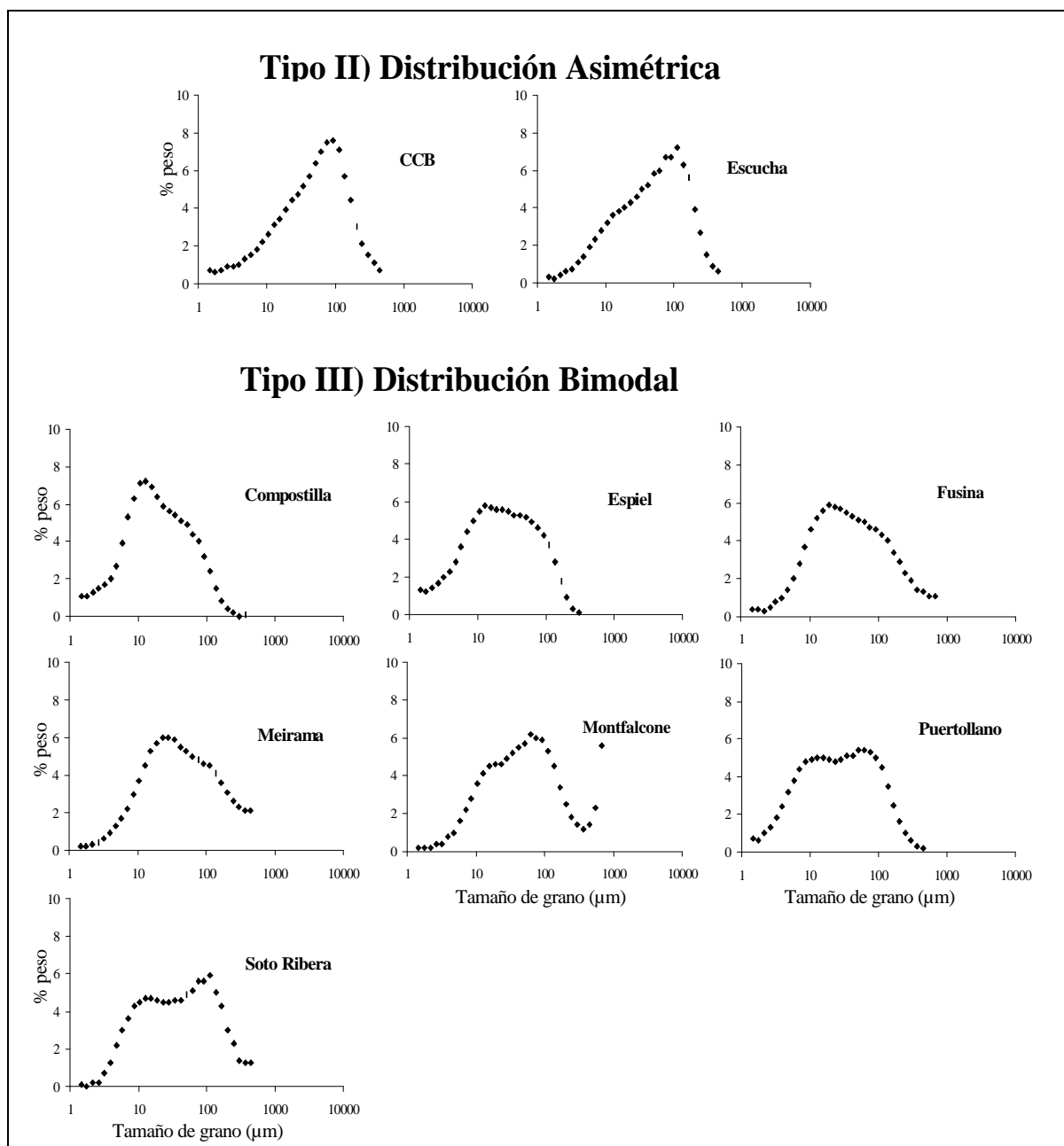


Figura 2.8.(Continuación).

Las determinaciones del área superficial BET, que comprenden un rango entre 1.3 y 12.4 m^2/g , para las cenizas volantes de CCB y Meirama, respectivamente (Tabla 2.7), 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, pero este no es el caso de las cenizas de Meirama y As Pontes, ya que presentan bajas concentraciones de C total (0.6 y 1.4 %, respectivamente). La morfología irregular de las partículas de la ceniza volante de Meirama 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.

Tabla 2.7. Densidad real (d_t), densidad aparente (d_a), porosidad y área superficial BET (S_{BET}) de las cenizas volantes seleccionadas.

	d_t g/cm ³	d_a g/cm ³	Porosidad %	S_{BET} m ² /g
Acid	2.4	0.7	71.3	1.7
Alkaline	2.0	0.7	64.3	2.0
Amer-8	2.4	0.7	72.2	2.5
Amer-9	2.4	0.8	66.7	1.5
As Pontes	2.4	0.9	65.2	5.7
Barrios	2.3	0.7	72.0	2.6
CCB	1.3	0.8	65.9	1.3
Compostilla	2.5	1.0	58.9	3.1
Escucha	2.3	1.0	56.6	3.5
Espiel	2.3	1.0	55.6	1.8
Fusina	2.4	0.5	81.7	3.3
Hemweg-8	2.4	0.6	76.9	3.6
Lignite	2.6	0.5	70.0	4.3
Meirama	2.4	0.7	71.6	12.4
Monfalcone	2.4	0.6	76.9	1.3
Narcea	2.4	0.9	63.4	1.7
Neutral	1.8	0.5	70.0	1.8
Nijmegen	2.4	0.4	81.9	2.7
Puertollano	2.2	0.7	68.6	2.7
Robla	2.7	0.9	66.0	2.1
Sardegna	2.4	0.6	74.7	6.4
Soto Ribera	2.2	1.0	57.0	1.8
Teruel	2.5	1.1	58.2	1.9

Todas las cenizas volantes estudiadas presentan un aspecto microscópico típico con partículas esféricas de diversos tamaños, micro-esferas, cenosferas y pleurosferas, con excepción de la de Meirama, y en menor grado la de CCB y Nijmegen. Estas cenizas presentan una elevada proporción de partículas irregulares de aspecto esponjoso que aportan una gran porosidad, y que se presentan normalmente agrupadas entre sí formando aglomerados (Figura 2.9).

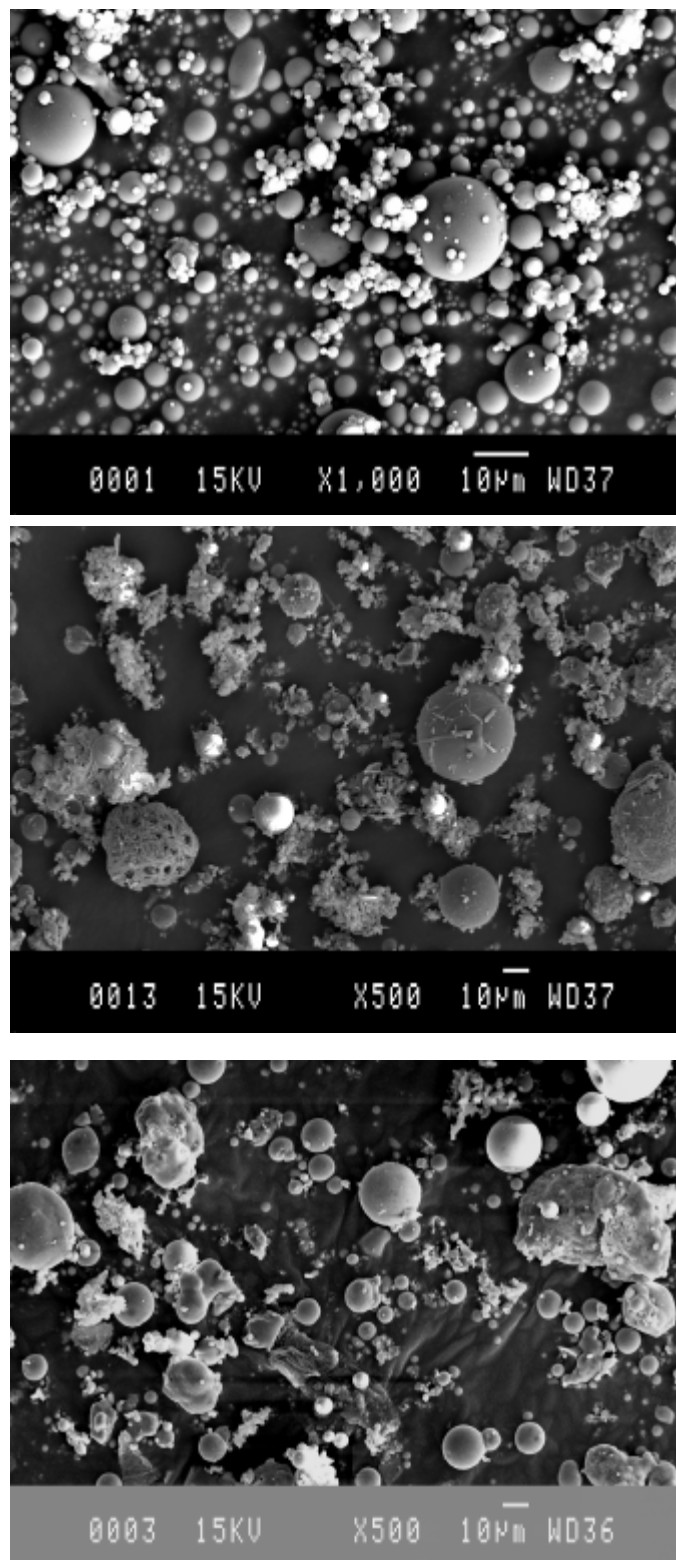


Figura 2.9. Micro-fotografías del microscopio electrónico de barrido mostrando la morfología típicamente esférica de las partículas en las cenizas volantes de Narcea (arriba) y la morfología atípicamente irregular con aglomeración de partículas en la ceniza volante de Meirama (medio). La ceniza volante de CCB (abajo) representa un estado intermedio entre los otros dos tipos anteriores.

2.2.5. Composición de la matriz vítrea

La Tabla 2.8. muestra la distribución del SiO₂ en las diferentes fases de las cenizas volantes estudiadas, deducida a partir de los resultados de la caracterización química y los análisis cuantitativos de DRX. El balance de masa muestra que la mayoría de cenizas presentan entre el 81 y 94 % del contenido total de SiO₂ en la fase vítrea (Narcea, Compostilla, Robla, Espiel, Neutral, Hemweg, Nijmegen y Acid). Sin embargo, dado que en estos casos el contenido de mullita es bajo, la mayor parte de Al₂O₃ está también presente en la fase vítrea, y en consecuencia, se puede esperar que en los ensayos de extracción de sílice se disuelvan los dos compuestos simultáneamente. Si esto ocurriera, la cristalización en zeolita daría lugar en el residuo sólido, reduciendo así los rendimientos de extracción de sílice. Si por el contrario la sílice se disuelve sin la disolución simultánea de alúmina, se lograría obtener una elevada extracción de sílice.

Tabla 2.8. Distribución de SiO₂ en las diferentes fases presentes en las cenizas volantes. Valores expresados en g/kg y % respecto al contenido total de sílice en cada ceniza volante, calculado a partir de los análisis químicos y la difracción cuantitativa de Rayos – X.

	Contenido de SiO ₂ (g/Kg)				Contenido de SiO ₂ (%)			
	mullita	cuarzo	si-opalina	vidrio	mullita	cuarzo	si-opalina	vidrio
Acid	25.7	60	<0.1	427	5.0	11.7	<0.1	83.3
Alkaline	56.7	112	<0.1	299	12.1	23.9	<0.1	64.0
Amer 8	23.1	69	<0.1	360	5.1	15.3	<0.1	79.6
Amer 9	25.7	125	<0.1	373	4.9	23.9	<0.1	71.2
As Pontes	82.9	62	<0.1	270	20.1	14.9	<0.1	65.1
Barrios	114.0	34	<0.1	278	26.8	8.0	<0.1	65.3
CCB	27.6	94	<0.1	474	4.6	15.8	<0.1	79.6
Compostilla	9.0	31	<0.1	472	1.8	6.1	<0.1	92.2
Escucha	68.8	96	<0.1	330	13.9	19.4	<0.1	66.7
Espiel	20.9	27	<0.1	475	4.0	5.2	<0.1	90.8
Fusina	49.1	64	<0.1	369	10.2	13.3	<0.1	76.5
Hemweg 8	18.6	78	<0.1	435	3.5	14.7	<0.1	81.8
Lignite	<0.1	92	<0.1	193	<0.1	32.3	<0.1	67.7
Meirama	55.3	69	45	323	11.2	14.0	9.1	65.6
Monfalcone	73.1	32	5	398	14.4	6.3	1.0	78.3
Narcea	10.7	66	<0.1	475	1.9	12.0	<0.1	86.1
Neutral	30.7	71	<0.1	431	5.8	13.3	<0.1	80.9
Nijmegen	13.8	61	<0.1	378	3.1	13.5	<0.1	83.5
Puertollano	58.4	104	<0.1	424	10.1	17.7	<0.1	72.3
Robla	11.8	17	<0.1	412	2.7	3.9	<0.1	93.5
Sardegna	40.9	40	<0.1	336	9.8	9.6	<0.1	80.6
Soto Ribera	51.9	50	<0.1	387	10.6	10.2	<0.1	79.2
Teruel	54.7	86	<0.1	342	11.3	17.8	<0.1	70.9

Tabla 2.9. Balance de masa de los óxidos presentes en las diferentes fases cristalinas y en la matriz vítrea, calculado a partir de los análisis químicos y mineralógicos. (óp: si-opalina, hem: hematita y mag: magnetita).

	g/100g																				%					
	mullita		feldespatos					óp	cuarzo		anhidrita	cal	hemat	mag	vidrio					vidrio						
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SiO ₂	CaO	SO ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	SO ₃
Acid	2.6	6.5	0.4	<0.1	<0.1	0.1	0.1	<0.1	6.0	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.8	42.3	22.3	7.8	1.8	0.5	<0.1	0.1	51.0	26.8	9.4	2.2	0.6
Alkaline	5.7	14.4	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	11.2	0.6	0.8	1.1	<0.1	1.2	29.9	10.4	8.2	5.1	0.2	<0.1	<0.1	47.4	16.4	13.0	8.1	0.3
Amer 8	2.3	5.9	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	6.9	<0.1	<0.1	1.0	<0.1	0.8	36.0	20.6	6.5	4.8	1.1	<0.1	<0.1	46.3	26.5	8.4	6.1	1.4
Amer 9	2.6	6.5	0.1	<0.1	<0.1	0.1	<0.1	<0.1	12.5	<0.1	<0.1	0.6	<0.1	0.5	37.2	19.2	6.7	5.0	0.6	<0.1	0.1	48.1	24.8	8.6	6.5	0.8
As Pontes	8.3	21.1	2.1	<0.1	0.4	<0.1	0.6	<0.1	6.2	0.4	0.6	<0.1	5.5	<0.1	24.9	8.2	7.1	4.5	0.3	0.4	<0.1	48.0	15.8	13.7	8.7	0.6
Barrios	11.4	29.0	1.0	<0.1	<0.1	0.3	0.3	<0.1	3.4	0.5	0.8	1.1	<0.1	0.5	26.8	6.3	2.3	6.8	<0.1	<0.1	0.3	55.4	13.1	4.7	14.0	<0.1
CCB	2.8	7.0	0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	9.4	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	47.4	19.9	3.3	0.5	0.2	<0.1	<0.1	59.1	24.9	4.1	0.6	0.2
Compostilla	0.9	2.3	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	3.1	0.1	0.2	<0.1	<0.1	1.4	47.2	23.2	6.5	2.7	0.4	<0.1	<0.1	53.2	26.1	7.4	3.0	0.5
Escucha	6.9	17.5	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	9.6	0.4	0.5	<0.1	<0.1	5.0	33.0	9.2	8.9	1.9	<0.1	<0.1	<0.1	59.5	16.5	15.9	3.5	<0.1
Espiel	2.1	5.3	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	2.7	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	1.8	47.5	23.2	4.7	2.0	0.1	<0.1	<0.1	55.4	27.1	5.4	2.3	0.1
Fusina	4.9	12.5	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	6.4	<0.1	<0.1	1.1	<0.1	0.1	36.9	13.4	8.7	1.2	0.6	<0.1	<0.1	51.5	18.7	12.2	1.7	0.8
Hemweg 8	1.9	4.7	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	7.8	<0.1	<0.1	0.5	<0.1	0.9	43.5	21.3	8.0	1.9	0.6	<0.1	<0.1	51.9	25.3	9.5	2.3	0.7
Lignite	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	9.2	6.2	8.8	5.8	3.5	<0.1	19.3	17.9	4.9	15.0	<0.1	<0.1	<0.1	31.4	29.1	8.0	24.4	<0.1
Meirama	5.5	14.1	0.5	<0.1	0.1	<0.1	0.1	4.5	6.9	1.1	1.5	<0.1	2.5	<0.1	31.8	3.4	7.9	10.7	0.7	0.1	<0.1	50.9	5.4	12.6	17.2	1.1
Monfalcone	7.3	18.6	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.5	3.2	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.5	39.8	14.8	6.1	2.4	0.3	<0.1	<0.1	54.4	20.3	8.3	3.3	0.4
Narcea	1.1	2.7	0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.1	<0.1	6.6	0.1	0.1	0.7	<0.1	1.5	47.4	20.5	5.9	3.2	0.3	<0.1	<0.1	55.4	23.9	6.9	3.7	0.3
Neutral	3.1	7.8	0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	7.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.9	43.0	18.2	6.8	3.1	0.5	<0.1	<0.1	53.7	22.8	8.5	3.9	0.6
Nijmegen	1.4	3.5	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	6.1	<0.1	<0.1	1.0	<0.1	1.0	37.8	21.5	8.1	5.4	1.3	<0.1	<0.1	46.0	26.1	9.9	6.6	1.6
Puertollano	5.8	14.9	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	10.4	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	3.5	42.4	12.5	4.9	0.8	0.2	<0.1	<0.1	65.5	19.4	7.6	1.2	0.3
Robla	1.2	3.0	0.6	<0.1	0.1	<0.1	0.2	<0.1	1.7	0.6	0.9	1.9	<0.1	3.8	40.6	20.1	11.7	6.4	0.2	0.1	<0.1	47.8	23.6	13.8	7.5	0.3
Sardegna	4.1	10.4	0.3	0.2	<0.1	<0.1	0.3	<0.1	4.0	0.1	0.1	2.5	<0.1	0.3	33.3	18.3	3.6	7.3	0.8	<0.1	<0.1	45.0	24.7	4.9	9.8	1.1
Soto Ribera	5.2	13.2	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	5.0	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	1.0	38.7	17.4	6.5	3.0	0.3	<0.1	<0.1	52.0	23.4	8.8	4.0	0.4
Teruel	5.5	13.9	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	8.6	0.6	0.9	<0.1	5.9	1.3	34.2	10.1	9.2	4.8	<0.1	<0.1	<0.1	54.6	15.9	14.7	7.6	<0.1

Por tanto, uno de los principales parámetros a controlar para la potencial extracción de sílice de las cenizas volantes es el exceso de sílice en la fase vítrea.

Con el fin de interpretar los resultados de extracción de sílice y conversión directa, se han combinado los datos químicos y mineralógicos para crear un balance de masa y determinar así la composición química de la fase vítrea. Los resultados, que se hallan resumidos en la Tabla 2.9, evidencian que las cenizas volantes de CCB, Escucha y Puertollano presentan las concentraciones más altas de sílice en la matriz vítrea (60-65 %), mientras que Lignite muestra el contenido más bajo (31 %). El resto de cenizas se podrían clasificar según el contenido de sílice en la fase vítrea, en los dos grupos siguientes: a) Alkaline, Amer-8 y 9, Robla, Nijmegen y Sardegna con valores entre el 45 y 48 % de sílice y b) Acid, Barrios, Espiel, Fusina, Hemweg, Meirama, Montfalcone, Narcea, Neutral, Soto y Teruel, con 50-55 %. Además de esta sílice más fácilmente extraíble, hay que tener en cuenta la presencia de sílice opalina altamente soluble en las cenizas de Meirama y Montfalcone (4.5 y 0.5 %, respectivamente).

La relación sílice / alumina en la matriz vítrea presentan un rango de 9.4 y 4.2 para Meirama y Barrios, respectivamente, a 1.7 y 1.1 para Nijmegen y Lignite, respectivamente. La mayoría de las cenizas tienen valores de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ en la fase vítrea entre 2.0 y 3.4.

La Figura 2.10 muestra la composición química de la matriz vítrea a partir del balance de masa calculado a partir de los análisis químicos y mineralógicos. Ésta muestra como la mayoría de cenizas volantes aparecen en el campo de la mullita, ya que la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ en la fase vítrea oscila entre 1.7 y 3.6, exceptuando las cenizas volantes de:

- Meirama, que aparece en el campo de la cristobalita, debido a su elevado ratio de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ en la fase vítrea (9.4).
- Los Barrios, que cae en el campo de la tridimita, debido también a una relativamente alta relación entre $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ en la fase vítrea (4.2).
- Lignite, que cae en campo de la anortita por su elevada riqueza en CaO en matriz vítrea y, en consecuencia muestra una baja relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ en la fase vítrea (1.1).

2.2.6. Evolución térmica de la matriz vítrea

En este apartado se estudia el potencial exceso de sílice en la matriz vítrea. Para ello, las cenizas volantes se sometieron a un tratamiento térmico a 1100 °C y posteriormente se determinaron las fases que cristalizan a partir de la fase vítrea. De manera que, si una fase vítrea aluminosilicatada presenta un exceso de SiO_2 , el tratamiento a 1100 °C da lugar a

procesos de devitrificación, cristalizando fases de tridimita/cristobalita. Mientras que, si la sílice se encuentra en equilibrio con alúmina o óxidos de calcio o de hierro, da lugar a la cristalización de mullita, anortita o hercinita, respectivamente (Querol et al., 1994).

De manera que, si una ceniza volante presenta un exceso de SiO_2 en la fase vítrea, ésta indica tener buenas propiedades tanto para los procesos de extracción de sílice, como para los procesos de zeolitización por conversión directa.

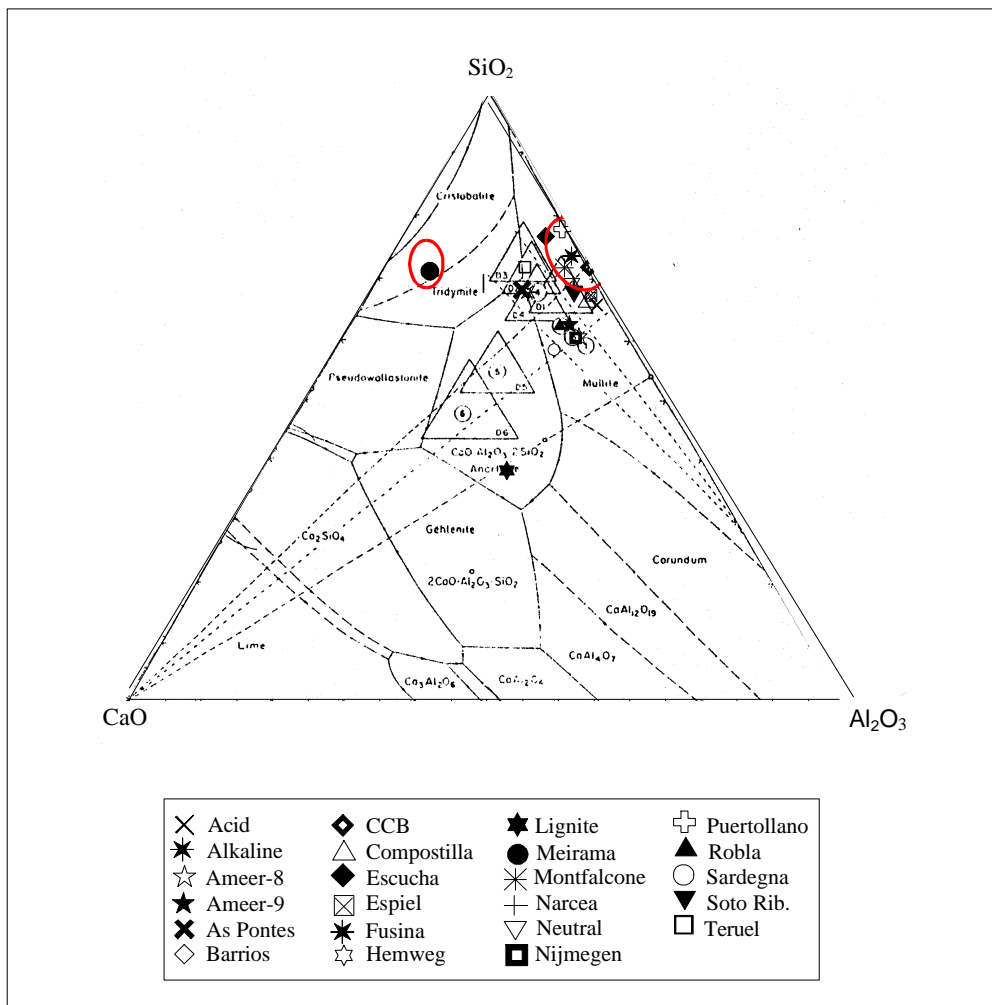


Figura 2.10. Composición química de la matriz vítrea a partir del balance de masa obtenido de los análisis químicos y mineralógicos.

Según los componentes cristalizados de la fase vítrea mediante el tratamiento térmico, podemos clasificar a las cenizas volantes de la siguiente manera:

- Elevada relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ en la fase vítrea: tras la devitrificación a 1100 °C cristalizarán en formas de sílice altamente solubles tales como tridimita y cristobalita. Consecuentemente, estas cenizas mostrarán un elevado rendimiento en los procesos de extracción de sílice.
- Baja relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ en la fase vítrea: la devitrificación a 1100 °C dará lugar a la cristalización de mullita. Por tanto, si estas cenizas se someten a un ataque hidrotermal alcalino, se disolverá simultáneamente sílice y alúmina de la fase vítrea, de manera que, se favorecerá la conversión directa en zeolita.

Los resultados de los análisis mineralógicos de los productos resultantes del tratamiento térmico a 1100 °C de las 23 cenizas volantes se muestran en Tabla 2.10. A partir de estos resultados se pueden extraer las siguientes conclusiones:

Tabla 2.10. Composición mineral de las cenizas volantes estudiadas resultante del tratamiento térmico a 1100 °C. Los valores corresponden a la intensidad de DRX normalizada para una reflexión de cada mineral (proporcional al contenido de cada mineral en la ceniza).

	cuarzo	cristobalita	mullita	feldespatos
Acid	13	<1	53	<1
Alkaline	38	20	7	92
Amer 8	18	35	26	90
Amer 9	40	35	8	70
As Pontes	3	19	30	57
Barrios	16	90	49	112
CCB	24	<1	37	<1
Compostilla	7	<1	18	19
Escucha	22	10	20	9
Espiel	5	<1	51	<1
Fusina	19	79	40	112
Hemweg 8	23	<1	29	9
Lignite	14	<1	<1	39
Meirama	24	200	3	78
Montfalcone	51	222	90	14
Narcea	21	10	12	46
Neutral	33	272	60	16
Nijmegen	22	40	16	80
Puertollano	48	78	9	<1
Robla	9	23	5	72
Sardegna	10	43	35	147
Teruel	28	60	24	45

- Las transformaciones minerales importantes, inducidas por las fases originales en las cenizas volantes, identificadas tras el tratamiento térmico son:

- La cristalización de mullita ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$) y cristobalita/tridimita (SiO_2) a partir de los aluminosilicatos presentes en la fase vítrea de las cenizas volantes con contenidos bajos de Ca.
 - La cristalización de anortita ($(\text{Ca,Na})(\text{Al,Si})_4\text{O}_8$) procedente de los aluminosilicatos presentes en la fase vítrea y del cuarzo original de las cenizas volantes con concentraciones de calcio más altas
 - La transformación de magnetita en hematites
 - La cristalización de hercinita (FeAl_2O_4) derivada de la matriz vítrea de las cenizas volantes de Soto de Ribera y Narcea.
- Las cenizas volantes térmicamente tratadas de Barrios, Meirama, Teruel, Puertollano, Neutral, Fusina y Montfalcone evolucionaron hacia la cristalización de cristobalita/tridimita debido al alto contenido SiO_2 presente en la matriz vítrea (Tabla 2.10). Por lo tanto, se puede predecir que estas cenizas volantes tienen una potencial aplicación en la extracción de SiO_2 debido al exceso de sílice en la fase vítrea. En cambio, las cenizas volantes que evolucionaron hacia la formación de mullita presentan contenidos en $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ compensados, y por tanto, son más apropiadas para la conversión directa.

Los resultados de los pre-tratamientos a 200, 550 y 750 °C llevados a cabo, para determinar la temperatura mínima necesaria para que den lugar estos procesos de devitrificación de la matriz vítrea, se muestran en la Tabla 2.11. Estos resultados muestran que como cabía esperar, al disminuir la temperatura no se produce la cristalización de mullita ni de cristobalita. Sin embargo, las muestras seleccionadas para el pre-tratamiento térmico a 200, 550 y 750 °C se utilizarán posteriormente en las pruebas de extracción de sílice, a fin de estudiar si dichos pre-tratamientos aumentan los rendimientos de extracción de sílice.

Desde el punto de vista de la extracción de sílice, a priori, cabe esperar que las cenizas volantes pre-tratadas térmicamente que hayan evolucionado hacia la formación de cristobalita, presentarán rendimientos más altos que las cenizas originales debido a la alta solubilidad de este compuesto. Del mismo modo, las cenizas pre-tratadas que hayan evolucionado hacia la formación de mullita también presentarán extracciones de sílice más elevadas que las cenizas originales. Pero en este último caso, el aumento del rendimiento de extracción se debe a la transformación de la fase aluminica en mullita, que es más insoluble que la forma en la que aparece en la fase vítrea de las cenizas originales.

Tabla 2.11. Composición mineral de las cenizas volantes estudiadas resultante del post-tratamiento térmico a 200, 550 y 750 °C. Los valores corresponden a la intensidad de DRX normalizada para una reflexión de cada mineral.

	T (°C)	cuarzo	crystalita	mullita
Meirama	750	26	44	5
Montfalcone	750	30	<1	70
Neutral	750	55	1	42
Puertollano	750	65	<1	37
Meirama	550	21	40	7
Montfalcone	550	32	<1	64
Neutral	550	45	<1	44
Puertollano	550	62	<1	37
Meirama	200	20	39	6
Montfalcone	200	40	<1	63
Neutral	200	49	<1	41
Puertollano	200	68	<1	45

2.3. CONCLUSIONES

Con el propósito de elaborar un modelo para determinar la aplicabilidad de las cenizas volantes para procesos de extracción de sílice y de conversión directa, así como para seleccionar algunas de las cenizas para el estudio de optimización de ambos procesos, se han extraído las siguientes conclusiones sobre sus propiedades físicas y químicas:

- En primer lugar cabría suponer que, las máximas extracciones de sílice las encontraremos en aquellas cenizas volantes que presenten las concentraciones de sílice más altas. Así pues, las cenizas volantes de Puertollano, CCB, y Narcea son las que presentan los contenidos más altos de SiO₂ (55 a 60 %), coincidentemente con una elevada relación SiO₂/Al₂O₃ (de 2.0 a 2.4), pero la relación SiO₂/Al₂O₃ más alta se presenta en la ceniza de Meirama, con un valor de 2.8. Además, la mayoría de estas cenizas exhiben bajos contenidos en impurezas tipo S, Ca y Fe, y elementos traza, a excepción de la ceniza de Puertollano. Ésta última, posee limitadas aplicaciones en los procesos de conversión directa a zeolita, debido a las altas concentraciones de elementos tales como, As, Cd, Ge, Hg, Pb y Zn. Por tanto, a priori, podemos suponer que estas cenizas serán un material óptimo para los procesos de extracción de Si.
- El resto de cenizas también muestran potenciales aplicaciones importantes para la extracción de sílice y la conversión directa, pero éstas están ligeramente limitadas a causa de la presencia de impurezas no reactivas tipo Fe y Ca, o por poseer una baja relación SiO₂/Al₂O₃ (factor limitante únicamente en los procesos de extracción de sílice). Así pues, las cenizas de Robla, As Pontes y Sardegna muestran unos contenidos relativamente altos de óxidos de Fe y Ca, que limitan sus potenciales aplicaciones.

Finalmente, la ceniza volante de Lignite, debido a las concentraciones tan elevadas de Ca y el escaso contenido en sílice y vidrio que presenta, hacen de ésta la peor de las cenizas estudiadas para los tratamientos de síntesis de zeolita.

- A causa de las elevadas concentraciones en Ba y Sr detectadas en las cenizas volantes de As Pontes, Barrios, Alkaline, Acid, Nijmegen, Neutral, Hemweg, Amer-8 y Sardegna, y los altos niveles en metales pesados presentes en las cenizas de Montfalcone (V), Hemweg (V), CCB (Se) y Puertollano (Pb y Zn), hacen que estos residuos tengan limitadas aplicaciones en los procesos de conversión directa. Estas cenizas volantes podrían utilizarse en los procesos de conversión directa si se sometieran previamente a un pre-tratamiento de extracción de éstos metales.
- Los contenidos de N y C, y los valores de humedad, LOI, distribución de tamaño de grano, densidad, porosidad y área superficial muestran variaciones relativamente estrechas entre las cenizas volantes estudiadas, por tanto, cabe esperar que estos parámetros tengan muy poca influencia sobre los procesos de conversión directa y extracción. El único parámetro a resaltar es el área superficial obtenida para la ceniza volante de Meirama.
- Además, como se ha visto en el capítulo introductorio, un factor relevante para la solubilidad de la sílice, es la forma en la que ésta se presenta. Así pues, las formas de sílice opalina más reactivas, y por tanto más fácilmente extraíbles, son la forma amorfa y la sílice opalina. Atendiendo a la composición de fase amorfa/vítrea que presentan, los contenidos más altos de sílice en la fase vítrea aparecen en las cenizas de Compostilla, Espiel, Narcea, Robla, Hemweg, Acid, Nijmegen, CCB y Neutral. Las cenizas volantes de Meirama y Montfalcone son las únicas que presentan sílice opalina. Contrariamente, las cenizas de Barrios, As Pontes, Escucha y Alkaline presentan altos contenidos en fases que contienen sílice más resistente a los ataques alcalinos tales como, cuarzo o mullita.
- El cálculo de la distribución de SiO_2 entre las diferentes fases en las 23 cenizas volantes a partir de los datos químicos y mineralógicos (Tabla 2.8) muestra que la mayoría de las cenizas presentan entre el 81 y 94 % del contenido total de SiO_2 en la matriz vítrea (Narcea, Compostilla, Robla, Espiel, Neutral, Hemweg, Nijmegen y Acid). Esto significa que el contenido de SiO_2 en la matriz vítrea oscila entre el 45 y 65 %. Sin embargo, dado que en algunos casos, el contenido de mullita es bajo, se deduce también un relativamente alto contenido de Al_2O_3 en la fase vítrea, y en consecuencia, se puede esperar que en las pruebas de extracción precipiten los dos compuestos simultáneamente en forma de zeolitas. Si esto ocurre, la precipitación de zeolita en el residuo impedirá que se alcance un alto rendimiento de extracción de sílice, pero es indicador de una elevada aplicación para los procesos de conversión directa. En caso contrario, cabe esperar que la sílice preferencialmente se disuelva, dando lugar a altos rendimientos de extracción.

- Las cenizas volantes seleccionadas tienen valores de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ en la fase vítrea entre 1.1 y 9.4. El valor más alto corresponde a la ceniza de Meirama y el más bajo a la ceniza de Lignite. Así pues, la ceniza de Meirama presenta el valor más alto de área superficial BET, el mayor contenido de fases silíceas puras, además de un elevado contenido en sílice en la matriz vítrea, tal y como se evidencia de los estudios de tratamiento térmico. Todo ello, hace de esta ceniza un excelente material para los experimentos de optimización de extracción de sílice.
- Las cenizas volantes de Barrios, Meirama, Teruel, Puertollano, Neutral, Fusina y Monfalcone tratadas térmicamente a 1100 °C evolucionaron formando cristobalita a causa del alto contenido SiO_2 que presenta en la matriz vítrea. Por tanto, se puede predecir que estas cenizas volantes tienen una potencial aplicación en la extracción de SiO_2 debido al exceso de sílice/alúmina en la fase vítrea.
- Los resultados de los experimentos de lixiviación (DIN 38414-S4) muestran que, los valores de pH medidos para la mayoría de cenizas oscilaban entre 10.4 y 12.5, dependiendo del contenido en cal libre que presentan. No obstante, en los lixiviados de Acid, Neutral, As Pontes, Meirama y Compostilla la alcalinidad descendía, mostrando valores de pH entre 8.3 y 9.7 y, CCB y Puertollano presentaban lixiviados ligeramente ácidos (pH 6.4). La conductividad de los lixiviados fluctúa entre 1300 y 1800 $\mu\text{S}/\text{cm}$ para la mayoría de las cenizas volantes estudiadas. Los valores más bajos se obtuvieron para las cenizas de Puertollano, Espiel, Acid y CCB (de 340 a 680 $\mu\text{S}/\text{cm}$), mientras que los más altos (entre 4400 y 6600 $\mu\text{S}/\text{cm}$) se determinaron para Los Barrios, Alkaline, Lignite, Fusina y Sardegna. Las variaciones de conductividad están directamente correlacionadas con la concentración de Ca^{2+} y SO_4^{2-} lixiviados, consecuentemente, en las cenizas volantes del último grupo se alcanzaron contenidos de Ca^{2+} lixiviado de 6000 a 9000 $\mu\text{g}/\text{g}$. Los elementos traza que han mostrado mayor movilidad durante los experimentos de lixiviación fueron: As, B, Ba, Cr, Li, Mo, Sb, Se, Sr y V, procedentes de las cenizas volantes de Puertollano, Montfalcone, Fusina, Amer, Sardegna y Nijmegen principalmente. Por tanto, estas cenizas podrían utilizarse en los procesos de zeolitización si se les aplica un lixiviado o un tratamiento previo a la síntesis de zeolita. Pero en el caso de la extracción de sílice, este pre-tratamiento es innecesario, ya que estos elementos no se fijan en la síntesis de zeolita pura.

Si bien los experimentos preliminares sobre extracción de sílice, se han aplicado a todas las cenizas, la optimización del proceso se ha aplicado únicamente a una selección de 5 cenizas. Esta selección se ha basado en intentar escoger cenizas que presenten todo el rango de porcentaje de vidrio constituido por SiO_2 , así como seleccionar aquellas cenizas que presenten sílice altamente soluble. Así con la selección de cenizas se cubre el siguiente rango de composición del vidrio:

- Alkaline: el 47.0 % del vidrio esta constituido por SiO_2 .

- Meirama: el 50.9 % del vidrio esta constituido por SiO_2 . Además presenta un 4.5 % en peso de sílice opalina cristalina.
- Neutral: el 53.7 % del vidrio esta constituido por SiO_2 .
- Montfalcone: el 54.4 % del vidrio esta constituido por SiO_2 . Además esta ceniza presenta un 0.5 % en peso de sílice opalina cristalina.
- Puertollano: el 65.5 % del vidrio esta constituido por SiO_2 .

Aunque la ceniza de Lignite está fuera del rango cubierto por esta selección (un 31 % del vidrio es SiO_2), ésta no se ha seleccionado debido al bajo contenido en SiO_2 total (28.5 %).

El contenido en SiO_2 amorfa en las cenizas seleccionadas para la optimización de extracción de SiO_2 varía entre 30 (Alkaline) y 43 % (Puertollano y Neutral). Por tanto, estas cenizas representan todo el rango de entre las 23 cenizas estudiadas.

Asimismo, se han seleccionado las cenizas de Narcea, Alkaline y Compostilla para la conversión directa a zeolita, debido a su alto contenido en vidrio, niveles bajos de impurezas y buena relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

