

Santaella Valencia, Luz Elena
Caracterización física química y mineralógica de las cenizas volantes
Ciencia e Ingeniería Neogranadina, núm. 10, julio, 2001, pp. 47-62
Universidad Militar Nueva Granada
Bogotá, Colombia

Disponible en: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=91101007>

- Cómo citar el artículo
- Número completo
- Más información del artículo
- Página de la revista en redalyc.org

Caracterización Física, Química y Mineralógica de las Cenizas Volantes

En la actualidad se ha incrementado el uso de cenizas volantes en la construcción, lo que ha llevado a una mayor demanda de información sobre su procedencia, clasificación y usos, así como de su caracterización física, química y mineralógica, actividad y radioactividad de las mismas.

LUZ ELENA SANTAELLA VALENCIA Ph.D. *

Resumen

Este artículo se realiza con base en la documentación existente sobre las cenizas volantes en España, con el fin de contribuir a un mayor conocimiento sobre su procedencia, clasificación y usos, además de su caracterización física, química y mineralógica, actividad y radioactividad de las mismas.

* Ing. Civil, Coordinadora línea de Investigación en concreto. Facultad de Ingeniería, Universidad Militar "Nueva Granada".

INTRODUCCIÓN

La producción de energía eléctrica se puede obtener de varias formas. Las más utilizadas en el mundo son: la combustión del carbón en centrales térmicas, la utilización de la energía potencial de los embalses de agua en las hidroeléctricas y los procesos de fisión nuclear en las centrales nucleares. Las dos primeras energías son las más utilizadas en Colombia, siendo las centrales térmicas las que producen el 50% del residuo denominado "cenizas volantes", que es necesario evacuar en el menor tiempo.

La aplicación más importante de las cenizas volantes es como adición al cemento para la elaboración de mezclas de morteros y concretos, que presenta las siguientes ventajas:

- Ahorro de cemento en las mezclas de morteros y concreto.
- Mayor docilidad de las mezclas debido a la forma esférica de las cenizas.
- Disminución de la segregación.
- Disminución del calor de hidratación en estructuras de concreto masivo.
- Aumento de la impermeabilidad y durabilidad de la obra.
- Aumento de la resistencia a compresión a largo plazo.
- Resistencia a los ciclos hielo-deshielo.

También se usan en la fabricación de productos cerámicos, bloques, materiales refractarios, ladrillos aislantes, materiales abrasivos, estabilización de suelos para bases y subbases de pavimentos, estabilización de explosivos y en la recuperación de metales valiosos.

1. PROCEDENCIA DE LAS CENIZAS VOLANTES

Los carbones que se queman en las centrales térmicas, y que son las principales fuentes productoras de cenizas volantes, contienen una cantidad variable de materia no carbonosa (cenizas), que puede ir desde un 5 hasta más de un 50%. Cuando el carbón se muele finamente, al efectuar la combustión la mayor parte de los residuos se desprenden y quedan en suspensión en los humos de combustión en forma de partículas fundidas, las cuales se solidifican en zonas de temperatura relativamente baja; estas partículas sólidas son las que se conocen como cenizas volantes, mientras que las partículas más gruesas y pesadas, se depositan en el cenicero, constituyendo las cenizas de hogar o escorias, cuyo tamaño es superior al de las cenizas volantes.^(A3) La combustión del carbón pulverizado en las centrales térmicas puede realizarse siguiendo tres procedimientos (A1):

- *Centrales térmicas de alta temperatura:* la combustión del carbón se realiza a temperaturas de 1500 a 1700 °C. Entre el 85 y el 90% de las cenizas volantes producidas funden y caen a un baño de agua, donde se apagan con rapidez y son partículas sólidas, en su mayor parte vítreas. Solamente una pequeña cantidad de granos finos va a los precipitadores electrostáticos en forma de cenizas volantes con un contenido bajo de in quemados.
- *Centrales térmicas de combustión seca:* la temperatura de combustión del carbón está entre 1110 y 1400 °C. Aproximadamente el 90% de las cenizas recolectadas está constituido por partículas muy finas que permanecen en los precipitadores electrostáticos. Debido a que la temperatura no disminuye a gran velocidad, el porcentaje de partículas vítreas no resulta muy elevado.

- *Centrales térmicas de lecho fluidificado:* la temperatura de combustión del carbón es inferior a los 900 °C, y no presenta fusión. Las cenizas resultantes tienen forma irregular y un porcentaje muy alto de partículas cristalinas. Estas cenizas no pueden considerarse como verdaderas cenizas volantes.

Las cenizas obtenidas en los dos primeros casos son las cenizas comúnmente utilizadas en los cementos.

2. DEFINICIÓN

Según la definición de la norma UNE 83-415, "la ceniza volante es el producto sólido y en estado de fina división procedente de la combustión de carbón pulverizado en los hogares de centrales térmicas, que es arrastrado por los gases del proceso y recuperado de los mismos, en los filtros". Para la citada norma, el término ceniza volante no es aplicable a los productos separados o condensados de flujos de gases procedentes de otros procesos industriales.

3. USOS DE LA CENIZA

La ceniza volante, como subproducto, es utilizada para la fabricación del vidrio, cerámica y elaboración de hormigones. En el último caso, la ceniza volante puede cumplir tres misiones diferentes: a) adición activa incorporada directamente en la mezcladora; b) adición inerte, es decir, como elemento sustituyente o complementario de las fracciones finas de los áridos, cuando éstos son deficitarios en ellas, o c) en la preparación de cementos II, II-C, IV y V (según el Pliego RC-93) molida conjuntamente con el clínker. (A1,G2,A3)

4. CLASIFICACIÓN DE LA CENIZA VOLANTE

Entre los investigadores es usual referirse a la clasificación recogida en la norma ASTM C618:

- *Clase F:* Cenizas volantes producidas normalmente a partir de la combustión de antracitas y carbones bituminosos y cuya suma de óxidos ácidos es mayor del 70%.
- *Clase C:* Cenizas volantes producidas normalmente a partir de la combustión de lignitos y carbones subbituminosos y cuya suma de óxidos ácidos es mayor del 50%. En algunos casos pueden llegar a contener proporciones superiores al 10% de cal libre (CaO).

Además de ésta, hay otras muchas clasificaciones hechas por otros autores en las cuales se han manejado distintos criterios, como pueden ser: el tipo de carbón del que proceden, el método de recuperación que se utiliza (mecánico o electrostático) el contenido de carbón sin quemar, el contenido de sílice reactiva o de CaO. Entre todas se destaca la que hace referencia a su composición:

- *Silicoaluminosas:* se corresponden a las de la clase F (ASTM C618), de carácter exclusivamente puzolánico. Reaccionan lentamente con la cal y los álcalis.
- *Sulfocálcicas:* se corresponden con las de la clase C (ASTM C618), de gran hidraulicidad. Reaccionan formando rápidamente aluminato cálcico hidratado y etringita.
- *Silicocálcicas:* Corresponden a un nivel intermedio entre las clases F y C, débilmente hidráulicas. Forman etringita, aluminato cálcico hidratado y gehlenita hidratada.

5. CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS Y MINERALÓGICAS DE LAS CENIZAS VOLANTES

La composición química y mineralógica de las cenizas volantes depende de las características y de los constituyentes del carbón quemado en la central térmica y del tratamiento recibido: mecánico en los molinos, térmico en las calderas y eléctrico en los precipitadores electrostáticos.(C₂,C₃,A-3,H₂)

Las cenizas volantes están compuestas en su mayor parte de materia mineral (70-80%), en forma de partículas fundamentalmente vítreas con una pequeña proporción de fase cristalina. El estado vítreo del material se debe a la elevada temperatura de combustión y al rápido enfriamiento que a su vez influye en la composición mineralógica final. (S1) Así, cuando las partículas se enfrian muy despacio unas se recristalizan parcialmente y otras permanecen vítreas, y cuando el enfriamiento es rápido la superficie externa de la mayoría de las partículas es vítreo y los componentes cristalinos suelen encontrarse dentro de la corteza vítreo, aunque, en ocasiones, ciertos elementos cristalinos se nuclean en la superficie de algunas partículas. (D21).

Los minerales más importantes encontrados en las cenizas volantes como inclusiones dentro de la fase vítreo o depositados en la superficie de las partículas son los siguientes: mullita, magnetita, sílice, hematites, aluminatos cálcicos, anhidrita y óxido de calcio libre.(-A1,L1,A3,C4,H2)

Se ha comprobado que el tipo de componentes mineralógicos que constituyen una ceniza volante depende de su contenido en cal. Por ejemplo, la mullita se suele encontrar en cenizas volantes con bajo contenido en cal, mientras que la presencia de anhidrita, aluminato tricálcico y, en al-

gunos casos, óxido cálcico, se puede observar en las cenizas con altos contenidos en cal.(L1)

En las cenizas con contenidos menores del 5% de CaO, los componentes cristalinos relativamente inertes (cuarzo, mullita y óxido de hierro) se encuentran embebidos en una fase vítreo de reacción lenta, rica en hierro y sílice; mientras que, en las cenizas con contenidos de calcio por encima del 15%, los componentes cristalinos cementantes (CaO, C₃A, anhidrita, etc.) se encuentran embebidos en una fase vítreo más reactiva y rica en calcio y aluminio (D21). El contenido en fase vítreo puede calcularse de diversas formas:

- Por medios químicos, no siendo seguro que los tratamientos que se llevan a cabo no disuelvan también las fases cristalinas.
- Por difracción de rayos X, cuyos resultados muestran que los espectros de la fase vítreo varían con el contenido analítico de CaO. Las cenizas con bajos contenidos en calcio presentan una banda difusa centrada alrededor de los 23° (2θ, radiación de Cu), como la mayoría de los vidrios silíceos. Las cenizas con altos contenidos en calcio producen una banda claramente asimétrica cuyo máximo se sitúa alrededor de los 32°. (C3)

En los análisis químicos de las cenizas volantes para usos industriales, se exige la determinación de los parámetros y compuestos siguientes:(A1)

- Humedad o agua perdida a 105°C.
- Pérdida por calcinación a 900 ó 1000°C.
- Carbón sin quemar.
- Óxido de aluminio (Al₂O₃), de zinc (ZnO), de magnesio (MgO), de sodio (Na₂O) y de potasio (K₂O).
- Óxido de hierro II (FeO) y de hierro III (Fe₂O₃).
- Óxido de manganeso III (Mn₂O₃) y de cromo III (Cr₂O₃).
- Óxido de fósforo V (P₂O₅).

- Oxido de calcio total (CaO).
- Oxido de calcio libre.
- Dióxido de silicio (SiO_2) y de carbono (CO_2).
- Trióxido de azufre (SO_3).
- Ión fluoruro (F-) e ión cloruro (Cl-).

La composición química de las cenizas varía según el carbón de procedencia. Así, las obtenidas al quemar hulla muestran una composición aproximada de 50% de sílice, 30% de álumina, 7% de óxido de hierro, 2% de cal y entre 2-6% de in quemados. Las cenizas procedentes de lignitos pueden tener altos o bajos contenidos en cal. Por ejemplo la composición de las cenizas ricas en cal varía dentro de los siguientes límites: 23-50% de SiO_2 , 8-14% de Al_2O_3 , 8-20% de Fe_2O_3 y 18-50% de CaO.(A1, A3,S1) En la Tabla 1 se presentan los valores máximos y mínimos correspondiente al análisis químico de las cenizas españolas.

Tabla 1. Análisis químico de cenizas volantes españolas. (A1)

OXIDOS	VALORES (%)	
	MINIMOS	MAXIMOS
SiO_2	32.30	63.7
Al_2O_3	21.00	35.2
Fe_2O_3	5.10	26.0
CaO	1.30	12.5
MgO	0.50	2.7
SO_3	0.20	2.6
Na_2O	0.03	0.7
K_2O	0.40	4.0
P.F.	0.50	10.0

En determinados casos, se estudian otros elementos que se encuentran en pequeñas y variables cantidades expresadas en partes por millón (p.p.m), o en partes por billón (p.p.b) (A1). Entre estos elementos minoritarios o trazas figuran metales valiosos como uranio, germanio, titanio, oro, etc. Los métodos conocidos para su recuperación son poco rentables, aunque posiblemente para el germanio y el titanio pueden resultar económicos. Otros elementos pueden ser perjudiciales para el medio ambiente como el arsénico y

algunos elementos radiactivos, cuya actividad se conserva durante largo tiempo (A1). En la Tabla 2 se presentan los elementos traza en cenizas volantes españolas detectados con el método de análisis por activación neutrónica (M27).

A continuación se profundiza acerca de algunos componentes más importantes en la caracterización química de la ceniza volante como son el contenido en sulfatos, humedad y perdida por calcinación, con el fin de sentar las bases de un conocimiento más a fondo de su naturaleza y clasificación.

Trióxido de azufre (SO_3): Los sulfatos predominantes en las cenizas volantes son: el sulfato cálcico (CaSO_4), el sulfato de sodio (Na_2SO_4) y el de potasio (K_2SO_4), estos últimos con pequeñas cantidades de magnesio.

Los sulfatos se encuentran adsorbidos en la superficie de las partículas de ceniza, ya que se acumulan allí por condensación posterior a la formación de éstas y, por lo tanto, no penetran en el interior de la masa vítrea. El trióxido de azufre proviene de la oxidación del azufre de los sulfuros, primero a SO_2 y después a SO_3 , el cual reacciona con el vapor de agua por debajo de los 350°C para formar H_2SO_4 , que a 120-130°C (temperatura de rocío del ácido sulfúrico) se condensa en la superficie de la partícula en suspensión acuosa. Por lo tanto, la condensación en la superficie de la ceniza depende de la temperatura, del tiempo de permanencia de las partículas en la llama, de la caldera de carbón y del tamaño de las partículas para que tenga lugar la interacción gas-sólido (C2).

De acuerdo al contenido de sulfatos en las cenizas se puede establecer la siguiente clasificación: cenizas de bajo contenido en sulfatos (menor del 1%); cenizas de contenido intermedio en sulfatos (entre el 1% y 3%); y de alto contenido cuando sobrepasa el 3%. (D21).

Tabla 2. Elementos trazas en cenizas volantes españolas. (M27)

ELEMENTO	CENIZAS VOLANTES DE CARBON					
	ANTRACITA		BITUMINOSO		LIGNITO	
	Máximo (ppm)	Mínimo (ppm)	Máximo (ppm)	Mínimo (ppm)	Máximo (ppm)	Mínimo (ppm)
Arsénico	217,00	8,60	309,20	6,20	350,20	4,00
Galio	46,00	6,00	68,00	2,00	100,00	2,00
Germanio	35,00	1,00	530,00	1,00	49,00	4,00
Manganeso	589,50	50,70	1917,10	14,70	396,40	9,60
Oro	0,40	0,06	0,66	0,06	0,30	0,06
Renio	-	-	0,58	-	6,89	0,13
Uranio	11,50	2,10	33,10	0,81	1183,00	3,40

Aunque los sulfatos en las cenizas mejoran el desarrollo de resistencias en las edades iniciales, la cantidad total de sulfato se limita para asegurar que las cantidades de sodio y potasio introducidas en las mezclas no excedan el nivel estipulado. En los últimos años los contenidos de sulfatos, expresados como trióxido de azufre (SO_3), han decrecido de rangos de 1-2.5% a 0.5-1.5% (R15), reducción debida a los cambios en el sistema de combustión de las centrales y a que los carbones utilizados son cada día más finos (R16).

Humedad: La absorción de humedad por parte de las cenizas se debe a varias causas, de las cuales las más importantes son: (A1,A3)

- El método utilizado en el desempolvado de los humos procedentes de la combustión del carbón, que arrastran a las cenizas volantes.
- El método utilizado en la recogida de las cenizas, que puede realizarse en estado seco o húmedo.
- El sitio en que se depositan, que por lo general se hace a la intemperie, en zonas cercanas a la central.

- El medio de transporte utilizado, ya que en algunos casos, para un traslado seguro es necesario una humectación previa debido a la finura del polvo.

En general, las cenizas que se utilizan a pie de obra como adición al cemento, la humedad no es un problema grave; mientras que si se utilizan húmedas en las fábricas de cemento, para molerlas con el clíker y el yeso no son recomendables económicamente.(A1)

Pérdida por calcinación: Experimentalmente se ha comprobado que el carbón es el principal constituyente de la pérdida por calcinación. Cuando el contenido de carbón en una ceniza es superior al 12%, se produce un aumento de la demanda de agua en la mezcla, cuando se compara con una pasta de consistencia normal, esto se debe a que la superficie específica del carbón es muy elevada. Además, también pueden absorber aditivos orgánicos como reductores de agua, aireantes, retardadores del fraguado, etc. utilizados para mejorar las características de pastas, morteros y hormigones.(S1,A1) Asimismo, las cenizas volantes

con altos porcentajes de carbón disminuyen la resistencia (A1).

El carbón sin quemar rara vez aparece aislado sino que se encuentra en forma de partículas esféricas, angulosas, porosas y estratificadas (S20) pegadas o soldadas a las cenizas, o como núcleo de las cenizas, con tendencia a ser más gruesas que una ceniza (A3). La cantidad de carbón en la ceniza depende de la velocidad y temperatura de combustión, grado de pulverización del carbón original, proporción relativa entre combustible y aire, y de la naturaleza del material que se quema.(A1,C4)

Se ha comprobado que las cenizas de la clase F suelen contener mayor cantidad de carbón que las de la clase C (A1). También se ha observado que la fracción de cenizas comprendida entre 300 y 545 μm contiene de 3 a 10 veces más perdida por calcinación que la que pasa por el tamiz de 45 μm (O5).

Existe otra clasificación de las cenizas de acuerdo con la pérdida por calcinación, llamando: cenizas bien quemadas, cuando la pérdida por calcinación es menor del 3%; cenizas insuficientemente quemadas, cuando este porcentaje es del 3% al 6% y cenizas muy poco quemadas si es superior al 6% (C3).

Requisitos químicos de las cenizas volantes: Cuando las cenizas volantes van a ser utilizadas como adiciones en la preparación de cementos, en fábrica o en obra, deben cumplir con ciertas condiciones, entre las que se encuentran limitaciones a los contenidos mínimos de los óxidos de silicio (SiO_2), de aluminio (Al_2O_3) y de hierro (FeO), y a los contenidos máximos de los óxidos de calcio (CaO), de magnesio (MgO), de azufre (SO_3) y álcalis, además de la humedad y pérdida por calcinación. (A1)

Según la norma UNE 80-302, las cenizas volantes deben de estar constituidas al menos en dos tercios de su masa por fase vítrea. Asimismo, deben

de estar compuestas esencialmente por sílice reactiva y álumina, y por cantidades variables de óxido férrico (Fe_2O_3) y de otros óxidos. El contenido de sílice reactiva no debe ser inferior al 25% en masa.

En el caso de las puzolanas, cenizas volantes y cementos, solamente se considera como sílice reactiva la cantidad de sílice que después de la disolución en ácido clorhídrico, se disuelve por ataque con una disolución de hidróxido potásico (a ebullición).(N6)

Las cenizas volantes con un contenido de cal superior al 5% pueden poseer hidraulicidad latente, así como propiedades puzolánicas, pero pueden dar lugar a inestabilidad por expansión diferida. Por lo tanto, los cementos que contengan cenizas volantes con más del 5% de cal habrán de ser sometidos a un control severo de inestabilidad de volumen.(N6)

Además de las exigencias anteriores existen otros límites para la caracterización química de la ceniza volante clase F (UNE 83-415) y clase C (UNE 83-420) cuando se utilizan como adición al cemento para la fabricación de pastas, morteros y hormigones, expresados en tanto por ciento en masa y referidos a la muestra seca, que son:

- Trióxido de azufre (SO_3)	Máximo 4,5 %
- Humedad	Máximo 1,5 %
- Pérdida por calcinación	Máximo 6,0 %

Para evaluar las características que se deben contemplar en las cenizas volantes utilizadas como adición al cemento, se tendrán en cuenta los métodos de ensayos de las normas UNE que se exponen a continuación:

- Determinación del contenido de (SO_3). (UNE 83-432)
- Determinación de la humedad. (UNE 83-431)

- Determinación de la pérdida por calcinación. (UNE 83-433)

Los requisitos químicos exigidos a las cenizas volantes según la Norma ASTM C618, para determinados parámetros y óxidos se presentan en la Tabla 3.

de hierro (Fe_2O_3) y de su riqueza en carbón. En general, son de un color gris más o menos claro. (A3)

Las partículas de cenizas son fundamentalmente esféricas. Un examen en profundidad con el microscopio electrónico revela formas variadas: (A1,S1,H2)

Tabla 3. Requisitos químicos para las cenizas volantes (ASTM C-618)

COMPONENTE	CLASE F	CLASE C
($SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3$)	% Mín.	70.0
SO_3	% Máx.	5.0
Contenido humedad	% Máx.	3.0
Pérdida al fuego	% Máx.	12.0
MgO	% Máx.	5.0
Alcalis, como Na_2O	% Máx.	1,5

Las normas británicas limitan el contenido en MgO y SO_3 al 4% y 2,5% respectivamente. También limitan el valor de la pérdida al fuego al 7% y el del residuo sobre el tamiz de 45 μm al 12.5 %. (H2)

6. CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DE LAS CENIZAS VOLANTES

Las características físicas de las cenizas son función del proceso y eficiencia de las centrales térmicas. En consecuencia se produce una gran variabilidad entre las propiedades físicas de las mismas. Estas se refieren a:

- Aspecto, forma y granulometría
- Demanda de agua
- Estabilidad de volumen
- Densidad

Aspecto, forma y granulometría de las cenizas volantes: Las cenizas volantes secas se suelen presentar como un polvo muy fino y suave al tacto, cuyo color depende del contenido en óxido

- esferas sólidas y lisas
- esferas sólidas con crecimientos superficiales
- cenosferas y plerosferas
- partículas redondeadas con superficies picoteadas
- partículas muy irregulares
- aglomerados de partículas

Las cenosferas son pequeñas esferas macizas (o huecas cuando atrapan gas dentro de la corteza delgada del material fundido), mientras que las plerosferas son cenosferas huecas llenas de otras esferas de menor tamaño.(C3)

Para algunos investigadores, la forma de las cenizas depende de la procedencia del carbón que se utiliza en la combustión. Así, la hulla genera partículas esféricas mientras que los lignitos generan partículas de formas irregulares. Para otros, depende de la temperatura alcanzada en la central térmica, por lo tanto, si la temperatura es baja, como sucede en las centrales de lecho fluidificado (900 °C), la materia mineral que constituye las cenizas no funde y la forma final es irregular. Cuan-

do la temperatura es superior a los 1500 °C, como sucede en las centrales de fusión, las partículas serán esféricas y de superficie lisa.(A1,S1)

En lo que se refiere a la granulometría de las cenizas volantes, se ha encontrado que todas las partículas son inferiores a 250 µm, del 60 al 90% inferiores a 75 µm, llegando a alcanzar tamaños menores a 1 µm.(A1)

La distribución granulométrica puede ser muy amplia, influyendo, tanto en la reactividad química como en la demanda de agua cuando se incorpora la ceniza a un cemento. La granulometría se ve afectada fundamentalmente por el proceso térmico, el tipo de precipitadores de la central térmica, así como por el grado de pulverización del carbón de origen, y no tanto por su procedencia (L1). Para la determinación de la granulometría de las cenizas volantes, actualmente se emplea el granulómetro de rayos láser, presentando las curvas granulométricas generalmente una distribución gaussiana.(A3)

La finura de las cenizas y su contenido en la mezcla, es un factor determinante en la demanda de agua y, como consecuencia, en el desarrollo de resistencias de la mezcla en la cual se encuentran incorporadas. También se ha comprobado que entre más fina es una ceniza volante, menor es su contenido en carbón, mayor es la actividad puzolánica y más elevada la contribución a la resistencia mecánica de pastas, morteros y hormigones. (A1)

Cuando la finura se mide por el porcentaje retenido en el tamiz de 45 µm, se encuentran variaciones en las retenciones. Para las cenizas procedentes de los carbones bituminosos esta retención es del 17,5% y para las procedentes del lignito es del 19,7% (M26). En otro estudio sobre carbones bituminosos, se encontraron rechazos del 6 al 46% en el tamiz de 45 µm y del 0,7 al 12% en el tamiz de 150 µm (D20).

Superficie específica: La superficie específica se define como el número de unidades de área superficial contenidas en una unidad de masa; las unidades más empleadas son el cm²/g y el m²/g. Con el fin de no provocar variaciones físicas en las propiedades del hormigón, sobre todo en la docilidad, es importante que las cenizas presenten superficies específicas próximas al cemento.(A1)

Un aumento en la superficie específica favorece la actividad puzolánica, debido a un mejor contacto entre partículas de cemento y cenizas. Algunos autores aseguran que a mayor superficie específica las reacciones se producen con una velocidad mayor, ya que la energía necesaria para activar la reacción es menor, por ser porcentualmente mayor el número de puntos activos de una ceniza volante con superficie específica elevada.

La superficie específica varía según el método utilizado para su determinación y el más empleado es el Blaine, cuyos valores en cenizas españolas van desde 1800 cm²/g hasta 5000 cm²/g. (A1)

Las cenizas volantes obtenidas en los precipitadores electrostáticos de polvo tienen una finura de 4000 a 7000 cm²/g; mientras que para las captadas de los ciclones o separadores mecánicos varía entre 1500 y 2000 cm²/g. Por último, las cenizas con finura superior a 10000 cm²/g proceden de los precipitadores más sofisticados utilizados en la actualidad.(G2,A1)

Según el Comité Técnico del CEMBUREAU, las cenizas volantes deben presentar una superficie específica igual o mayor de 2700 cm²/g y la variación no ha de ser superior a ± 500 Blaine.

Los resultados obtenidos con el método de Brunauer-Emmett-Teller (B.E.T) o de adsorción de nitrógeno para cenizas volantes son tres o cuatro veces superiores a los obtenidos con el método de Blaine, debido a que mide la totalidad de los huecos existentes en la superficie de los granos, obteniendo valores de 12000 cm²/g.(A1,V1)

En un estudio comparativo entre los métodos Blaine y B.E.T para cenizas de Polonia y África el resultado es 5,68 veces más alto con el método B.E.T con respecto al método Blaine en las cenizas de Polonia mientras que para las cenizas sudafricanas esta relación B.E.T/Blaine es de 6,25. (115) Otros investigadores fijan esta relación en 2.(A1)

Demanda de agua: Las cenizas volantes absorben líquidos, especialmente agua, debido a su extremada sequedad inicial, al grado de finura que ofrece gran superficie de contacto y a su textura irregular y porosa. Mediante ensayos se ha encontrado que las cenizas brutas absorben sensiblemente más líquido que las trituradas o molidas. El agua sustituye el aire del material y separa las partículas, lo cual da al producto la aptitud de alcanzar la compacidad, bajo presión o fuerza centrífuga, que anteriormente no poseía. La proporción óptima de agua para lograr un buen compactado es del 25 al 30%. (A3)

Estabilidad de volumen: Se denomina estabilidad de volumen a la capacidad de una pasta, mortero u hormigón para resistir las tensiones internas producidas durante la hidratación del cemento sin sufrir variaciones de volumen ni grietas (B24). Por el contrario, las alteraciones producidas por las reacciones disruptivas que ocurren cuando la pasta se ha endurecido, se denominan inestabilidad del volumen. Esta se deben a la lenta hidratación de la cal (CaO calcinada) o de la magnesia libre (MgO) del cemento (A1).

La contracción se ve muy poco modificada por la adición de ceniza volante al cemento, y tal vez se deba a la diferencia granulométrica entre el cemento y la ceniza (A3). Cuando la granulometría de la ceniza es la misma que la del cemento, la contracción que se produce es idéntica a la del cemento puro, pero si el tamaño del grano de la ceniza volante es mayor que el del cemento la

contracción disminuye, si el tamaño de grano es menor que el del cemento, la contracción aumenta, aunque ligeramente en ambos casos (F20). También el aumento en la proporción de cenizas volantes disminuye el fenómeno de contracción (A3).

Cuando se dice que la ceniza aumenta o disminuye la contracción se debe de precisar a qué tipo de retracción se está refiriendo (a la irreversible como la autógena o a las reversibles como son la térmica y/o hidráulica de secado) y también habrá que indicar las condiciones termohigrométricas durante la experimentación. Por ejemplo, la retracción autógena o intrínseca es independiente de la temperatura, de la humedad relativa y de la carga, mientras que la hidráulica depende de las dos primeras y la térmica, naturalmente, de la temperatura (C2).

La retracción en general, y la hidráulica en particular, aumenta con la finura del cemento. La retracción intrínseca, parece que disminuye cuando se adicionan cenizas al cemento, dependiendo de su naturaleza y la cantidad adicionada. Con respecto a la contracción por secado, parece que aumenta a temperatura constante, dependiendo, asimismo, de la naturaleza y de la cantidad adicionada de ceniza (C2).

Densidad de las cenizas volantes: La densidad aparente de las partículas de cenizas volantes varía, en general, entre 1,88 y 2,84 g/cm³. La densidad de la ceniza volante aumenta cuando se somete a un molido y se ha encontrado que para una ceniza con una densidad inicial de 1,82 g/cm³ después de molida es de 2,70 g/cm³. Estos resultados varían con el tipo y duración del molido. Asimismo, las densidades son distintas, en razón de la cantidad presente de cenosferas huecas o macizas en las cenizas, de modo que, las cenizas menos densas son las de mayor proporción de partículas huecas.- (A1)

7. REQUISITOS FÍSICOS DE LAS CENIZAS VOLANTES

Las características físicas que deben cumplir las cenizas volantes para su utilización como adición al cemento, se establecen según las normas que a continuación se detallan:

- Determinación de la finura (UNE 83-450)
- Determinación del índice de actividad resistente (UNE 83-451)
- Determinación de la demanda de agua (UNE 83-452)
- Determinación de la estabilidad de volumen (UNE 83-453)

Las cenizas que no cumplan con los requisitos contemplados en el capítulo 4 de la norma UNE 83-415 pueden ser rechazadas, como adición al cemento. Los límites que se exigen en esta norma, se presentan en la Tabla 4.

La normativa americana (ASTM 618) presenta algunas modificaciones respecto a la española. Así, el requisito de finura para la cantidad máxima de ceniza volante retenida sobre el tamiz 325 (45 μm), en húmedo es del 34%, tanto para la clase F como para la clase C. También, el porcentaje máximo para el control de la demanda de agua de una ceniza de las clases F y C es de 105.(A1)

8. ACTIVIDAD PUZOLÁNICA DE LAS CENIZAS VOLANTES

La actividad puzolánica se define como la actitud del material para fijar la cal a temperatura ambiente y formar compuestos que tengan propiedades hidráulicas. Entendiéndose por propiedad hidráulica la aptitud de dicho producto para endurecer en presencia de agua.(A3)

Tabla 4. Características físicas de las cenizas volantes según la norma UNE 83-415

CARACTERÍSTICAS	VALORES
FINURA Cantidad máxima retenida tamiz 45 μm Cantidad máxima retenida tamiz 90 μm	40% 15%
INDICE DE ACTIVIDAD RESISTENTE Porcentaje relativo a la resistencia del mortero de control a 28 días con cemento portland Porcentaje relativo a la resistencia del mortero de control a 90 días con cemento portland	Mín. $A_{c,28} \geq 75\%$ Mín. $A_{c,90} \geq 90\%$
DEMANDA DE AGUA Porcentaje máximo relativo a la mezcla de referencia	100 %
ESTABILIDAD DE VOLUMEN Expansión máxima por el método de las agujas de Le Chatelier	10 mm

Algunos autores establecen que la actividad puzolánica de las cenizas se debe a su composición y estructura vítreo que, a su vez, está condicionada por la temperatura en su formación y en su enfriamiento, de forma que, cuando existe un enfriamiento rápido después del tratamiento, la actividad puzolánica de la ceniza aumenta, y ésta disminuye si su enfriamiento se hace lentamente, causando la formación de fases cristalinas (A1,C2). Parece que también hay una cierta relación entre el tamaño de las partículas de cenizas volantes y su composición química, como se puede observar en la Tabla 5.

Parece que las partículas de cenizas más fácilmente atacables por la cal (CaO), son aquellas que no son completamente vítreas y contienen inclusiones de mullita y cuarzo. Por otra parte, se ha encontrado que los minerales cristalinos tales como, el cuarzo, la mullita, hematites, magnetita, etc, no participan de forma perceptible en la reacción con el hidróxido cálcico $\text{Ca}(\text{OH})_2$. En resumen, el ataque del $\text{Ca}(\text{OH})_2$, se verifica principalmente sobre la fase vítreo de los gránulos de cenizas.(A1)

Tabla 5. Composición por fracciones de una ceniza volante. (E1)

Partículas (μm)	SiO_2	Al_2O_3	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$
> 200	48.7	36.5	1.4
80 - 200	54.5	32.0	1.7
60 - 80	56.3	30.8	1.8
40 - 60	55.1	32.1	1.7
< 40	48.0	37.5	1.3

En este caso, la fracción que contiene más sílice (56.3%) y menor cantidad de alúmina (30.8%) es la del rango entre 60-80 mm, siendo la relación de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 1.8, mientras que las fracciones mayores de 200 mm contienen mayor cantidad de alúmina (36.5%) y menor cantidad de sílice (48.7%) con una relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 1.4, y en este tamaño también el contenido de mullita es mayor (E1).

Estas diferencias afectan a la actividad puzolánica de las diferentes partículas de cenizas (E1). Las partículas de cenizas mas grandes tienden a actuar más como finos inertes que como componentes activos y las partículas más finas tienden a constituir la parte reactiva de la ceniza (C3).

Para Calleja (C5), la naturaleza silico-cristalina de las cenizas volantes es determinante en el carácter puzolánico de las mismas, en particular la relación vidrio/cristal, cuya relación óptima se considera que debe ser 70/30; entendiéndose que no sólo la cantidad de vidrio, sino también su naturaleza y estructura son decisivas, hasta el punto de distinguirse cuatro tipos principales de granos o partículas en una ceniza volante:(C5)

- Granos esferoidales vítreos y compactos, ricos en cal.
- Granos esféricos vítreos y compactos, constituidos por magnetita y ricos en óxido de hierro.

- Granos porosos, en parte vítreos, constituidos por mullita y cuarzo, ricos en sílice, alúmina y carbón.
- Escasas partículas irregulares formadas por cuarzo y/o fragmentos vítreos.

Los granos ricos en cal son los más reactivos, seguidos por los ricos en óxido de hierro, sílice y alúmina, de forma que la puzolanicidad de las cenizas depende mayormente de la proporción conjunta de los dos primeros tipos de granos (C5).

De acuerdo a las últimas investigaciones sobre cenizas volantes silico-aluminosas (Clase F) se ha demostrado que la propiedad de combinarse con la cal puede estar influida por la fase vítrea mucho más que por la finura. Los estados de tensión en la fase vítrea influyen en la reactividad. El contenido de hierro la reduce, y el calcio la aumenta. Los componentes solubles en ClH y FH pueden dar una aproximación de la fracción reactiva en la ceniza, y esta reactividad parece que está en correlación directa con el contenido de Al_2O_3 (S1). Se están realizando investigaciones para tratar de establecer una relación entre actividad puzolánica, finura y superficie específica de las partículas de cenizas (A1). Otros autores, suponen que además de la composición química, componentes vítreos, finura y naturaleza de la cenizas, también influye en la puzolanicidad, el tratamiento térmico, contenido en alúmina y álcalis, la textura, etc.

Es esencial determinar la actividad puzolánica de la ceniza volante cuando se quiere emplear como producto activo en una mezcla de conglomerante. Para ello, se pueden utilizar algunas pruebas físicas y varios métodos químicos. Entre los primeros el más importante es el ensayo mecánico (norma ASTM C618-80) que mide la carga de rotura a compresión de mezclas de puzolanas con cemento portland o cal, mediante el cual se determina el índice de la actividad puzolánica de la ceniza volante. Otro método de ensayo para la determi-

nación del índice de la actividad puzolánica de las cenizas volantes frente al cemento portland y la cal, se encuentra propuesto en la norma ASTM C311.(A1,C2)

Dentro de los métodos químicos se encuentran: la valoración del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ consumido por la ceniza mediante el método definido por Fratini. Otro método, propuesto por Guillaume (G11), se basa en el aumento o reducción de los residuos insolubles.

El método de Steopoe (S21) establece que una ceniza es puzolánica si su contenido de SiO_2 reactiva, es como mínimo del 10%. Mientras que el método de Jambor (J11) determina la actividad puzolánica, apoyándose en el estudio del calor de disolución del material, atacándolo con una mezcla diluida de ácidos nítricos (NO_3H) y fluorhídrico (FH), y una vez obtenido el residuo insoluble, éste representará, aproximadamente, el porcentaje de material inactivo de la ceniza o puzolana en estudio.

Leonard (L12) determina la velocidad de reacción entre la cal y la ceniza volante, por medio de una célula de medidas de electroconductividades; obteniendo los mismos resultados que con el ensayo mecánico propuesto por la norma ASTM C618. En este ensayo se ha encontrado que en algunos casos, se produce el fenómeno de absorción negativa del $\text{Ca}(\text{OH})_2$, lo cual explica porqué los compuestos de calcio, magnesio, sodio, o potasio, presentes en las cenizas volantes, son solubles en soluciones de hidróxido cálcico, parcialmente saturadas. Según algunos autores, las soluciones alcalinas no pueden encontrarse en equilibrio con una disolución saturada de hidróxido cálcico.

Hubbard (H10) ha propuesto un índice llamado PPI (Índice del potencial puzolánico) que predice el potencial de reacción de una ceniza para combinarse con los iones de calcio de la pasta de ce-

mento, y que participa en las resistencias a largo plazo. Este índice es la relación molar $K_2O/Al_2O_3 \times 100$ y está relacionado directamente con la concentración de cenosferas vítreas. Indicando que todo el aluminio (Al_2O_3) presente en la ceniza volante procede de las impurezas arcillosas del carbón, mientras que el K_2O es función de la proporción del mineral ilita. Según este índice se establecen tres categorías:

- Clase 1: $(K/A) \times 100 \geq 1$
cenizas con alta reactividad.
- Clase 2: $(K/A) \times 100 < 1$
cenizas de reactividad media.
- Clase 3: $(K/A) \times 100 < 0,5$
cenizas de baja reactividad.

9. RADIOACTIVIDAD DE LAS CENIZAS VOLANTES

La mayor parte de los materiales naturales como rocas, minerales, carbones y otros, presentan como característica general, su radiactividad. Esto se debe, a que pequeñas cantidades de ciertos elementos trazas en los materiales, se desintegran espontáneamente, con emisión de radiaciones corpusculares o electromagnéticas, que proceden del núcleo atómico. La radiación corpuscular está compuesta de rayos alfa (α) y/o beta (β) que son, respectivamente, átomos de helio ionizados y electrones, mientras que la radiación electromagnética está constituida por rayos gamma (γ), procediendo todas estas radiaciones del núcleo atómico.^(A1)

Las radiaciones pueden ser: primarias para los rayos alfa o beta, con períodos de desintegración de más de 108 años y secundarias si se originan a partir del U^{238} , U^{235} y Th^{232} ; con períodos cortos de semidesintegración, provocados por reacciones nucleares inducidas.^(A1) En la radiactividad se suelen medir tres magnitudes:

- La radiactividad: es el número de desintegraciones espontáneas, por unidad de masa y de tiempo, de un elemento inestable dado y cuya unidad en el sistema SI es el curie (Ci).
- La radiación o exposición: es la cantidad de radiación que produce una unidad electrostática de iones por centímetro cúbico, se mide en Roentgen.^(A1)
- Dosis absorbida: es la cantidad de radiación absorbida por un cuerpo vivo. La unidad es el "Rad".^(A1)

La radiactividad natural de los materiales de construcción se debe generalmente, a los núcleos de Ra^{226} , Th^{232} y K^{40} , presentes en ellos.

En la Tabla 2 expuesta anteriormente, se puede ver que el contenido de uranio en las cenizas varían entre un mínimo de 0,8 ppm hasta un máximo de 33.1 ppm en los carbones bituminosos. El contenido de potasio-40, torio-232 y elementos radiactivos de la serie uranio-238, confiere a las cenizas volantes una radiactividad algo superior a la de los materiales ordinarios de construcción.^(A1)

El gas radón-222 es un producto de desintegración del radio-226 y del uranio-238, con un período de semidesintegración de 3,82 días para este último. El radón se desintegra en seis etapas, con la formación de los siguientes elementos intermedios: Th^{234} , Pa^{234} , U^{234} , Th^{230} y Ra^{236} . El radón a la vez se desintegra, originando el elemento plomo (Pb^{206}), a través de otros productos intermedios: Pa^{210} , Pb^{214} , Pb^{210} y Bi^{210} . Este gas puede salir al aire y permanecer en la atmósfera perjudicando la estructura de los cuerpos vivos.^(A1) Para Bijen la emanación de radón desde la ceniza volante es muy baja debido a la densa estructura vítrea de estos residuos.^(A1)

Actualmente en Suecia existe un límite para la concentración de radón en el interior de edificios de 75 Bq/m³. En Alemania el límite establecido para las concentraciones de uranio y torio en los materiales es de 10 nCi/kg, que equivale a 370 Bq/kg.^(A1)

BIBLIOGRAFÍA

- A1. Alonso Ramírez, J.L.; "Origenes, tipos y caracterización de las cenizas volantes", MOPU-CEDEX, Cuaderno de Investigación C27, Madrid 1990.
- A3. Asociacion de Investigaciones Industrial Electrica (ASINEL) "Las cenizas volantes y sus aplicaciones", Asoc.Inv.Ind.Elct., 3a edición, Madrid, Diciembre 1982.
- B24. Brown P.W., "Limitations to fly ash use in blended cements", U.S. Department of Commerce. National Bureaus of Standars.
- C2. Calleja, J."Cenizas, cementos, y hormigones con cenizas" en "Cementos con adiciones en pavimentos de hormigón", en la Reunión anual de 1982 de la Asociación Brasileña de Pavimentación, en Brasilia, y sobre "Cementos con adiciones para hormigón de cimentaciones y obras subterráneas" en la reunion conmemorativa del 10? Aniversario del IBRACON (Instituto Brasileiro do Concreto) y en la 33a Reunión de Técnicos de la Industria del cemento, de la ABCP (Associaçao Brasileira de Cimento Portland, en Sao Paulo-Brasil del 22 al 28 de Julio de 1982).
- C3. Cabrera, J.G.; Cusens, A.R.; "The use of PFA in concrete"; International Symposium; Vol.1 and 2, Leeds, 1982.
- C4. Cabrera J.G.; "The use of pulverized fuel ash to produce durable concrete," Improvement of concrete durability. Thomas Tel-ford Ltd., 1985.
- C5. Calleja, J. "Empleo de cementos con elevado contenido de adición de cenizas". Curso sobre presas de hormigón compactado con rodillo. Mayo 28, Santander, 1990.
- D20. Dhir R.K., "Strength characteristics of concrete containing PFA additive", Silic.Industriels 44, pp.23-29, 1979.
- D21. Diamond, S.; "Characterization and classification of fly ash in terms of certain specific chemical y physical parameters", Int.Sym. on the use of pfa in concrete, Ed. Cabrera J.G and Cusens A.R., Vol. 2, pp. 9-22, Leeds, 1982.
- E1. Entin Z.B., Kuznetsova T.V., Dmitriev A.M., et Lepeshenkova G.G., "Hydration mechanisms", Int.Sym. on the use of pfa in concrete, Ed. Cabrera J.G and Cusens A.R., Vol. 1, pp. 5-16, Leeds, 1982.
- F20. J.G and Cusens A.R., Vol. 1, pp. 95-110, Leeds, 1982.
- Feldman R.F., "Significance of porosity measurements on blended cement performance", Proc.1st Int.Conf. on the use of flyash, silica fume, slag and other mineral by products in concrete, Montebello, Que., Can., SP 79, Vol.1, pp. 415-434, 1983.
- G2. Garcia Rosselló, Julian. "Las cenizas volantes en los hormigones para presas". Madrid, 1987.
- G11. Guillaume, L."Controle simple des cendres volantes pouzolaniques ajoutées aux ciments portland artificiels", Rev.Materiaux, Nº 517, pp.272-273, 1958.
- H2. Hopkins, C.J.; Cabrera J.G., "The shape factor: A parameter to assess the effect of pulverised fuel ash on the flow properties of cement pastes and concrete" Silicate Conference China, 1985.
- H10. Hubbard F.H., "A compositional index of the pozzolanic potential of pulverizedfuel ash", J. Mater. Science Letters, 3, Nº 11, pp.958-960, 1984.
- J11. Jambor J., "Une nouvelle méthode de détermination de l'activité pouzzolani-que", Rev. Materiaux Nº 564, pp.240-256, 1962.
- L1. Luxan M.P., Sanchez de Rojas I., Soria, F.; "Caracterización de varias cenizas volantes españolas" A.C.-I.21-25 Abril,-1986.MADRID.
- L12. Leonard R.J., "Pozzolanic reactivity study of fly ash", Highway Res. Board, Bull.231, pp.1-17, 1959.
- M26. Minnick L.J., "Reactions of calcium and magnesium compounds with pulverized coal fly ash", The Ann Meet. of Amer.Inst.-Minnig, Metallurgical and Petroleum Engrs. New York, 1-968.
- M27. Martín P.A., "Análisis por activación neutrónica de arsénico, galio, germanio, indio, manganeso, oro, renio y uranio en cenizas de carbones", Ensayos e Investigaciones, 1. Nº1, pp. 18-28, 1982.
- N6. Norma UNE 80-302-85, "Especificaciones químicas para los constituyentes del cemento".
- O5. Owens P.L., "Fly ash and its usage in concrete", Journal, Concrete Spciyt, Vol.13, pp.21-26, England, 1979.
- R15. Raask E., "Properties and charateristics", Int.Sym. on the use of pfa in concrete, Ed. Cabrera J.G and Cusens A.R., Vol. 1, pp. 5-16, Leeds, 1982.

- R16. Raask E., Power Ind. Research, 1, 233. 1981.
- S1. Sersale, R.; "Structure and characterisation of pozolanas and of fly ashes," VIIth Int.Con.Chem.Cem.; Vol I, Sub-theme IV 1/3-1/18; Pa-rís ,1980.
- S20. Soria Santamaría F."Adiciones y cementos con adiciones", Instituto Eduardo Torroja (CSIC), Fundación Gomez-Pardo, Tema N° 18, pp.1-56, Madrid, 1987.
- S21. Steopoe,"Sur la détermination de l'activité hydraulique des pouzzolanes", Rev. Materiaux, N°492, pp.210-212, 1956.
- T15. Tognon G., "Combined lime and specific surface area of the hydration products of lime-pozzolana and lime-fly ashes mixes", Proc.Sympos.Mater. Res.Soc., pp.145-154.
- V1. Venuat, Michel; Papadakis Michel; "Control y ensayo de cementos, morteros y hormigones"; Ediciones URMO,S.A; Bilbao, 1975.