

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. CARACTERIZACIÓN DE LAS CENIZAS VOLANTES

4.1.1. CARACTERIZACIÓN FÍSICA

En el estudio de caracterización física se han incluido los análisis de contenido de humedad, las pérdidas a la incineración, distribución granulométrica, densidad real y aparente, porosidad y superficie específica. Estos parámetros fueron seleccionados por su incidencia en la reactividad de las cenizas para la síntesis de zeolitas.

4.1.1.1. Humedad y pérdidas a la incineración

La determinación de estos dos parámetros es de gran importancia debido a que un alto contenido de humedad o de pérdidas a la incineración influye negativamente en el proceso de conversión a zeolita, al implicar una menor presencia de fases no reactivas durante la síntesis. La pérdida a la incineración se debe generalmente a la presencia de inquemados o de fases minerales inestables a altas temperaturas.

La Tabla 4.1. resume los resultados obtenidos. Estos muestran un bajo contenido de humedad <1% para todas las cenizas volantes, excepto en Tasajero con 26.7%, debido al hecho de que las muestras fueron tomadas directamente de los precipitadores electrostáticos con excepción de Tasajero la cual fue tomada de la balsa de decantación.

Los resultados de la determinación de la pérdida a la incineración muestran un rango de variación más amplio, con el valor más alto (16.2%) determinado para la ceniza volante de Tasajero. El porcentaje de pérdida a la incineración puede ser un indicador de la eficiencia de combustión de una central termoeléctrica. Se han diferenciado los siguientes grupos de acuerdo al porcentaje de pérdidas a la incineración:

- a) Las cenizas volantes colombianas Paipa y Tasajero, junto con Escatrón, presentan valores muy elevados: 12.8, 13.0 y 16.2% respectivamente. En el caso de Escatrón este valor se debe al sistema de combustión de lecho fluidizado utilizado (FBC) el cual produce altos contenidos en carbonatos mientras que en las cenizas volantes restantes se debe a la presencia de carbón inquemado.

4. Resultados y discusión

- b) Compostilla, Meirama y Cercs valores entre 5.7 y 6.5%.
- c) Escucha, As Pontes, Espiel, Los Barrios y Soto de Ribera presentan pérdidas a la incineración entre 3.0 y 3.9%.
- d) Teruel, La Robla, Narcea, Dou He y Puertollano muestran valores entre 1.1 y 1.9%.
- e) Las cenizas sudafricanas SA-1, SA-2 y SA-3 presentan los valores más bajos, cercanos al 1.0%.

De acuerdo a los resultados de las pérdidas a la incineración se puede concluir que las cenizas volantes españolas, con excepción de Escatrón, presentan tres grados de eficiencias de combustión. Las centrales térmicas colombianas muestran grandes deficiencias en sus sistemas de combustión y las de Sudáfrica muestran los mejores rendimientos (Figura 4.1).

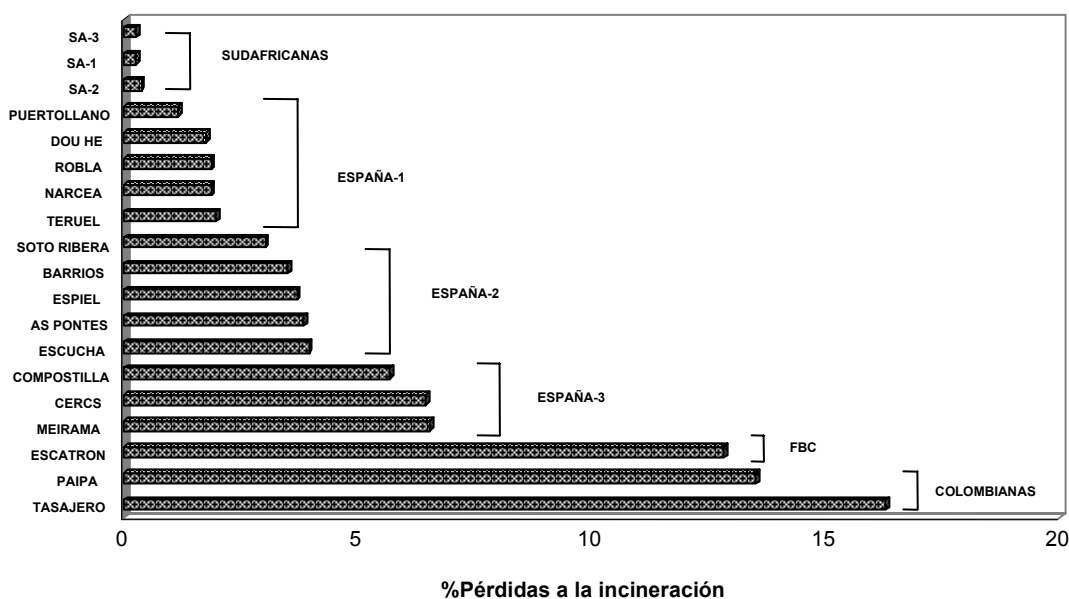


Figura 4.1. Porcentaje de pérdidas a la incineración de las cenizas volantes en estudio.

4.1.1.2. Densidad real y aparente

La densidad real muestra un valor promedio de 2.4 g cm^{-3} , el valor mínimo observado es de 2.2 g.cm^{-3} en Dou He y un valor máximo de 2.8 g cm^{-3} en Escucha. Los resultados se muestran en la Tabla 4.1.

Hemmings y Berry (1985), argumentaron que las partículas ricas en fase vítrea con inclusiones de mullita y cuarzo presentan densidades entre 2.0 y 2.5 g cm^{-3} .

Las partículas con fase vítrea aluminosilicatadas cálcicas presentan densidades ligeramente menores a 2.5 g cm^{-3} , mientras que las densidades superiores a 2.6 g cm^{-3} se deben a la presencia abundante de óxidos desligados de la fase vítrea (tales como cal y óxidos de hierro) o de sus sales derivadas (anhidrita).

En Puertollano, Soto de Ribera, Narcea y Espiel el factor predominante en la variación de la densidad viene dado por el contenido de vidrio, de forma que a mayor contenido de vidrio mayor densidad en las cenizas. En Escucha, Barrios, Meirama, As Pontes, Compostilla y Teruel la variación de la densidad está determinada por el contenido de fases ricas en hierro. En Cercs y Escatrón el factor que interviene es el alto contenido de fases minerales ricas en calcio como calcita, cal y anhidrita, lo que las convierte en las de mayor densidad real.

La Robla presenta un comportamiento particular debido a que su alta densidad (2.7 g cm^{-3}), viene dada por la suma de todos los factores anteriores. Esta ceniza tiene altos contenidos de vidrio, magnetita y cal.

Dou He se destaca por su baja densidad real 2.2 g cm^{-3} debido a la ausencia de fases de hierro y cálcicas y a un alto contenido de mullita. Las cenizas volantes sudafricanas tienen valores medios de densidad real, (SA1, 2.4 g cm^{-3} ; SA2, 2.3 g cm^{-3} y SA3, 2.2 g cm^{-3}) que vienen dados principalmente por las fases cristalinas de aluminosilicatos (cuarzo y mullita). Las cenizas volantes colombianas, a pesar de presentar un alto contenido en carbón inquemado, el factor más influyente en la densidad (2.3 g cm^{-3} en las dos cenizas) son los niveles elevados de fases cristalinas aluminosilicatadas.

Los resultados de la densidad aparente se resumen en la Tabla 4.1. La densidad aparente de las muestras tiene un valor promedio de 0.9 g cm^{-3} . El valor más alto es el de la ceniza volante de Teruel (1.0 g cm^{-3}) y el más bajo corresponde a Paipa (0.6 g cm^{-3}). El factor predominante que influye en la variación de la densidad aparente es la porosidad de la muestra de ceniza volante como se observa en la Tabla 4.1. A mayor porosidad el valor de la densidad aparente es menor. También un factor a tener en cuenta, en valores de la densidad baja es la presencia de cenoesferas e inquemados.

4.1.1.3. Porosidad

El valor de porosidad máximo de las cenizas volantes estudiadas es de 75.7% (Paipa) y los valores mínimo se presentan en Espiel (55.6%) y en Soto de Ribera (57.0%). El valor promedio de la porosidad de las cenizas volantes en estudio es de 65.0% (Tabla 4.1). Por lo tanto el rango de variación de porosidad de las cenizas volantes no es muy amplio.

4. Resultados y discusión

El valor más alto en Paipa se debe al tamaño y morfología de las partículas y a la presencia de partículas de inquemados de alta porosidad. En el caso de Espiel el valor bajo puede deberse a la heterogeneidad de tamaño de las partículas presentes, mientras que en Soto de Ribera puede ser debido a que presenta una distribución de tamaño de grano compleja con dos modas granulométricas altas una entre 10 y 100 μm y otra $>600 \mu\text{m}$.

4.1.1.4. Superficie específica BET

La superficie específica promedio de las cenizas volantes analizadas fue de 3.6 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ (Tabla 4.1.). Estos valores tienen concordancia con los resultados de superficie específica para cenizas volantes dados por Davini (1995). Los valores de la superficie específica se ven alterados por diferentes razones, principalmente por el contenido de carbón (Luxan 1986). El valor más bajo lo presenta Escatrón con una superficie específica de 1.6 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ y un valor máximo de 12.4 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ en Meirama.

Las cenizas volantes de Meirama, Tasajero y Paipa presentan los valores más altos de superficie específica, muy por encima del promedio, debido a las características morfológicas de estas cenizas volantes, a la presencia de partículas de aluminosilicatos de alta porosidad en Meirama y al alto contenido en inquemados de alta porosidad Paipa y Tasajero.

Tabla 4.1. Contenido de humedad (%HUM), pérdidas a la incineración (%P.F.), densidad real, (D.R.), densidad aparente (D.A.), porosidad (%POR) y superficie específica (S.E.) de las cenizas volantes seleccionadas.

	%HUM	%P.F.	D.R.(g cm^{-3})	D.A.(g cm^{-3})	%POR	S.E.($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)
ESCATRON	0.09	12.81	2.51	0.98	60.96	1.58
TERUEL	<0.01	1.95	2.78	1.05	62.23	1.85
ESCUCHA	0.03	3.95	2.80	0.98	65.00	3.48
ROBLA	0.06	1.85	2.26	0.91	59.73	2.06
COMPOSTILLA	0.39	5.68	2.68	1.02	61.94	3.14
MEIRAMA	1.00	6.54	2.48	0.67	72.98	12.40
NARCEA	0.03	1.85	2.36	0.89	62.29	1.67
AS PONTES	0.30	3.84	2.43	0.85	65.02	5.70
CERCS	0.28	6.44	2.44	1.00	59.02	2.13
PUERTOLLANO	0.06	1.14	2.20	0.69	68.64	2.73
ESPIEL	0.06	3.69	2.25	1.00	55.56	1.76
BARRIOS	<0.01	3.49	2.32	0.65	71.98	2.61
SOTO RIBERA	0.16	3.01	2.21	0.95	57.01	1.83
DOU HE	0.22	1.73	2.18	0.66	69.72	2.01
SA-1	<0.01	0.09	2.40	0.85	64.58	1.99
SA-2	0.01	0.14	2.31	0.78	66.23	1.30
SA-3	<0.01	0.08	2.24	0.66	70.54	1.94
PAIPA	0.38	13.03	2.30	0.56	75.65	6.51
TASAJERO	26.72	16.23	2.30	0.75	67.39	11.21

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

4.1.1.5. Distribución del tamaño de grano

La influencia de esta característica en la reactividad de las cenizas volantes para la síntesis de zeolitas viene dada por la misma razón expresada anteriormente, en cuanto más fina sea la distribución granulométrica se obtiene mayor reactividad.

La Tabla 4.2. muestra resultados del análisis granulométrico. As Pontes presenta una distribución de tamaño de grano gruesa debido a la mezcla de ceniza volante con escoria.

Tabla 4.2. Resultados del análisis de tamaño de grano (μm) para las cenizas volantes estudiadas.

	percentil 10	mediana	percentil 90
SA1	1.9	5.0	8.5
SA3	3.8	12.1	40.3
SA2	3.8	15.5	41.0
Narcea	2.6	16.6	76.5
Compostilla	2.5	17.8	72.7
Teruel	4.2	18.3	67.0
Robla	2.2	19.2	79.3
Cercs	2.5	20.3	92.6
Espiel	2.5	21.5	91.8
Escatrón	2.4	22.0	101.1
Dou He	3.4	22.6	94.6
Los Barrios	4.0	24.1	93.4
Puertollano	3.2	27.0	118.4
Paipa	5.8	36.5	118.3
Soto de Ribera	6.4	36.8	244.0
Meirama	8.3	42.3	161.8
Escucha	4.9	47.0	192.4
Tasajero	11.0	58.6	238.3
As Pontes	11.0	112.0	405.0

Las cenizas volantes de Meirama, Soto de Ribera, Escucha también poseen un tamaño de grano grueso (Figura 4.2). Meirama, Paipa, Tasajero y SA1 presentan una distribución normal de tamaño de grano, con modas más altas cerca de 100 μm , mientras que la SA3 presenta una moda más alta cerca de 10 μm y la SA2 de 40 μm (Figura 4.2). Sin embargo, Soto de Ribera muestra una distribución compleja con dos modas granulométricas altas, una entre 10 y

4. Resultados y discusión

100 μm y la otra $>600 \mu\text{m}$ inducida por la presencia de cenoesferas gruesas tal como se comprobó por tamizado manual. Las otras cenizas volantes presentan granulometría similar con medianas próximas a 15-20 μm (Figura 4.3.).

Las cenizas volantes de Escatrón, Teruel, Escucha, Robla, Compostilla, Narcea, Cercs, Dou He, Puertollano, Los Barrios y Espiel presentan una distribución granulométrica caracterizada por una moda de tamaño de grano $<1 \mu\text{m}$ y otra entre 10 y 100 μm (principalmente entre 20 y 60 μm). La moda fina puede ser debida a las altas eficiencias de los precipitadores electrostáticos o al uso de una tecnología de combustión que produce niveles considerables de partículas finas de cenizas volantes.

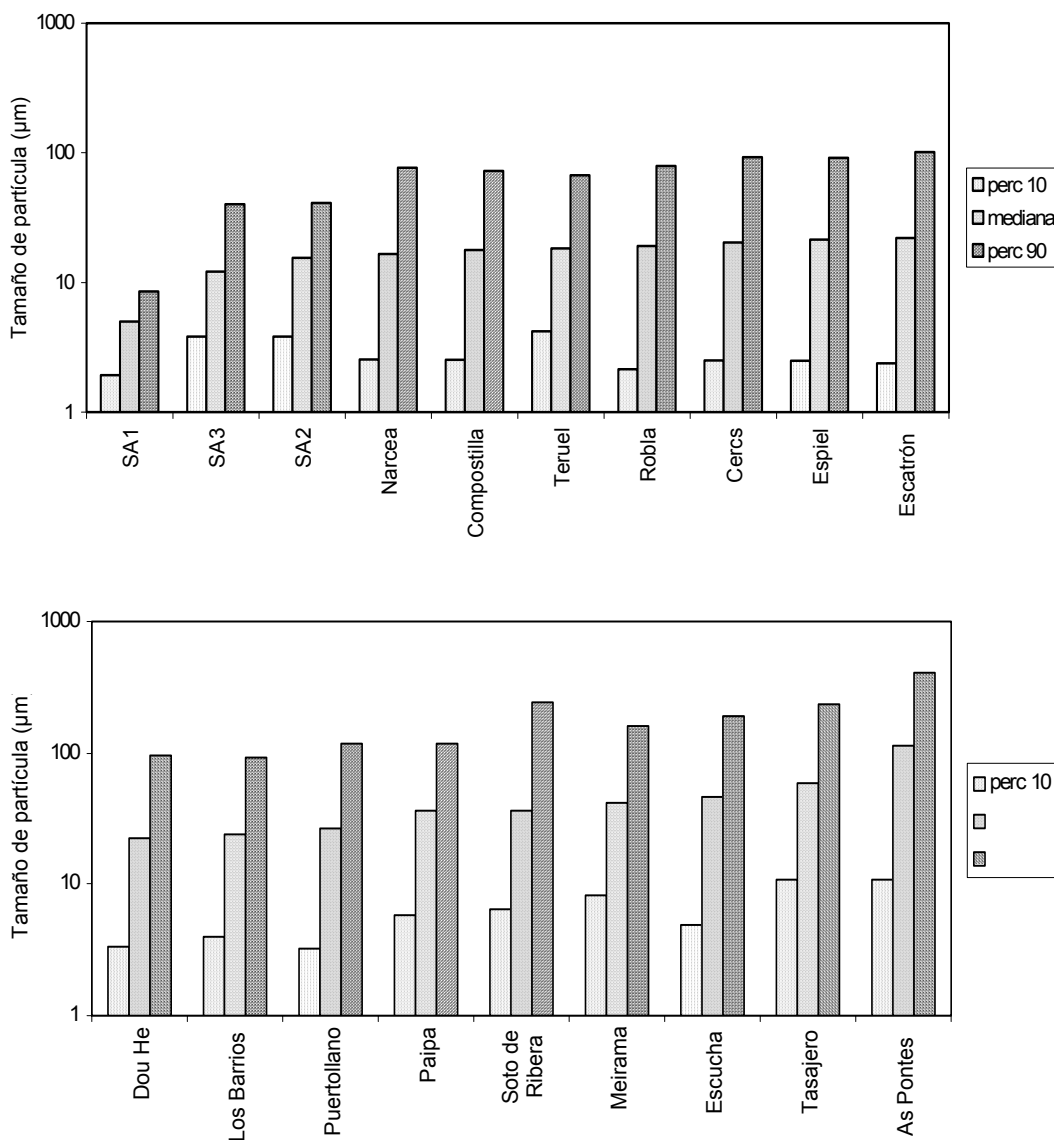


Figura 4.2. Análisis de tamaño de partícula de las cenizas volantes.

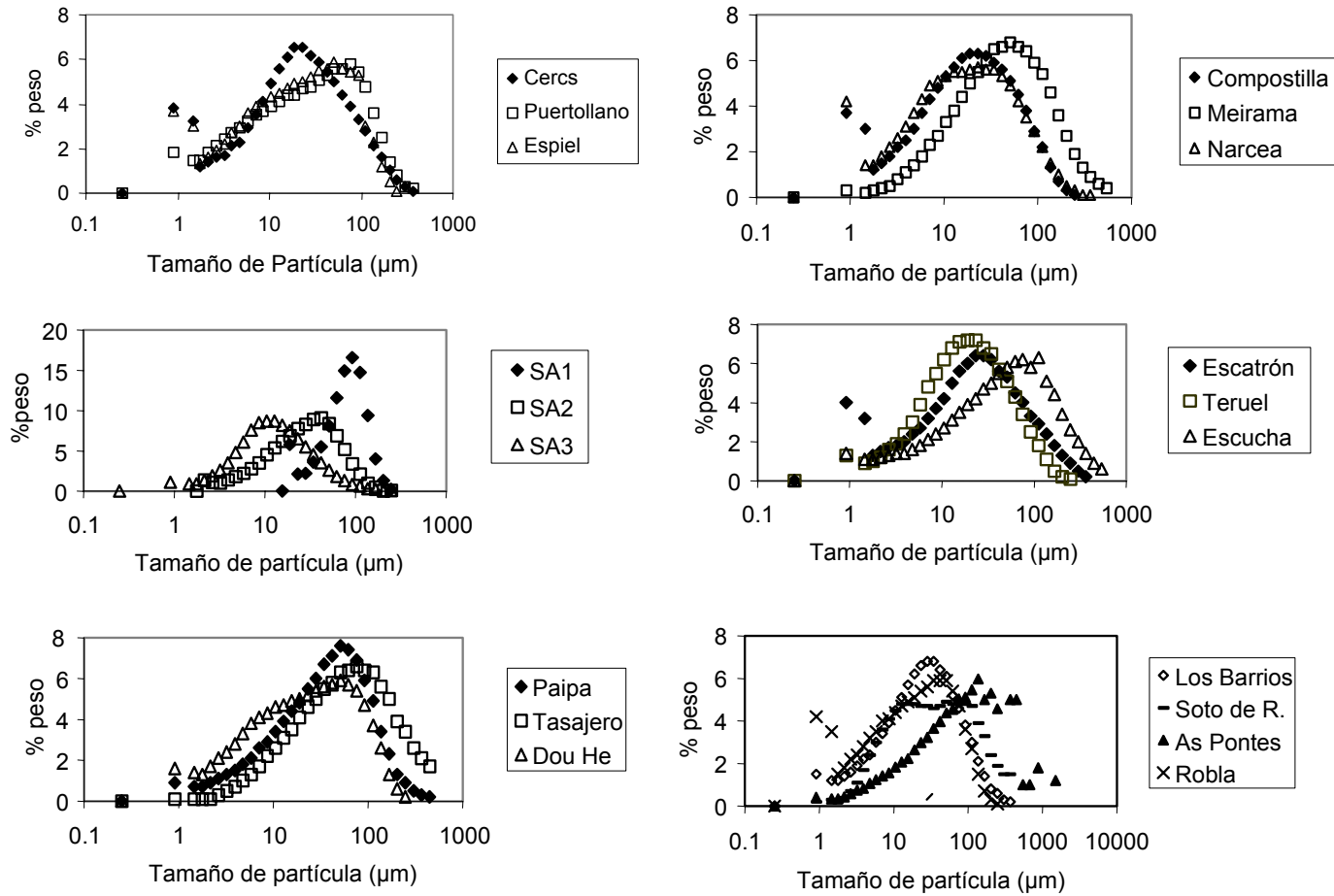


Figura 4.3. Distribución granulométrica de las cenizas volantes estudiadas.

4.1.1.6. Análisis morfológico

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

- a. De aspecto típico (Figura 4.4a) con presencia mayoritaria de formas esféricas de diferente diámetro. Son ejemplo de este tipo de cenizas volantes las de Teruel, Escucha, La Robla, Compostilla, Narcea, Los Barrios y Espiel.
- b. Cenizas volantes homogéneas con abundante presencia de partículas esféricas de tamaño fino (Figura 4.4b): Dou He, SA1, SA2 y SA3.
- c. Cenizas volantes heterogéneas, con presencia de partículas de tamaños finos y grandes tanto esféricas como irregulares compuestas de vidrio aluminosilicatado con porosidad muy elevada. (Figura 4.4c): Meirama.
- d. Con alto contenido de formas irregulares principalmente de carbón inquemado (Figura 4.4d). Paipa y Tasajero.
- e. Cenizas volantes con presencia mayoritaria de partículas irregulares ricas en calcio (Figura 4.4e): Escatrón y Cercs.
- f. Cenizas volantes con partículas esféricas e irregulares de tamaño grueso (Figura 4.4f): As Pontes.

Las cenizas volantes están formadas principalmente por un conjunto de microesferas; unas compactas (Figura 4.5a), otras huecas (cenoesferas) y otras rellenas de esferas más pequeñas (pleuroesferas Figura 4.5b), algunas veces se pueden presentar aglomerados de pequeñas esferas (Figura 4.5c). Estas esferas están compuestas principalmente por aluminosilicatos amorfos aunque se puede ver en algunas de ellas la cristalización de la mullita (Figura 4.5.d). Las esferas también pueden estar constituidas en su totalidad por magnetita (Figuras 4.5.e y f)

La microestructura de la mayor parte de las partículas esféricas aluminosilicatadas se caracteriza por una estructura de agregados aciculares, a veces radiales, de mullita formando un enrejado compacto cuyos huecos se encuentran ocupados por material vítreo aluminosilicatado de proporciones variables de Ca, Fe, Na y K. En la masa vítrea a veces pueden localizarse además concreciones de magnetita, sílice y feldespatos (Figura 4.6.).

Síntesis de zeolitas a partir de cenizas volantes de centrales termoeléctricas de carbón

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

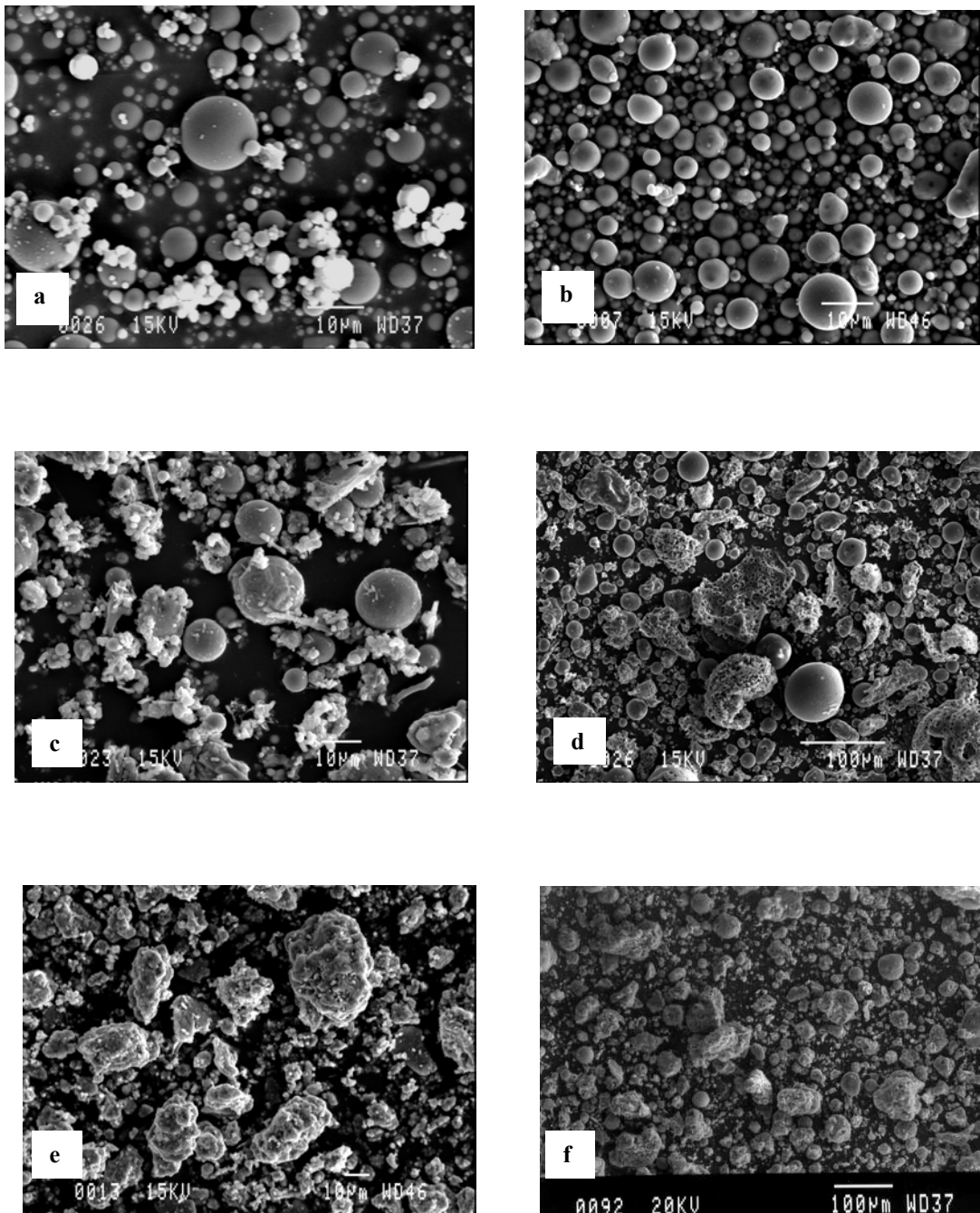


Figura 4.4. Diferentes tipos morfológicos presentes en las cenizas volantes. a, Narcea; b, SA1; c, Meirama; d, Tasajero; e, Escatrón; f, As Pontes

4. Resultados y discusión

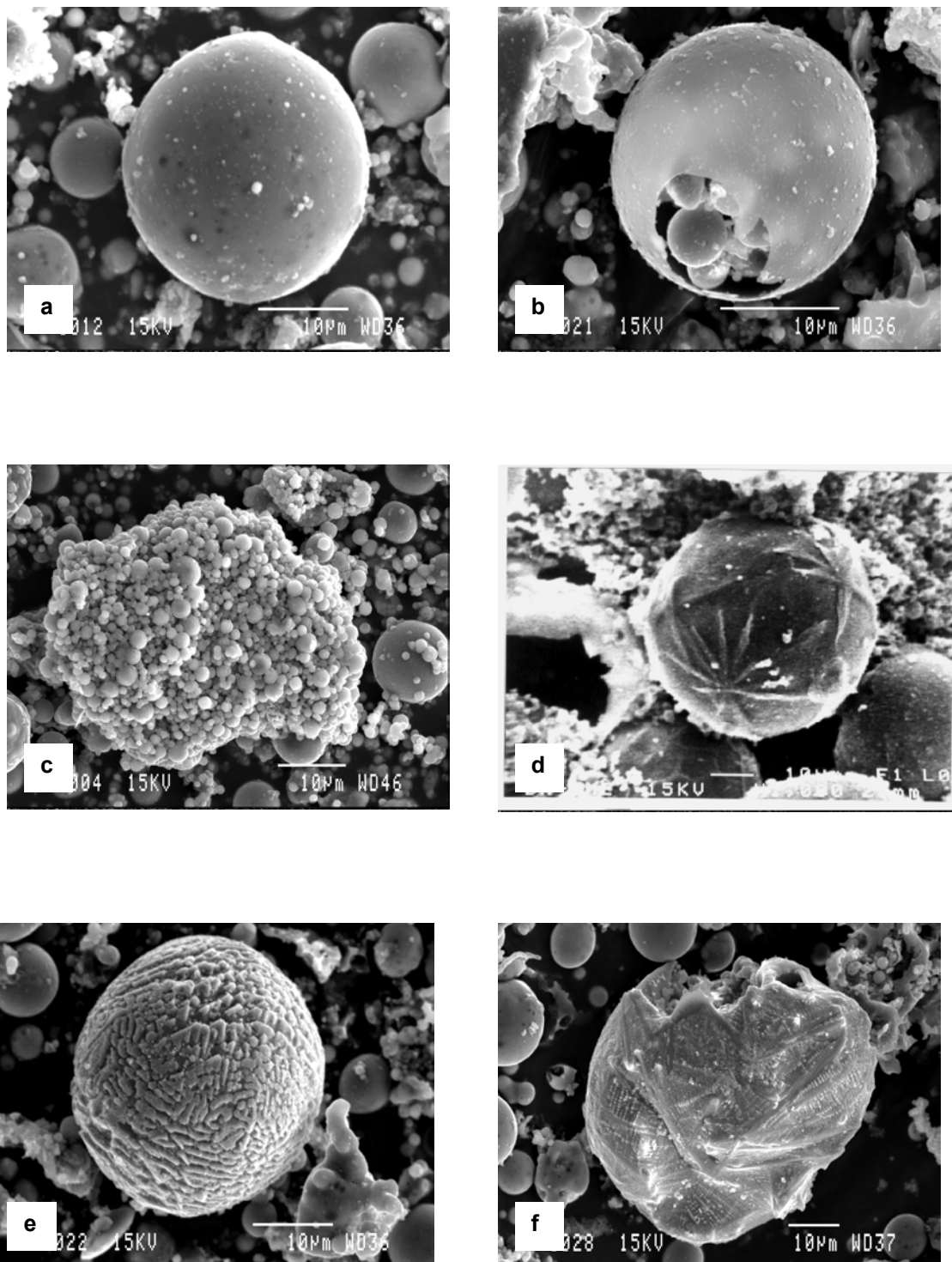


Figura 4.5. Diferentes tipos de partículas esféricas presentes en las cenizas volantes.