

# Características de cenizas volantes españolas

## *Characteristics of spanish fly ashes*

M. P. DE LUXAN, y  
 M. I. SANCHEZ DE ROJAS, Dras. en Ciencias Químicas  
 F. SORIA, Dr. en Química Industrial  
 IETcc/CSIC  
 Serrano Galvache, s/n. 28033 Madrid/España

Fecha de Recepción: 29/1/88

### RESUMEN

*Este trabajo tiene por objeto la caracterización de las cenizas volantes producidas en las Centrales Termoeléctricas españolas, según un muestreo realizado entre 1981 y 1982.*

*El estudio comprende las siguientes características: físicas (distribución del tamaño de partículas, ...); químicas (análisis químico, ...); y mineralógicas (aplicación de las técnicas instrumentales de difracción de rayos X y espectroscopía de absorción infrarroja).*

*Desde un punto de vista general, se puede afirmar que las muestras de ceniza volante estudiadas son semejantes a las producidas en otros países.*

*Los resultados obtenidos son una aportación al conocimiento de las cenizas volantes españolas y forman parte de los antecedentes de las investigaciones llevadas a cabo en años posteriores.*

### SUMMARY

*The purpose of this study is the characterization of fly ashes produced by Spanish thermoelectric power plants, according to sampling taken in 1981 and 1982.*

*The study takes in the following characteristics: physical characteristics (size distribution of particles, ...); chemical ones (chemical analysis...); and mineralogical ones (application of instrumental techniques of X-ray diffraction and infrared absorption spectroscopy).*

*From a general point of view, it can be said that the samples of Spanish fly ashes are similar to those produced in other countries.*

*The results obtained are a contribution to the knowledge of Spanish fly ashes and form part of the antecedents of investigations carried out in subsequent years.*

### 1. INTRODUCCION

La producción de cenizas volantes en España ha sido creciente en estos últimos años, debido tanto a la aparición de nuevas Centrales Termoeléctricas como al aumento de su capacidad por ampliación y mejora de las ya existentes, oscilando en la actualidad alrededor de los 12 millones de t/año, de las cuales tan sólo se utilizan para diferentes usos el 10 % aproximadamente; por esto, sigue siendo de gran interés la búsqueda de nuevas aplicaciones de estos subproductos industriales, en los más diversos campos.

Concretamente, hoy día en la construcción, se pueden utilizar bien como materia prima en la fabricación de clínker, o bien incorporadas a cementos y hormigones, en productos prefabricados, materiales cerámicos, ...

Este trabajo ofrece un estudio de cenizas

### 1. INTRODUCTION

*The production of Spanish fly ashes has increased in recent years, due both to the appearance of new Thermoelectric power plants as well as the increase of their capacities through the enlargement or bettering of those already in existence. Production currently oscillates around 12 million tons/year, of which only around 10 % are put to various uses. For this reason, the search for new uses of these industrial by-products continues to be of great interest to many fields.*

*Concretely, and with respect to the current construction industry, these by-products are today being used as raw material in the production of clinker, or incorporated in cements and concretes, in prefabricated products, ceramic materials, etc.*

*This paper is a study of Spanish fly ashes*

volantes españolas con el fin de conocer las características de estos materiales para usos futuros.

El muestreo se efectuó entre los años 1981 y 1982, alcanzando a las Centrales Termoeléctricas en funcionamiento y cuya localización se puede observar en el mapa adjunto.

En él incluyen también, entre paréntesis, las Centrales Termoeléctricas más recientes, cuyo combustible es el carbón.

having as objective the determination of the characteristics of these materials with an eye to future uses.

The collection of samples was carried out in 1981 and 1982, and covered all thermoelectric power plants in service, the locations of which can be seen on the accompanying map.

Also included on the map are the most recent coal-fired Thermoelectric power plants (in parentheses).

**CENTRALES TERMOELECTRICAS**

COMBUSTIBLE: CARBON

**THERMOELECTRIC POWER PLANTS**

FUEL: COAL



En la TABLA I se recoge la procedencia de cada una de las muestras de ceniza volante, en lo que se refiere al tipo de carbón de origen y a las Centrales Termoeléctricas. Se incluye también la numeración asignada para este trabajo.

TABLE I show the source of each sample of fly ash collected, including the type of source coal and the thermoelectric power Plants. It also includes the number assigned each sample for purposes of this study.

TABLA I

TABLE I

MUESTRA N.º	SITUACION DE LA CENTRAL TERMOELECTRICA DE PROCEDENCIA	CARBON DE ORIGEN
1	Palencia (Guardo)	Hulla y Antracita
2	La Coruña (P. de G. Rodríguez)	Lignito
3	León (La Robla)	Hulla y Antracita
4	Ciudad Real (Puertollano)	Hulla
5	Córdoba (Puentenuevo)	Hulla y Antracita
6; 7	Asturias (Soto de la Ribera)	Hulla
8; 9	Barcelona (Serchs)	Lignito
10; 11	Asturias (Avilés)	Hulla
12	Zaragoza (Escatrón)	Lignito
13; 14	León (Ponferrada)	Hulla y Antracita
15; 16	Mallorca (Alcudia)	Lignito
17	Teruel (Escucha)	Lignito
18	Asturias (Aboño)	Hulla y Antracita
19	Teruel (Andorra)	Lignito
20	Asturias (Lada)	Hulla y Antracita
21	La Coruña (Meirama)	Lignito

SAMPLE NO.	LOCATION OF THE THERMOELECTRIC POWER PLANT OF ORIGIN	SOURCE COAL
1	Palencia (Guardo)	Bitum. and Ant.
2	La Coruña (P. de G. Rodríguez)	Lignite
3	León (La Robla)	Bitum. and Ant.
4	Ciudad Real (Puertollano)	Bituminous
5	Córdoba (Puentenuevo)	Bitum. and Ant.
6; 7	Asturias (Soto de la Ribera)	Bituminous
8; 9	Barcelona (Serchs)	Lignite
10; 11	Asturias (Avilés)	Bituminous
12	Zaragoza (Escatrón)	Lignite
13; 14	León (Ponferrada)	Bitum. and Ant.
15; 16	Mallorca (Alcudia)	Lignite
17	Teruel (Escucha)	Lignite
18	Asturias (Aboño)	Bitum. and Ant.
19	Teruel (Andorra)	Lignite
20	Asturias (Lada)	Bitum. and Ant.
21	La Coruña (Meirama)	Lignite

## 2. CARACTERIZACION DE CENIZAS VOLANTES

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

Para realizar el análisis de las muestras se estableció, como criterio, no efectuar proceso de molienda previo y no alterar sus características iniciales. (Esto hizo que la muestra nº 8 se suprimiera por presentarse en tamaños superiores a 5 mm).

### 2.1. Características físicas

El tamaño de partícula de las cenizas volantes ejerce una influencia importante sobre las propiedades del cemento y del hormigón en los que se encuentran incorporadas, tales como, demanda de agua, trabajabilidad, y la reactividad de las cenizas que, a su vez, es determinante de la resistencia mecánica del producto final.

La finura no es la única variable que afecta a estas propiedades, sino que también se conjugan la morfología (las cenizas volantes, en general, están constituidas por esferas vítreas) y la textura superficial de los granos (1).

#### 2.1.1. Distribución granulométrica

El análisis granulométrico de cada una de las muestras se ha llevado a cabo mediante dos aparatos que proporcionan valores complementarios: el tamizador-neumático ALPINE, que dispone de tamices de luz de malla de 125, 90, 63, 45 y 32  $\mu\text{m}$ , y el elutriador-centrifugador BAHCO, que proporciona los valores inferiores de la curva granulométrica, para cuyo cálculo es necesario conocer la densidad real.

Las medidas de la densidad real se recogen, junto con otros valores, en la TABLA II.

Las curvas de distribución del tamaño de partículas obtenidas para cada una de las muestras de ceniza volante se han representado agrupadas según el tipo de carbón de procedencia en las figuras 1 (hulla), 2 (hulla y antracita) y 3 (lignito). Se puede observar cómo las curvas se sitúan en las mismas zonas de tamaño de partícula, independientemente del tipo de carbón de procedencia.

## 2. CHARACTERIZATION OF FLY ASHES

*The study takes in each of the samples of fly ash collected. It is necessary to point this out, since fly ash cannot be considered a homogenous material, even when it comes from the same source. For this reason, different sample may yield fly ash of differing characteristics.*

*With respect to the analysis of samples, the criterium of no prior grinding and no alteration of initial characteristics was established. (This caused Sample 8 to be thrown out, since the size of the particles of material proved superior to 5 mm).*

### 2.1. Physical Characteristics

*The size of the particles greatly influences the properties of the cement or concrete in which they are incorporated; properties such as the water demand, workability and the reactivity of the ashes which, in turn, is a determining factor in the mechanical resistance of the final product.*

*Fineness is not the only variable which affects these properties. Morphology (fly ash, in general, is made up of crystal spheres) and surface texture of the grains also combine to affect them.*

#### 2.1.1. Granulometric distribution

*The granulometric analysis of each of the samples has been carried out using two instruments which give complementary values: the ALPINE pneumatic sizer, which has sieves of 125, 90, 63, 45, and 32  $\mu\text{m}$ , and the BAHCO elutriator-centrifuge, which yields the lower values on the granulometric curve, for whose calculation it is necessary to know real density.*

*Measurements of real density are shown, along with other values, in TABLE II.*

*The particle size distribution curves obtained for each sample of fly ash are grouped according to the type of source coal in figure 1 (bituminous), 2 (bituminous and anthracite) and 3 (lignite). It can be seen that the curves are situated in the same zones of particle size, independent of the type of source coal.*

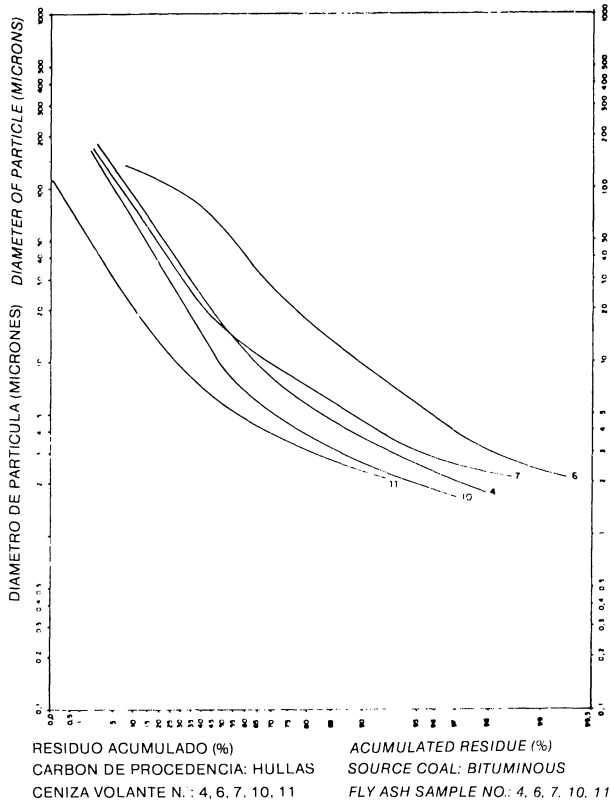


Fig. 1.—Curva de distribución del tamaño de partícula.  
 Fig. 1.—Particle size distribution curve.

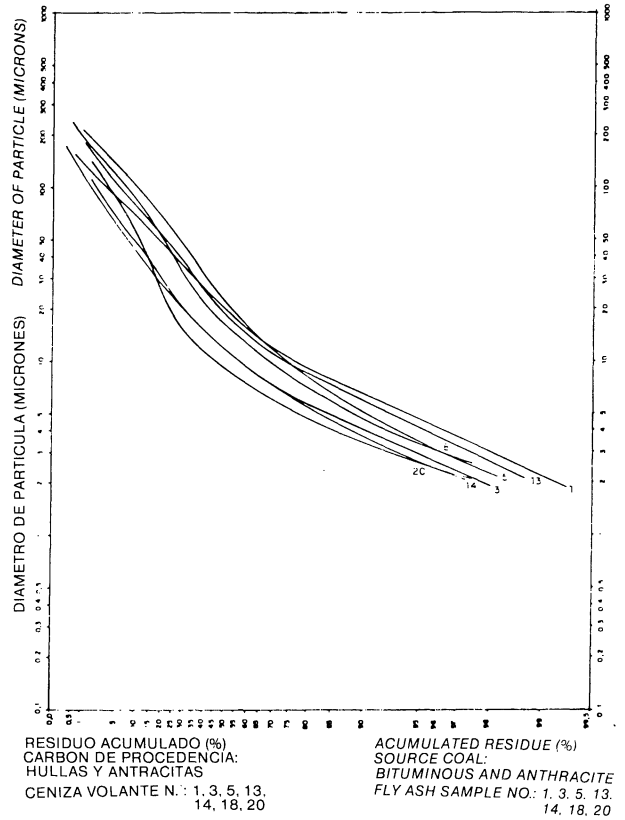


Fig. 2.—Curva de distribución del tamaño de partícula.  
 Fig. 2.—Particle size distribution curve.

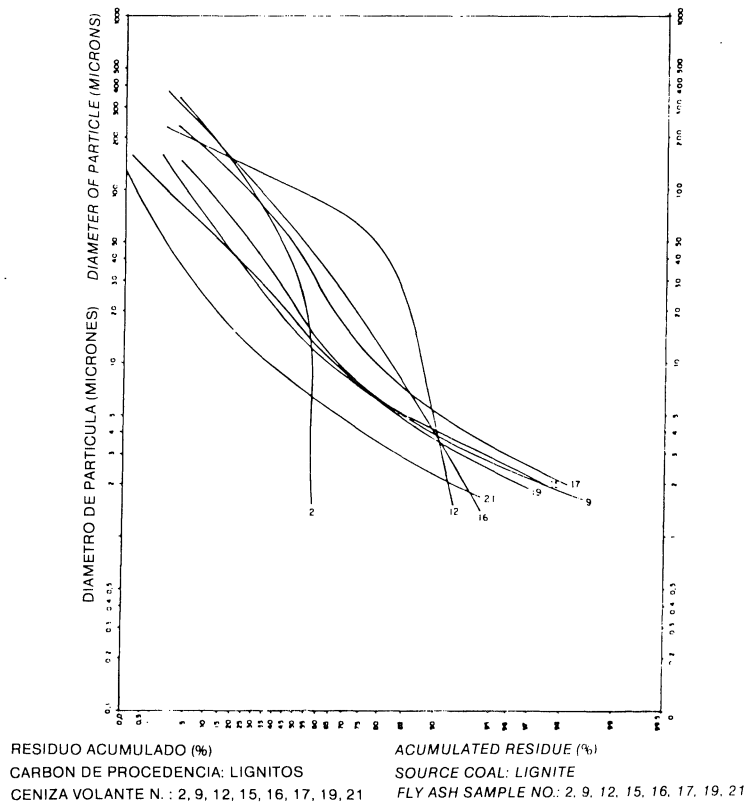


Fig. 3.—Curva de distribución del tamaño de partícula.  
 Fig. 3.—Particle size distribution curve.

TABLA II  
Características físicas de las cenizas volantes

Ceniza Volante N.º	Densidad real (g/cm <sup>3</sup> )	RESIDUO EN EL TAMIZ DE LUZ DE MALLA %	
		45 µm	90 µm
1	2,7	19,5	4,1
2	2,4	40,0	27,5
3	2,3	8,5	1,5
4	2,7	22,0	10,0
5	2,1	20,5	7,5
6	2,3	53,5	28,0
7	2,0	19,5	7,0
9	2,5	28,0	11,0
10	2,8	14,0	5,0
11	2,4	1,7	0,1
12	2,4	78,5	50,0
13	2,5	21,5	7,0
14	2,5	10,0	2,5
15	2,6	16,5	5,0
16	2,9	54,5	29,0
17	2,1	47,0	22,0
18	2,1	28,5	11,0
19	2,2	15,0	2,0
20	2,0	12,0	4,0
21	2,6	2,0	0,3

Las cenizas volantes poseen una granulometría que es consecuencia de cada una de las etapas del proceso de la Central Termoeléctrica en la que se generan (2) [tamaño de partículas del carbón original y su composición, que influye en la cuantía de inquemados, temperatura de combustión (3), sistema de captación de las cenizas, ...].

#### 2.1.2. Correlaciones entre diferentes fracciones granulométricas

En la mayoría de los países recogen, en sus normas sobre materiales puzolánicos (cenizas volantes), especificaciones en cuanto a la finura basadas en el valor de los residuos retenidos sobre tamices, y en especial en el tamiz de luz de malla de 45 µm (4), (5), ...

En España, actualmente se está elaborando la normativa sobre adiciones (cenizas volantes) al hormigón, y en la norma UNE 83 415, de reciente publicación, se incluyen especificaciones respecto a la cantidad

TABLE II  
Physical characteristics of fly ashes

Fly Ash no.	Real Density (g/cm <sup>3</sup> )	RESIDUE ON SIEVE (%)	
		45 µm	90 µm
1	2,7	19,5	4,1
2	2,4	40,0	27,5
3	2,3	8,5	1,5
4	2,7	22,0	10,0
5	2,1	20,5	7,5
6	2,3	53,5	28,0
7	2,0	19,5	7,0
9	2,5	28,0	11,0
10	2,8	14,0	5,0
11	2,4	1,7	0,1
12	2,4	78,5	50,0
13	2,5	21,5	7,0
14	2,5	10,0	2,5
15	2,6	16,5	5,0
16	2,9	54,5	29,0
17	2,1	47,0	22,0
18	2,1	28,5	11,0
19	2,2	15,0	2,0
20	2,0	12,0	4,0
21	2,6	2,0	0,3

The fly ash samples show a graduation which is the consequence of each of the processing stages of the thermoelectric power plant in which they are generated (2) (size of original coal particle and its composition, which effects the amount of unburned material, combustion temperature (3), ash-collection system, etc.).

#### 2.1.2. Correlations between different granulometric fractions

Specifications as to fineness based on the value of residues retained by sieves, especially of 45 µm sieve, form part of the standards on pozzolanic matter of the majority of countries... (4) (5)

Standards on cement additives (fly ashes are presently being drawn up in Spain, and regulation UNE 83 415, recently published, includes specifications as to the maximum amount of material retained on sieves of 45

máxima de material retenida en los tamices de 45 y 90  $\mu\text{m}$ . (6).

En la TABLA II se recogen los residuos en los tamices de 45  $\mu\text{m}$  y del 90  $\mu\text{m}$  para cada una de las muestras de cenizas volantes.

Entre estos valores se puede establecer una correlación, de tal forma que si se representan las cantidades retenidas en el tamiz de 45  $\mu\text{m}$  frente a los residuos en el tamiz de 90  $\mu\text{m}$  para cada una de las muestras, figura 4-I, aparece una nube de puntos de cuyo ajuste se obtiene la ecuación:  $y = -4,62 + 0,64x$ ; con  $n = 20$ ; y un coeficiente de correlación de 0,95.

Análogamente existe una correlación entre los porcentajes superiores a 45  $\mu\text{m}$  y a 20  $\mu\text{m}$ , de tal forma que los valores se pueden ajustar a una recta cuya ecuación es:  $y = 18,7 + 0,98x$ ; con  $n = 20$ ; y un coeficiente de correlación de 0,92. La representación se encuentra en la figura 4-II. Esto corrobora el estudio sobre cenizas volantes alemanas descrito por K. Wesche y W. von Berg sobre estas mismas fracciones granulométricas (7).

and 90  $\mu\text{m}$ . (6)

TABLE II shows the residues on the sieves of 45  $\mu\text{m}$  and 90  $\mu\text{m}$  for each sample of fly ashes.

A correlation can be established among these values, such that if the quantities retained on the 45  $\mu\text{m}$  sieve are plotted against those retained by the 90  $\mu\text{m}$  sieve, a cloud of points can be obtained, whose agreement can be found using the equation:  $y = -4.62 + 0.64x$ , with  $n = 20$  and a correlation coefficient of 0.95.

There is similarly a correlation between percentages higher than 45  $\mu\text{m}$  and 20  $\mu\text{m}$ , such that the values can be adjusted into a line whose equation is:  $y = 18.7 + 0.98x$ ; with  $n = 20$ ; and a correlation coefficient of 0.92. This representation is found in Figure 4-II. The results corroborate the study on these same granulometric fractions of German fly ashes described by W. von Berg. (7)

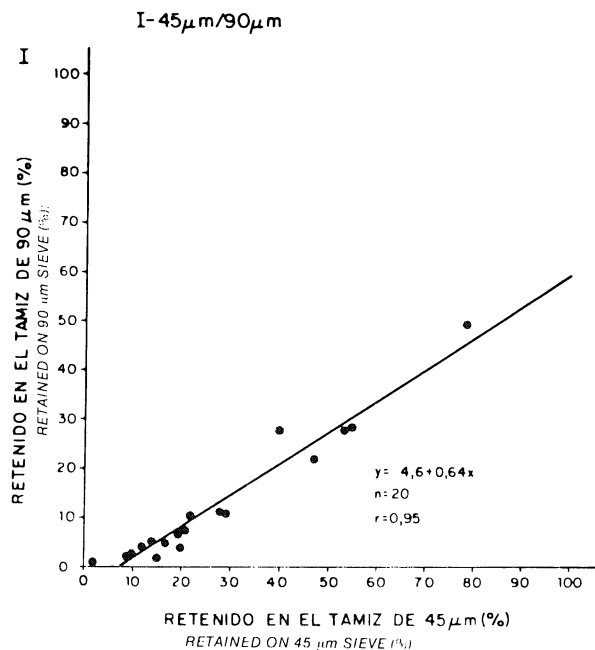


Fig. 4.—Relación entre porcentajes superiores a diferentes tamaños de partícula.

Al establecer ambas relaciones no se ha hecho diferencia entre las cenizas volantes procedentes de uno u otro tipo de carbón, pues no es éste un factor preponderante en la finura sino los anteriores citados. Los coeficientes de correlación encontrados en los dos casos presentados son altos.

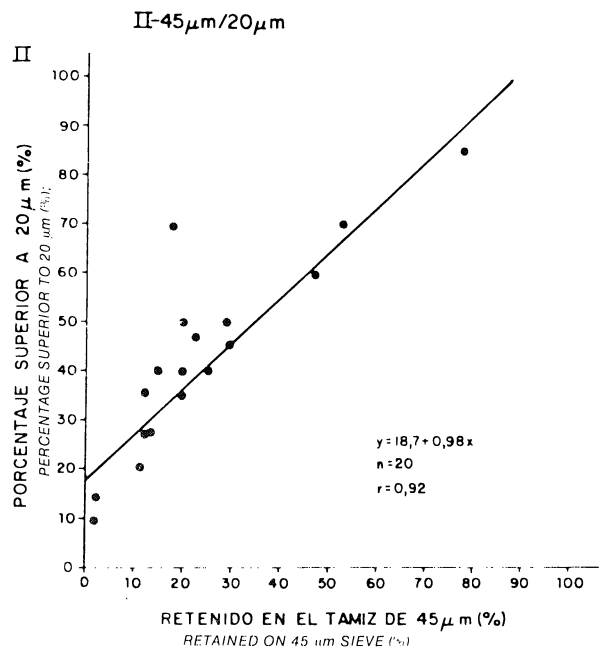


Fig. 4.—Relation between superior percentages at different particle sizes.

In establishing both relationships, no distinction has been made between fly ash of different origins, as this is not a preponderant factor in the fineness, rather those already mentioned. The correlation coefficients found in both cases presented here are high.

## 2.2. Características químicas

La composición química de las cenizas volantes tiene una relación directa con el carbón original, según se trate de antracitas, bituminosos, subbituminosos o lignitos. Según P. K. Mehta (1), en el caso de cenizas volantes procedentes de los dos primeros tipos, el contenido en CaO es generalmente inferior al 5 %, mientras que para los dos últimos tipos suele oscilar entre el 15 y el 35 %. Aunque, sin embargo, estos porcentajes en CaO no son válidos para las cenizas volantes españolas.

En un principio, las cenizas volantes se clasificaron, atendiendo a la procedencia del carbón de origen, en SILICOALUMINOSAS y SULFOCALCICAS (8). Y, más tarde, se contemplaron también las SILICOCALCAREAS.

La tendencia actual es desglosar las cenizas volantes en: ALTAS EN CAL, y BAJAS EN CAL (1).

En cada uno de estos dos grupos, las diferencias no sólo se deben a la cantidad de cal presente en la ceniza volante, sino que su composición química y sus constituyentes mineralógicos son también diferentes.

La composición química de las cenizas volantes es variable. En la TABLA III se exponen los valores máximo y mínimo relativos a la composición química de las cenizas volantes españolas, que a su vez son valores medios apreciados en cada una de las Centrales Termoeléctricas (9). Para su comparación se han extraído los datos recopilados por el Prof. J. Calleja (10) que engloban 150 cenizas volantes de 8 países diferentes de los tres principales continentes y que se ofrecen, conjuntamente, en la misma TABLA. De la observación se desprende que las cenizas volantes españolas quedarían recogidas en el intervalo de composición de las cenizas volantes extranjeras para los óxidos referidos.

En las figuras 5 y 6 se representan los contenidos en óxidos principales ( $\text{SiO}_2$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) y los de su suma, y los porcentajes en CaO y  $\text{SO}_3$ , respectivamente. En ellas se incluyen, también, las muestras 15 y 16, que no se han tenido en cuenta en la TABLA III.

La suma de óxidos principales supera, en la mayor parte de los casos, el 75 %. Este es un valor que queda especificado en muchas de las normas internacionales, por su posible relación con la actividad de las cenizas volantes dependiendo del grado de cristalinidad en que se encuentran estos óxidos.

## 2.2. Chemical Characteristics

*The chemical composition of fly ashes is directly related to the original coal, depending on whether they are anthracites, bituminous, sub-bituminous or lignite. According to P. K. Mehta (1), in the case of fly ashes proceeding from the first, the CaO content is generally inferior to 5 %, while that of the last two types oscillates between 15 and 35 %. These values, however, are not valid for Spanish fly ashes.*

*At first, the fly ashes were classified as SILICO-ALUMINOUS and SULFO-CALCIC, taking into account the origin of the source coal (8). Later, SILICO-CALCIC ones were also found.*

*The present tendency is to break down fly ashes into two groups: HIGH LIME CONTENT, and LOW LIME CONTENT.*

*In each of these two groups, differences are not only due to the amount of lime present in the fly ash; their chemical composition and the mineralogical components are also different.*

*The chemical composition of the fly ashes is variable. Maximum and minimum values relative to the chemical composition of Spanish fly ashes are shown in TABLE III. These are average values found at each of the thermoelectric power plants (9). In order to compare them on the same TABLE data compiled by Prof. J. Calleja (10) have been plotted, which takes in 150 fly ashes from 8 different countries on three main continents. It can be observed that Spanish fly ashes would be placed within that interval of composition for foreign fly ashes for the related oxides.*

*The contents of principal oxides ( $\text{SiO}_2$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) and those of their sum, plus the CaO and  $\text{SO}_3$  percentages, are shown in Figures 5 and 6 respectively. Also included are samples 15 and 16, which were not taken into account in TABLE III.*

*The sum of principle oxides is higher, in the majority of cases, than 75 %. This is a value specified in many international standards, due to its possible relationship with the activity of fly ash depending on the level of crystallinity found in these oxides.*

TABLA III  
Valores máximos y mínimos relativos a la composición química de las cenizas volantes

CENIZAS VOLANTES	COMPOSICION QUIMICA (%)						
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>
16 C.V. españolas	67-45	37-18	16-3	95,5-73	21-2	2,5-1	4-0
150 C.V. extranjeras (18 países) (J. Calleja)	63-30	37-11	31-1,5	—	39-1	4,5-0,0	7-0

TABLE III  
Maximum and minimum values related to the chemical composition of fly ashes

FLY ASHES	CHEMICAL COMPOSITION (%)						
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>
16 Spanish F.A.	67-45	37-18	16-3	95,5-73	21-2	2,5-1	4-0
150 Foreign F.A. (18 pays) (J. Calleja)	63-30	37-11	31-1,5	—	39-1	4,5-0,0	7-0

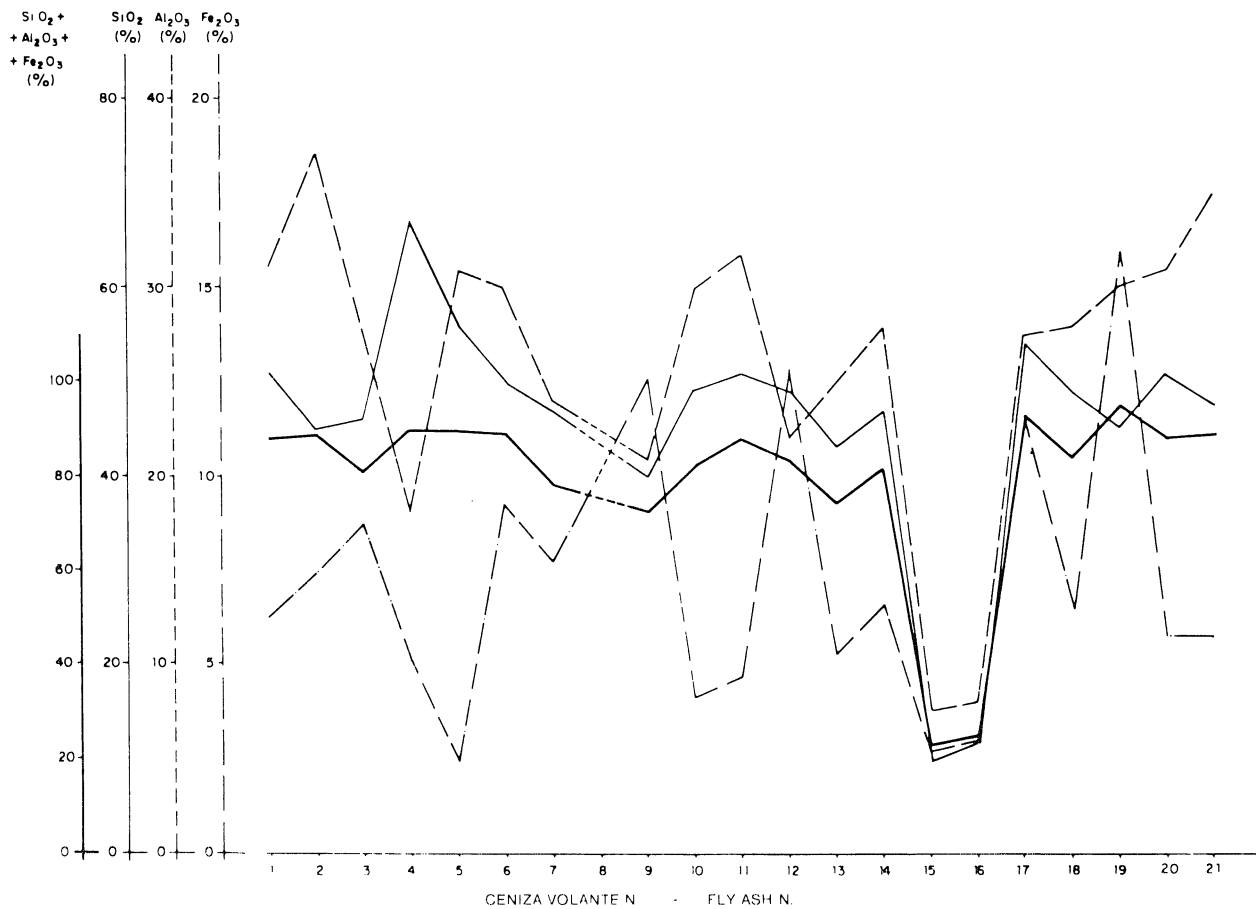


Fig. 5.—Composición de las cenizas volantes. I. Oxidos principales.

Fig. 5.—Composition of the fly ashes. I. Principle oxides.



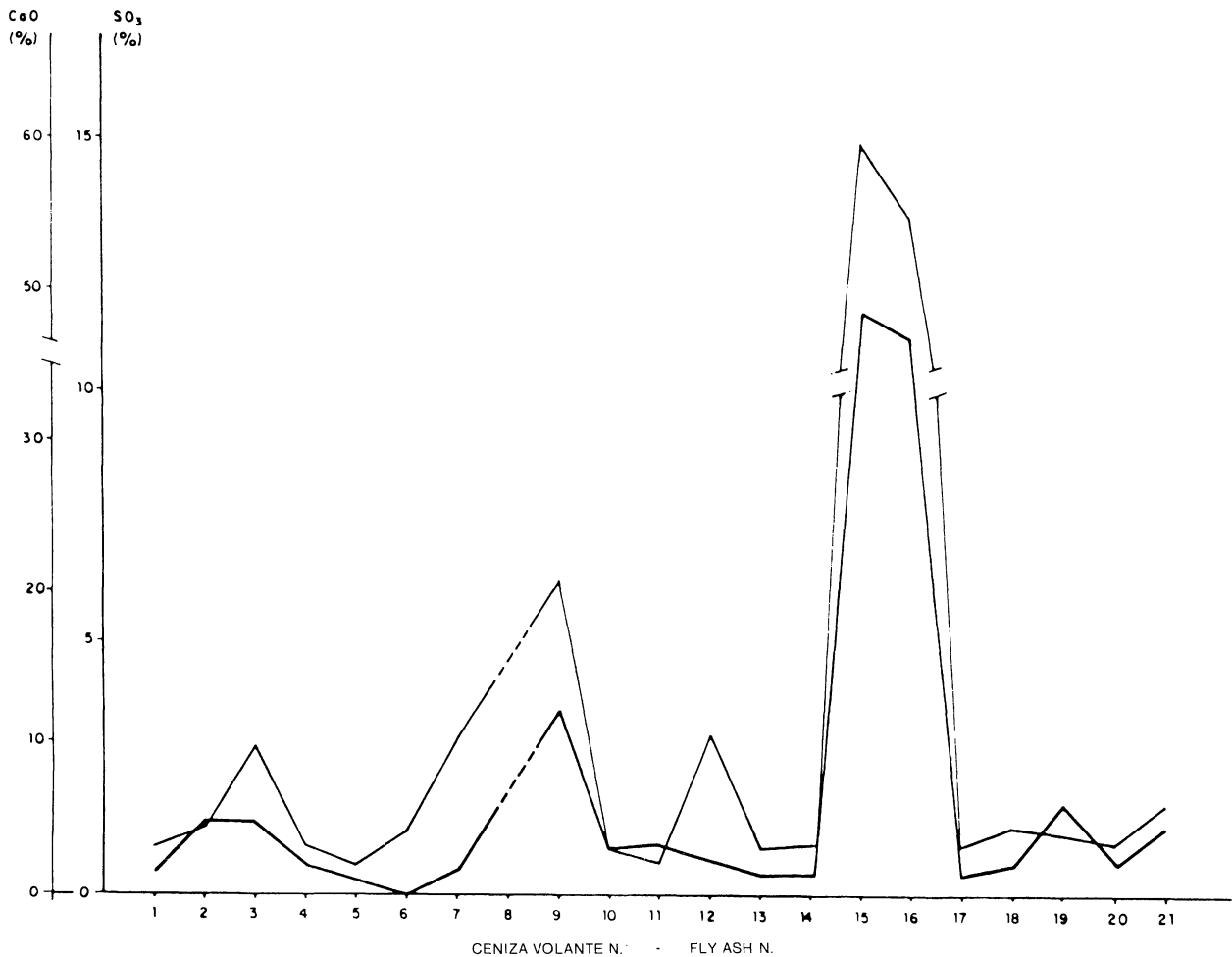


Fig. 6.—Composición de las cenizas volantes. II. Contenido en CaO y SO<sub>3</sub>.

Fig. 6.—Composition of the fly ashes. II. CaO and SO<sub>3</sub> contents.

En la figura 6 se puede apreciar que los contenidos en CaO y SO<sub>3</sub> tienen un cierto paralelismo.

Las muestras núms. 15 y 16 son diferentes al resto; poseen una suma de óxidos principales inferior al 40 %, un contenido en CaO alrededor del 60 % y en SO<sub>3</sub> es superior al 10 %. Presentan hidraulicidad por sí mismas.

### 2.3. Características mineralógicas

Las cenizas volantes están formadas por una abundante masa vítrea, en la que se encuentran dispersos distintos constituyentes cristalinos (8), (10), cuya naturaleza y proporción dependen del proceso de generación de la ceniza en la Central Termoeléctrica, principalmente en todo lo referente al tipo y características de las instalaciones que posee (11).

Los componentes mineralógicos presentes en una ceniza volante son diferentes según se

It can be seen in Figure 6 that the CaO and SO<sub>3</sub> contents are to some extent parallel.

Samples 15 and 16 are different from the rest. They have a sum of principle oxides below 40 %, a CaO content of around 60 %, and above 10 % with respect to SO<sub>3</sub>. They show hydraulicity in and of themselves.

### 2.3. Mineralogical Characteristics

The fly ashes are formed by an abundant vitreous mass, in which are dispersed various crystalline constituent elements, (8), (10), whose nature and proportion depend on the ash generation process of the thermoelectric power plant, mainly in all that has to do with the type and characteristics of the installations they possess (11).

The mineralogical components present in fly ash differ depending on whether the ash a

trate de una ceniza de alto o bajo contenido en cal; este hecho lo han recogido numerosos autores. (1), (8), (12), (13), (14), (15), (16), ...

La mullita es un compuesto que, en general, suele estar presente en cenizas de bajo contenido en cal y, raramente, o bien en forma de traza en las de alto contenido en cal (15), (16).

En las cenizas de alto contenido en cal abundan los silicatos y aluminatos (17), así como la anhidrita (15), (16), ... e, incluso, se observa la presencia de cal libre (18), (19).

Existen otros componentes que, sin embargo, son comunes como pueden ser el cuarzo, hematites, ...

Aun cuando se llevó a cabo un análisis mineralógico y estructural en cada una de las muestras de ceniza volante, se han escogido tres, que difieren en el contenido de cal, para la exposición del estudio realizado mediante las técnicas de difracción de rayos X y espectroscopía de absorción infrarroja.

### 2.3.1. Difracción de rayos X

El equipo utilizado ha sido un aparato Philips modelo PW-1700, con tubo de rayos X y ánodo de cobre. El monocromador de grafito elimina la radiación K-beta reflejada.

En la preparación de muestras se utilizó una prensa semiautomática.

En la figura 7 se recogen los difratogramas de rayos X de tres cenizas volantes, cuyo contenido en cal es creciente de I a III.

S. Diamond y F. López Flores (14) afirman que existe una simetría en los difratogramas de rayos X de las cenizas volantes de bajo contenido en cal, alrededor de  $24^\circ$  ( $2\theta$ ), característicos de la mayor parte de los vidrios silíceos, mientras que aquellas de alto contenido en cal tienen su zona de máxima intensidad hacia  $32^\circ$  ( $2\theta$ ); por otra parte, P. K. Mehta (15) no sólo confirma este hecho sino que añade que para cenizas volantes con contenidos en cal entre 14-16 % aparece el máximo de absorción hacia  $26^\circ$  ( $2\theta$ ).

En los difratogramas de rayos X de las cenizas volantes españolas también se puede comprobar este fenómeno. En la figura 7, debido a la reducción en que se presenta, resulta menos patente que en los originales respectivos.

De la observación de los difratogramas de

*high or low lime content. This fact has been observed by many authors (1), (8), (12), (13), (14), (15), (16)...*

*Mullite is a compound which, in general, is usually present in ash with a low lime content and, rarely, or in trace amounts, is observed in those with high lime content.*

*In high-lime-content ash there is an abundance of silicates and aluminates (17), as well as anhydrite (15) (16),... and, even the presence of free lime has been observed.*

*Other components which are commonly found include quartz, hematites...*

*Although a mineralogical and structural analysis was carried out upon all the samples of fly ash, three ones have been chosen (which differ in lime content) for exposure in the study made using X-ray diffraction techniques and infrared absorption spectroscopy.*

### 2.3.1. X-ray diffraction

*The equipment used was a Philips model PW-1700, with an X-ray tube and copper anode. The graphite monochromer eliminates reflected K-beta radiation.*

*A semi-automatic press was used in the preparation of samples.*

*Figure 7 shows the X-ray diffractograms of fly ashes, whose lime content increases from I to III.*

*S. Diamond and F. López Flores (14) affirm that there exists a symmetry in the X-ray diffractograms of fly ashes with low lime contents, at around  $24^\circ$  ( $2\theta$ ). This is characteristic of most siliceous glasses, meanwhile fly ashes with high lime content show the peaks at about  $32^\circ$  ( $2\theta$ ). Moreover, P. K. Mehta not only confirms this fact but adds that, for fly ashes with lime contents between 14-16 %, maximum absorption takes place at around  $26^\circ$  ( $2\theta$ ).*

*This phenomenon can also be observed in the X-ray diffractograms of Spanish fly ashes. This is not as evident in Figure 7 as in the respective originals, due to the reduction of that which is presented.*

*It can be seen in the diffractograms of X-ray*

rayos X se desprende que *la mullita* aparece en las cenizas cuyo contenido en cal es bajo o medio (10 %) y no en cenizas de alto contenido en cal (21 %). Por otro lado, las cenizas volantes de alto contenido en cal presentan otros componentes cristalinos como son *la portlandita, anhidrita* (que ha sido detectada en cenizas volantes procedentes de lignitos, y en aquellas de mezclas de hulla y antracita, pero no en cenizas de hulla), *cal libre y silicatos cálcicos*.

*El cuarzo y hematites* se ha encontrado tanto en cenizas volantes de alto como de bajo contenido en cal, así como la presencia de *calcita*.

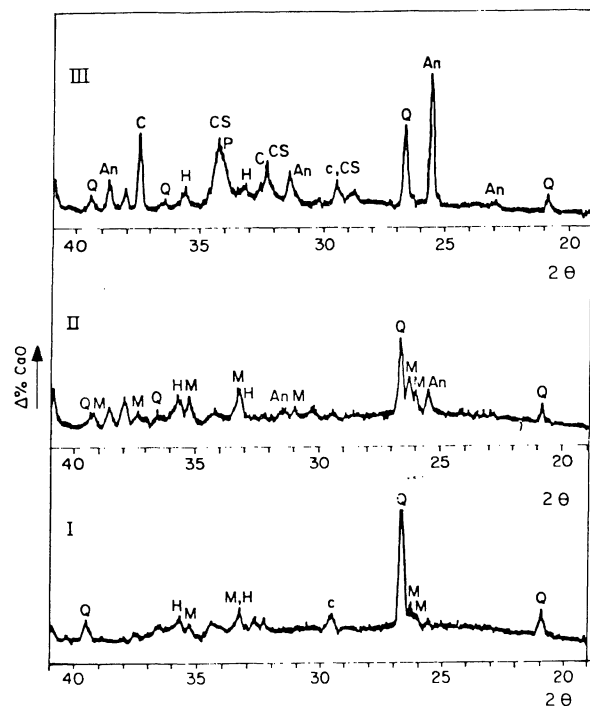


Fig. 7.—Difractogramas de rayos X de cenizas volantes.

Fig. 7.—X-ray diffractograms of fly ashes.

### 2.3.2. Espectroscopía de absorción infrarroja

Con la difracción de rayos X se han podido establecer unas diferencias en cuanto a los componentes cristalinos de las cenizas volantes. Como medio para conocer las desigualdades que también existen en las fases no cristalinas de las cenizas volantes se ha llevado a cabo un estudio por espectroscopía de absorción infrarroja, que ya había sido aplicada en investigaciones sobre materiales puzolánicos naturales (20) y activación de arcillas (21).

*that mullite is present in ashes whose lime content is low or medium (10 %) and not in ashes with high lime content (21 %). On the other hand, fly ashes with a high lime content have other components, such as portlandite, anhydrite (which has been detected in fly ashes proceeding from lignites, and in mixtures of bituminous and anthracite, but not in coal ashes), free lime and calcium silicates.*

*Quartz and hematites are found both in high lime content and low lime content fly ashes, and also calcite.*

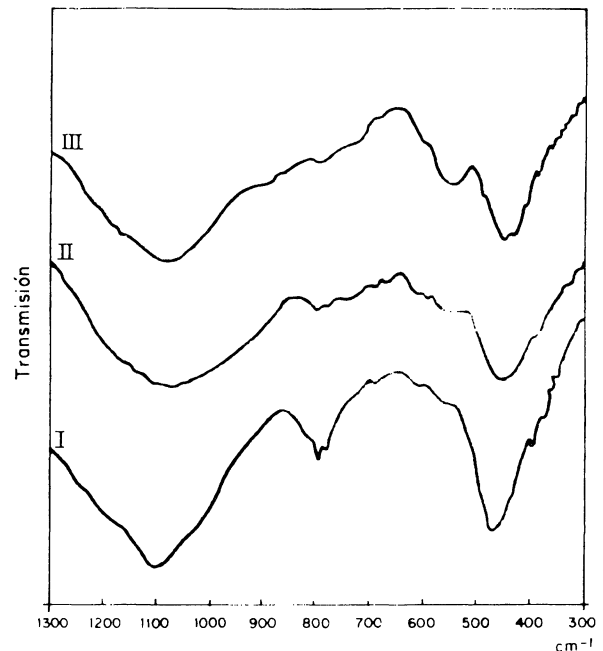


Fig. 8.—Espectros de absorción infrarroja de cenizas volantes. Carbón de origen: I. Hulla. II. Hulla y antracita. III. Lignito.

Fig. 8.—X-ray absorption spectra of fly ashes. Source coal: I. Bituminous. II. Bituminous anthracite. III. Lignite.

### 2.3.2. Infrared absorption spectroscopy

*Some differences with respect to the crystalline components of fly ashes have been established using X-ray diffraction. A study has been carried out using infrared absorption spectroscopy as a means of discovering the inequalities which also exist in non-crystalline phases of fly ashes. This had already been applied in investigations on natural pozzolanic materials (20) and clay activation (21).*

El aparato utilizado ha sido un espectrofotómetro IR Beckman, modelo IR-4250 de doble haz y rendija automática. La preparación de las muestras se realizó mediante pastillas de KBr.

En la figura 8 se muestran los espectros de absorción infrarroja de tres cenizas volantes que poseen contenido variable de CaO y cuyos tipos de carbón de procedencia son también diferentes.

Existen dos zonas principales de absorción: alrededor de  $1.000\text{ cm}^{-1}$  y cerca de  $500\text{ cm}^{-1}$ , debidas a diferentes vibraciones de los silicatos.

En general no aparecen bandas de absorción netas, ya que se trata de materiales constituidos, en su mayor parte, por fases no cristalinas. No obstante, en la figura 8-I que corresponde a una ceniza volante procedente de carbón de hulla con un bajo porcentaje de CaO, se aprecia claramente el doblete originado por las vibraciones del cuarzo- $\alpha$  presente (zona  $750\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ ).

Estas bandas se hacen más débiles en la curva con un contenido en cal medio (figura 8-II) y casi desaparecen en la muestra de alto contenido en cal (figura 8-III).

Por el contrario, las bandas de anhidrita son más agudas en la ceniza de lignito con un contenido en cal alto y se hacen más débiles en cenizas de medio y bajo contenido en cal.

### 3. CONSIDERACIONES FINALES

- \* Este estudio constituye la *primera visión panorámica* sobre las características de las cenizas volantes españolas. Se ha constatado la gran diversidad que presentan por lo que, para su uso como adiciones al cemento y al hormigón, se hace necesaria su caracterización previa para una aplicación práctica y concreta, puesto que condiciona sus propiedades y comportamiento.
- \* Este trabajo es *anterior* a la existencia de *normas españolas* sobre "Cenizas Volantes como Adiciones a Morteros y Hormigones", por lo que sirvió de base para la elaboración de la normativa actual.
- \* Los resultados obtenidos en el *análisis granulométrico* de las cenizas volantes ponen de manifiesto que, independientemente de a fuente de carbón utilizada, las curvas de distribución del tamaño de partícula tienden a situarse en la misma zona.

An IR Beckman apparatus was used, model IR-4250 with double beam and automatic slot. The preparation of samples was carried out using KBr pellets.

Figure 8 shows the X-ray absorption spectra for the three fly ash samples with variable CaO content and whose source coal is also different.

Two principle absorption zones were found: around  $1000\text{ cm}^{-1}$  and near  $500\text{ cm}^{-1}$ , due to the differing vibrations of the silicates.

In general, there are no clear absorption bands, since, for the most part, these are materials are in a non-crystalline phase. Nevertheless, in Figure 8-I, which corresponds to fly ash proceeding from bituminous with a low percentage of CaO, one can clearly make out the doublet caused by vibrations from the quartz- $\alpha$  present ( $750\text{-}800\text{ cm}^{-1}$  zone).

These bands are less clear in the curve corresponding to that with a medium lime content (Fig. 8-II) and almost disappear in the sample with high lime content (Fig. 8-III).

On the other hand, the anhydrite bands are much clearer in lignite ash with a high lime content and weaker in ash with a low or medium lime content.

### 3. FINAL CONSIDERATIONS

- \* This study is the first panoramic overview of the characteristics of Spanish fly ashes. The great diversity of this fly ashes has been proven, for which, with respect to their use as additions to cement and concrete, there is an evident need for previous characterization for practical and specific applications, given their conditioning effect on the properties and behaviour of cement and concrete.
- \* This study is prior to the existence of Spanish standards on "Fly Ash as Additions to Mortars and Concretes"; therefore, it served as the basis for the elaboration of present standardization.
- \* The results obtained from the granulometric analysis of fly ashes show that, independent of the source coal used, the distribution curves of particle size tend to be situated in the same zone.

Asimismo, se ha observado que en las cenizas volantes españolas estudiadas existen *correlaciones entre* los porcentajes de muestra superiores a un determinado *tamaño de partícula*. En concreto, se exponen 45  $\mu\text{m}$  frente a 90  $\mu\text{m}$  y frente a 20  $\mu\text{m}$ .

- \* La *composición química* de las cenizas volantes españolas es variable, pero se encuentra en el intervalo de valores que presentan las cenizas volantes extranjeras.
- \* La *composición mineralógica* de las cenizas volantes españolas es también semejante a las cenizas volantes de otros países.

Al disponer de una gama amplia de cenizas volantes, con contenidos en CaO variables, se ha podido comprobar su relación con el desplazamiento del máximo de la banda difusa, debida a los aluminosilicatos vítreos, que aparecen en los difractogramas de rayos X.

- \* El uso de las cenizas volantes en la construcción aumentará en el futuro y se hace necesario, tanto el desarrollo de nuevos métodos que permitan su caracterización, como la investigación de nuevas vías de aplicación.

## AGRADECIMIENTO

Los autores agradecen a la Comisión Asesora de Investigación Científica y Técnica (CAICYT) el apoyo económico para la realización de las investigaciones objeto de este artículo; a los miembros del Equipo de Investigación "Adiciones al Cemento y al Hormigón" (IETcc-CSIC) la participación en la labor experimental; y a la Asociación de Industrias Eléctricas (ASINEL) su colaboración para la obtención de los valores medios referentes al análisis químico de las cenizas volantes procedentes de las Centrales Termoeléctricas. Al Dr. Sagrera, por su disposición en la utilización del Equipo de Difracción de Rayos X.

## BIBLIOGRAFIA

- (1) P. K. MEHTA, (1983): Proc. CANMET/ACI, First Int. Conf. Montebello, "The Use of Fly Ash, Silica Fume, Slag and Other Mineral By-Products in Concrete", Editor V. M. Malhotra, Vol. 1, pp. 1-46.
- (2) P. L. OWENS, (1979): Concrete, 13, n. 7.
- (3) G. M. IDORN, (1981): Proc. Symposium N., "Effects of Fly Ash Incorporation in Cement and Concrete", Ed. S. Diamond, pp. 244-259, Materials Research Society, University Park, PA.
- (4) American Society for Testing Materials, (1985): "Standard Specification for Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use as a Mineral Admixture in Portland Cement Concrete", ASTM. C 618-85.
- (5) British Standards Institution, (1982): "Pulverized-Fuel Ash. Part 1. Specification for pulverized-fuel ash for use as a cementitious component in structural concrete". BS 3892.

*Likewise, in Spanish fly ashes, correlations were found between percentages of samples superior and a determinant particle size. Concretely, 45  $\mu\text{m}$  is plotted with 90  $\mu\text{m}$  and 20  $\mu\text{m}$ .*

- \* *The chemical composition of Spanish fly ashes is variable, but it can be found within the interval of the values which. The foreign fly ashes present.*
- \* *The mineralogical composition of Spanish fly ashes is also similar to that of fly ashes from other countries.*

*As a wide range of fly ashes is disposed, of variable CaO content, its relationship with the displacement of the maximum of the diffuse band, have been able to prove, due to the vitreous aluminosilicates, which appear in the X-ray diffractograms.*

- \* *The use of fly ashes in construction will increase in the future, thus making necessary both the development of new methods which permit its characterization and the investigation of new applications.*

## ACKNOWLEDGEMENT

*The authors would like to thank the Scientific and Technical Advisory Commission (CAICYT) for the economic aid granted for carrying out the investigations which are the object of this article; the members of the "Additions to the Cement and Concrete" group for their participation in the experimental part; the Association of Electrical Industries (ASINEL) for their collaboration in the obtaining of average values of the chemical analyses of fly ashes produced by thermoelectric power plants. And Dr. Sagrera, for the utilization of the X-ray Diffraction Equipment.*

- (6) Norma Española UNE 83 415. (1987): "ADICIONES AL HORMIGÓN. Cenizas Volantes: Definición, Especificaciones, Transporte y Almacenamiento de las Cenizas Volantes utilizadas como Adición a los Hormigones y Morteros de Cementos Portland".
- (7) R. WESCHE y W. von BERG, (1981): Proc. Symposium N., "Effects of Fly Ash Incorporation in Cement and Concrete". Ed. S. Diamond, pp. 45-52. Materials Research Society, University Park, PA.
- (8) R. SERSALE. (1980): 7<sup>th</sup> Int. Congr. Chem. Cem. Vol. I. IV-1/21, París.
- (9) ASINEL (Asociación de Industrias Eléctricas). (1981). Comunicación privada.
- (10) J. CALLEJA, (1983): Cemento-Hormigón, ns. 597-598.
- (11) P. BÖSH, Th. HOLZAPFEL y H. SCHOLZ, (1986): Zement-Kalk-Gips, n. 1, pp. 36-38.
- (12) S. DIAMOND, (1981): Proc. Symposium N., "Effects of Fly Ash Incorporation in Cement and Concrete". Ed. S. Diamond, pp. 12-23. Materials Research Society, University Park, PA.
- (13) B. E. SCHEETZ, O. W. STRICKLER, M. W. GRUTZECK y D. M. ROY, (1981), Proc. Symposium N., "Effects of Fly Ash Incorporation in Cement and Concrete" Ed. S. Diamond, pp. 24-33, Materials Research Society, University Park, PA.
- (14) S. DIAMOND y F. LOPEZ FLORES, (1981): Proc. Symposium N., "Effects of Fly Ash Incorporation in Cement and Concrete", Ed. S. Diamond, pp. 34-44, Materials Research Society, University Park, PA.
- (15) P. K. MEHTA, (1985): Cemente Concrete Research, 15, pp. 669-674.
- (16) J. Y. HE, B. E. SECHEETZ y D. M. ROY, (1985): Am. Ceram. Soc. Bull. 64, n. 5, pp. 707-711.
- (17) R. S. STEVENSON, G. S. MCCARTHY, (1985): Proc. Symposium N., "Fly Ash and Coal Conversion By-Products: Characterization, Utilization and Disposal II", Ed. G. J. McCarthy, F. P. Glasser y D. M. Roy, pp. 77-90, Materials Research Society, University Park, PA.
- (18) K. G. JEPPESEN, (1984): Zement-Kalk-Gips, n. 12, pp. 647-650.
- (19) L. HUAKVN, L. ZHONGYA y L. SHENGJIE, (1980): 7<sup>th</sup> Int. Cong. Chem. Cem., Vol. III, IV-7/12, París.
- (20) M. P. LUXAN, (1976): Cuaderno de Investigación, (IETcc-CSIC), n. 32.
- (21) M. MURAT, J. AMBROISE y J. PERA, (1986): 8<sup>th</sup> Int. Congr. Chem. Cem., Vol. IV, pp. 53-59. Río de Janeiro (Brasil).

\* \* \*

## publicacion del i.e.t.c.c.

 <p>Instituto Eduardo Torroja de la Construcción y del Cemento Consejo Superior de Investigaciones Científicas</p> <p><b>ALOJAMIENTO Y TECNOLOGIA: ¿INDUSTRIALIZACION ABIERTA?</b> Julián Salas Serrano</p>	<p><b>SUMARIO:</b> Prólogo Prof. G. Ciribini.</p> <p><b>Introducción</b></p> <p>Capítulo 1.—La industrialización en las proclamas y manifiestos de arquitectura.</p> <p>Capítulo 2.—¿Réquiem por la construcción industrializada?</p> <p>Capítulo 3.—Algunos conceptos básicos.</p> <p>Capítulo 4.—¿Proyecto tradicional, construcción industrializada?</p> <p>Capítulo 5.—Componentes.</p> <p>Capítulo 6.—La coordinación dimensional hoy.</p> <p>Capítulo 7.—Flexibilidad, intercambiabilidad y catálogos.</p> <p>Capítulo 8.—Industrialización, normativa y calidad.</p> <p>Capítulo 9.—Reflexiones finales.</p> <p><b>publicación del INSTITUTO EDUARDO TORROJA</b></p>
<p><b>ALOJAMIENTO Y TECNOLOGIA: ¿INDUSTRIALIZACION ABIERTA?</b> JULIAN SALAS, ING. IND. (I.E.T.c.c.) Un volumen de 160 páginas, 109 figuras y 16 tablas. Tamaño 240 × 168 mm. Encuadernado en rústica. Precios: España, 1.200 ptas; extranjero, 17 \$ USA.</p>	