

COMPORTAMIENTO TÉRMICO, SINTERIZACIÓN Y EVOLUCIÓN DE FASES EN UNA LOZA CALCÁREA NACIONAL

M.F. Serra^{1,2,3}, M.S. Conconi¹, N.M. Rendtorff^{1,4*}

1. Centro de tecnología de recursos minerales y cerámicos CETMIC (CIC-CONICET).
2. Departamento de Plástica; Facultad de Bellas Artes (UNLP).
3. Instituto de Investigación en Producción y Enseñanza del Arte Argentino y Latinoamericano IPEAL (FBA-UNLP).
4. Departamento de Química; Facultad de Ciencias Exactas (UNLP).

*Mail: rendtorff@cetmic.unlp.edu.ar

RESUMEN

La loza calcárea es posiblemente el material cerámico más difundido en el medio local para la fabricación de cerámica de mesa, tanto vajilla como objetos decorativos y/o funcionales. Asimismo es ampliamente utilizada por los ceramistas de taller, artísticos y/o artesanales. La información técnico tecnológica sobre este material es escasa. El presente trabajo significa un aporte a la resolución de este último hecho. El objetivo del mismo es el de caracterizar una loza calcárea comercial ampliamente utilizada en el medio local. Luego establecer la sinterabilidad y las transformaciones fisicoquímicas que suceden durante el procesamiento cerámico de dicha pasta, con el objeto de describir el mecanismo de sinterización de este particular tipo de material cerámico tradicional. Esta información permitirá obtener mejores estrategias de formulación de este tipo de pastas.

Se logró realizar, de manera cuantitativa, el análisis de la evolución de fases cristalinas y no cristalinas en la loza calcárea debido a los tratamientos térmicos. Se estableció también la composición cristalocímica de este tipo de materiales, la cual consiste en cuarzo, feldespato (Ca-Na) y premullita, acompañada por poca cantidad de fase vítrea. La pre-mullita (o fase tipo espinela) es difícil de evaluar mediante técnicas de DRX, fue detectada por el DTA e indirectamente por el DRX gracias a suponer al contenido de cuarzo invariante.

La presencia y descomposición de los carbonatos fue descrita y ponderada. Se detectó que se forman de manera gradual importantes cantidades de feldespatos (Ca- Na). Se estableció que no existen importantes cantidades de fases vítreas en el rango de uso, por ende el mecanismo de sinterización no implica flujos viscosos diferenciando a la loza calcárea de la cerámica triaxial tradicional (arcilla-cuarzo-feldespato), confirmando que la adición de feldespato a una loza calcárea no presenta aporte alguno.

ABSTRACT

Thermal behavior, sintering and phase evolution in national calcareous earthenware

Calcareous clay is possibly the most popular ceramic material employed in the local industry for tableware, including both decorative and functional objects. Likewise, it is widely employed by studio potters and artists. The amount of technical information on this material is scarce. The current paper is meant as a contribution to solving this last issue.

The purpose of the present paper is to characterize a particular commercial calcareous clay, widely used in the local industry. Afterwards we intend to establish the sinterability and physicochemical transformations that occur during the ceramic processing, with the aim of describing the sintering mechanism of this particular type of traditional ceramic material. This information will allow us to obtain better formulation strategies for this kind of material.

A quantitative crystalline (and non-crystalline) phase analysis was achieved for the fired material due to the thermal treatments. Pre-mullite, quartz and feldspar were the detected crystalline phases in the fired material. These are accompanied by an amorphous, silica-based, glassy phase. The pre-mullite is difficult to evaluate by means of XRD techniques. It was detected by DTA (differential thermal analysis) and indirectly detected by XRD by assuming the quartz content invariant.

The presence and decomposition of carbonates was described and pondered. A gradual formation of important amounts of Ca-Na- feldspar was found. It was established that no important amount of glassy phase was detected in the technological temperature range. Therefore, the sintering mechanism does not imply viscous flux. This fact differentiates this material from the traditional triaxial (clay-quartz-feldspar) ceramic materials. The incorporation of feldspar to a calcareous formulation was found to be impractical.

1. INTRODUCCIÓN.

La temperatura de sinterización es una de las variables de procesamientos en la manufactura de piezas cerámicas. De hecho, en algunos casos, define el costo del producto final.

La medida precisa, la predicción y predeterminación de las propiedades de un material son de importancia para su posterior uso, e indudablemente las propiedades dependen de ambos: la composición de fases (cristalina y no cristalina) y la microestructura final del material cerámico.

La losa calcárea es posiblemente el material cerámico más difundido

en el medio local para la fabricación de cerámica de mesa, tanto vajilla como objetos decorativos y/o funcionales. Asimismo es ampliamente utilizada por los ceramistas de taller, artísticos y/o artesanales. La información técnico tecnológica sobre este material es escasa. El presente trabajo significa un aporte a la resolución de este último hecho. Las pastas cerámicas es uno de los sistemas cerámicos más complicados debido a la no simple relación entre el comportamiento de los minerales que las componen, durante el procesamiento cerámico y las transformaciones durante el calentamiento. Predecir las transformaciones de fases en cerámicos basados en silicatos es un

gran desafío, debido a la compleja relación existente entre las propiedades estructurales de los productos y las propiedades físicas de los mismos. Durante el procesamiento cerámico, una vez que las estructuras cristalinas exceden sus límites de estabilidad sufren una descomposición parcial o total. Simultáneamente otras fases son formadas. La destrucción de las estructuras existentes no ocurre de manera instantánea. Incluso, estas transformaciones, determinan las propiedades finales del producto terminal [1-4]. Las transformaciones de fases de arcillas calcáreas han sido previamente estudiadas [5-9]. Durante el calentamiento el cuerpo cerámico sufre cambios químicos y estructurales; estos se ven modificados por la distribución granulométrica, la máxima temperatura del programa del calentamiento, la velocidad de calentamiento, la duración del tratamiento térmico y la naturaleza redox.

Estas transformaciones suelen ser estudiadas por difracción de rayos X y generalmente en base a métodos semi-cuantitativos. En este trabajo, un análisis cuantitativo de la evolución térmica de las fases cristalinas y no cristalinas es llevado adelante mediante el método de Rietveld [10]. El método desarrollado por Hugo Rietveld (1969) para refinar estructuras cristalinas en base a datos de difracción de neutrones permite medir parámetros de celda, transformaciones de fases e incluso realizar análisis cuantitativo de mezcla de minerales [11] y determinar el contenido de fase amorfa entre otros usos [12] y ha sido aplicado para sistemas basados en arcillas [13].

Este método ajusta punto a punto la diferencia entre las intensidades experimentales de todo el patrón de difracción y las intensidades calculadas basándose en ciertas estructuras cristalinas modelos, efectos ópticos de la difracción, factores instrumentales y otras características de la muestra. Los parámetros incluidos en el modelo son refinados mediante el método de cuadrados mínimos de los más de mil puntos obtenidos experimentalmente.

El objetivo del presente trabajo es el de caracterizar una loza calcárea comercial ampliamente utilizada en el medio local. Luego establecer la sinterabilidad y las transformaciones fisicoquímicas que suceden durante el procesamiento cerámico de dicha pasta, con el objeto de describir el mecanismo de sinterización de este particular tipo de material cerámico tradicional. Esta información permitirá obtener mejores estrategias de formulación de este tipo de pastas.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Procesamiento de materiales.

En este trabajo fue estudiada una pasta comercial de losa calcárea "pasta blanca lisa Chilavert S. A, Argentina". Probetas prismáticas de 8x8x60 cm³ fueron elaboradas por deformación plástica y secadas

Tabla 1: Composición química de la loza calcárea estudiada

Óxido	En verde (% p/p)	Calcinada (1040°C) (% p/p)
SiO ₂	70,85	76,84
Al ₂ O ₃	12,81	13,89
Fe ₂ O ₃	0,61	0,66
TiO ₂	0,53	0,57
CaO	3,62	3,93
MgO	1,65	1,79
Na ₂ O	0,15	0,16
K ₂ O	2,00	2,17
PC	7,80	
Total	100	100
Propiedades en verde		
Pérdida de masa al secado (%)	19,8	
Densidad en verde (gr/cm ³)	1,94	
Porosidad en verde (%)	28,3	

a peso constante en estufa a 100°C. Estas fueron luego calcinadas a diferentes temperaturas entre 700 y 1100°C con una rampa de calentamiento (y enfriamiento) de 10°C por minuto, y un tiempo de mantenimiento de 15 minutos y aplicado. El rango de temperatura seleccionado fue elegido debido a que la loza es usualmente calcinada a 980°C (cono 06) en su primer ciclo de calcinación, conocido como bizcocho. Una segunda calcinación es llevada adelante en el rango de 1020- 1040°C.

El análisis químico de la muestra seca y de la muestra horneada a 1050°C se muestran en la tabla 1. En la misma tabla se muestran propiedades de la pasta en verde. Estos valores son típicos de estos tipos de materiales usados por la industria cerámica local.

La densidad en verde fue estudiada mediante la técnica de inmersión en mercurio. La densidad y la porosidad abierta de la muestra estudiada fueron determinadas por el método de absorción de agua (Arquímedes). La contracción lineal permanente en el mencionado rango de temperatura fue evaluada para analizar de modo preliminar la sinterabilidad de la pasta comercial. El efecto de los tratamientos térmicos fue evaluado mediante el análisis termogravimétrico y termo diferencial (TG-ATD) llevados adelante simultáneamente en equipo NETZSCH 409/c. Un análisis dilatométrico complementario fue llevado adelante, en ambos la muestra en verde y la muestra sinterizada a 1040°C. Esta temperatura es la temperatura usualmente utilizada por la industria local. Probetas prismáticas de 8x8x50 fueron analizadas en atmósfera de aire en un dilatómetro NETZSCH 402.

Las velocidades de enfriamiento y calentamiento fueron de 10°C x min. La identificación de fases cristalinas en la pasta calcárea y en los cerámicos fue llevada adelante mediante la difracción de rayos X (DRX) (Philips 3020 con radiación Cu-K^α y filtro de Ni a 40 kV-30 mA con pasos de 2 segundos 0.04°). Los patrones de DRX fueron analizados con el programa Full Prof. (versión 4.90- 2010) el cual es un programa de ajuste multipropósito que incluye el refinamiento de Rietveld. Los granos de cuarzo no muestran ninguna transformación química o apreciable por debajo de los 1050°C [1-2]. Por esta razón, en el presente estudio el cuarzo es utilizado como estándar interno invariante (SI). Cuando un SI es adicionado a una muestra, cualquier fase no cristalina presente sería sobrestimada por el método de Rietveld. El porcentaje de fase amorfa (vítrea) en una muestra puede ser estimada mediante la siguiente ecuación.

$$NC \% = 100 - \sum_{i-fase} \left(C_i \cdot x \frac{W_Q}{C_Q} \right) \quad (1)$$

Dónde NC% es el contenido de fase no cristalina, W_Q Es el % p/p del estándar interno (cuarzo) y C_Q es el contenido de estándar interno evaluado por el método de Rietveld y C_i es el contenido del resto de las fases. Por esta razón, el contenido evaluado para cada una de las fases debe ser corregido por el contenido evaluado de fase amorfa.

3. RESULTADOS.

3.1. Composición cristalina de la pasta de loza calcárea comercial.

Para determinar y cuantificar las fases cristalinas de la loza calcárea comercial fue utilizada la difracción de rayos X. Particularmente el método de Rietveld fue utilizado para cuantificar las fases. La figura 1 muestra el patrón de difracción de la loza calcárea (secada en estufa) para el rango de 3 a 70° 2θ, junto con las diversas fases incluidas en el refinamiento Rietveld. La tabla 2 muestra los contenidos de cada una de las fases detectadas. Como era de esperar para esta pasta comercial arcilla (C) y cuarzo (Q) son las fases cristalinas principales; la suma de Q y C supera el 90%. La fracción fundente en la muestra original está compuesta principalmente por carbonato y trazas de feldspatos. Particularmente dolomita y calcita son las contribuciones principales. Las cuales dan nombre a este particular tipo de pastas cerámicas.

La fracción arcilla de este material está compuesta principalmente por caolinita (por encima del 50%). Las arcillas complementarias

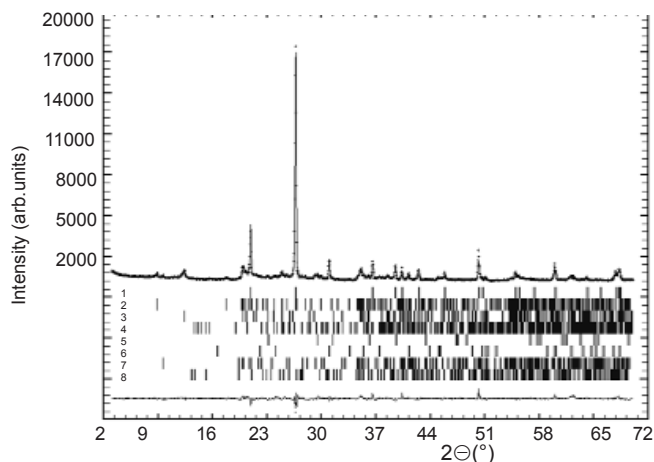


Figura 1: Patrón de Difracción tipo Rietveld de la loza calcárea antes de calcinar, 1 Cuarzo; 2 Illita; 3 Caolinita; 4 Plagioclasas-Oligoclasa (Ca-Na); 5 Calcita; 6 Dolomita; 7 Pirofilita; 8 Feldespato (K).

son illíticas y pirofílicas. El bajo contenido de alúmina (tabla 2) junto con la detectada presencia de las arcillas complementarias y las otras impurezas sugieren la baja refractariedad de esta pasta cerámica. Finalmente, el bajo contenido de hierro observado en la composición química junto con el análisis de las fases cristalinas sugiere que el

Tabla 2: Composición cristaloquímica de la loza calcárea estudiada

Fases cristalinas	Contenido % (p/p)	Tipo	Contenido % (p/p)
Cuarzo	47,4	Cuarzo	47,4
Illita	12,8	Arcillas	43,8
Caolinita	23,0		
Pirofilita	8,0		
Calcita	1,2	Carbonatos	7,5
Dolomita	6,3		
Na-Ca Feldespato (Plagioclasas)	0,8	Feldespatos	1,5
K Feldespato	0,7		

color de los cerámicos no sea completamente blanco. De hecho las muestras calcinadas presentan un color beige claro, sin embargo a estas arcillas se las conoce como arcillas blancas.

3.2. Propiedades texturales

La evolución de la porosidad (P) la absorción de agua (A) la densidad (D) y la contracción (C) con la temperatura de calcinación fueron medidas con el objetivo de evaluar la sinterabilidad de la loza calcárea comercial. Los resultados se muestran en la figura 2. Como se mencionó, generalmente estas arcillas son calcinadas entre 980 y 1040°C. Este análisis preliminar corrobora que este es límite de temperatura. Las cuatro propiedades se mantienen estables hasta los 1050°C y cambian abruptamente luego de tratamientos a 1100°C. Los materiales infra cocidos (700-900°C) presentan una leve expansión luego de los tratamientos térmicos que decrece con la temperatura. No se detectan cambios de tamaño para los materiales calcinados a 1000°C. Una no despreciable contracción del 35% es observable para los materiales extra cocidos. En la observación realizada se relaciona con la descomposición de la arcilla evaluada en las próximas secciones.

Entre 900 y 1000°C el proceso de sinterización consiste en la agregación y compactación de las partículas. Como este proceso no es completo, los cuerpos cerámicos presentan una importante porosidad. Se puede decir que P, A y D se mantienen constantes hasta los 1000°C;

una pequeña variación luego de los 900°C fue detectada, mostrando que por debajo de esta temperatura algunos cambios químicos habían sucedido, los cuales fueron detectados por los análisis de ATD y DRX. Los resultados se muestran más adelante.

Finalmente se debe destacar que los valores de P, A y D se corresponden con los de una loza calcárea [23]. Otro resultado destacable es la estabilidad de las propiedades en un amplio rango de temperatura, lo que las transforma en inadecuadas como parámetro de control de calidad. En cambio, la caracterización de las propiedades mecánicas es sugerida con este propósito.

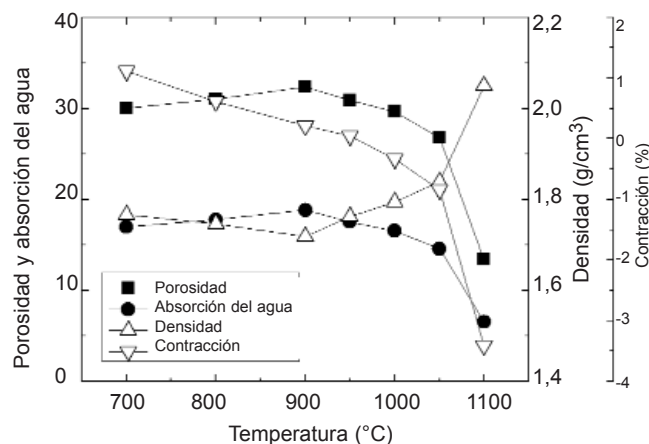


Figura 2: Parámetros de sinterabilidad de la loza calcárea.

3.3. Comportamiento dilatométrico.

La figura 3 muestra la dilatometría del material en verde y del material sinterizado a 1040°C (temperatura usualmente usada por los fabricantes de loza calcárea). Para el material en verde la expansión térmica crece hasta los 550°C, a partir de esta temperatura la expansión decrece hasta los 700°C. A partir de esa temperatura, presenta una meseta hasta los 900°C. A partir de esa temperatura comienza la contracción gradual, esta misma se transforma en abrupta luego de los 1050°C. Este comportamiento muestra que la máxima temperatura es crítica para la sinterización de estas materiales. La fuerte contracción a elevadas temperaturas evidencia el corto rango de maduración. En consecuencia estos materiales no pueden ser utilizados para Gres cerámicos de baja porosidad. La dilatometría del material sinterizado

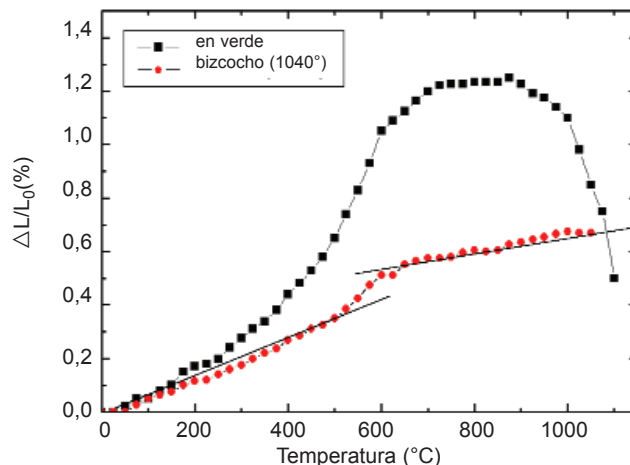


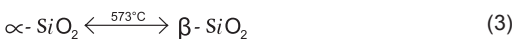
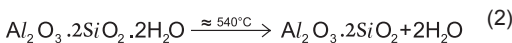
Figura 3: Dilatometría de la loza calcárea en verde y calcinada (1040°C).

muestra dos zonas rectas y una discontinuidad alrededor de los 600°C. Esta discontinuidad se corresponde con la transformación α - β del cuarzo [14]. Los coeficientes de expansión lineal pueden ser calculados

en los dos rangos lineales (0 a 500 y 600 a 1040°C). Estos fueron calculados como la pendiente de los ajustes lineales por el método de cuadrados mínimos. Ambos ajustes presentaron buenas correlaciones lineales ($R^2 \geq 0.97$ en ambos casos). Los resultados presentaron diferencias significativas entre los dos rangos de temperaturas ($8.4 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ y $3.2 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ respectivamente). Finalmente el coeficiente de expansión térmica en el rango completo (25 a 1000°C) es de $6.8 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$. Este valor debería ser tenido en cuenta a la hora de acoplar el cuerpo con los vidriados. De cualquier manera, como es un material poroso (30%) la discontinuidad difícilmente acarree grandes problemas de rotura. A elevadas velocidades de calentamiento esto podría significar un problema.

3.4. Análisis termogravimétrico y termo diferencial simultáneo.

La figura 4 muestra las curvas de ATD-TG correspondientes al polvo de loza calcárea comercial. Una ancha banda endotérmica centrada a los 538°C es el principal pico del DTA, esta se debe a la reacción de deshidroxilación de la arcilla solapada con la de la transformación de α - β del cuarzo. Las siguientes ecuaciones ilustran estos procesos, mientras el primero es irreversible el segundo es reversible dependiendo de la temperatura final alcanzada.



La pérdida de masa asociada a este pico endotérmico es de 3.1%. Considerar que esta pérdida de masa se debe solo a descomposición de la caolinita es una buena suposición. El contenido de caolinita estimada es de 22.3%. Este pico se encuentra acompañado por otros cuatro picos también marcados en la figura 4: un pequeño

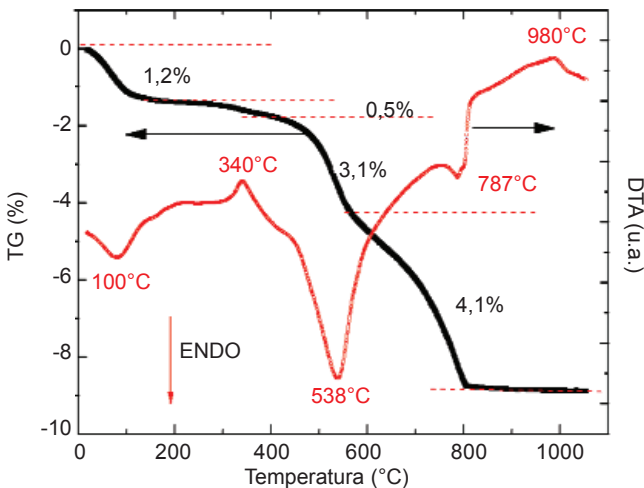


Figura 4: Análisis termogravimétrico y análisis térmico diferencial simultáneo (TG-ATD)

pico endotérmico a 100°C que corresponde al agua superficial. Un también pequeño pico exotérmico es observado a los 430°C este pico evidencia la presencia de arcilla illítica en la composición original [9]. La descomposición de los carbonatos es evidente a los 787°C, un pequeño pico compuesto se puede observar. Finalmente la formación de pre-mullita o fase tipo espinela fue detectada a los 980°C, la mullita se formaría a partir de esta fase a mayores temperaturas. Esta fase difícilmente es observada por DRX debido a su baja cristalinidad. De este análisis se puede concluir que la formula estudiada corresponde a una arcilla caolinita- illítica con importante contenido de metales alcalino térreos (Ca- Mg). Particularmente la pérdida de masa observada por encima de 800°C es de alrededor del 8%, ésta consiste en la suma de la pérdida de agua y la liberación de dióxido de carbono proveniente de la descomposición de los carbonatos durante el proceso de calcinación. Una precisa evolución de las fases cristalinas se muestra en la próxima sección.

3.5. Evolución de fases cristalinas.

La figura 5 muestra los patrones de difracción de las muestras sujetas a diferentes tratamientos térmicos y a su vez los compara con el del material original. La tabla 3 muestra los resultados del análisis cualitativo y cuantitativo (DRX- Rietveld). Como fuera mencionado, tres minerales de arcilla fueron detectados, siendo la caolinita la fase principal que

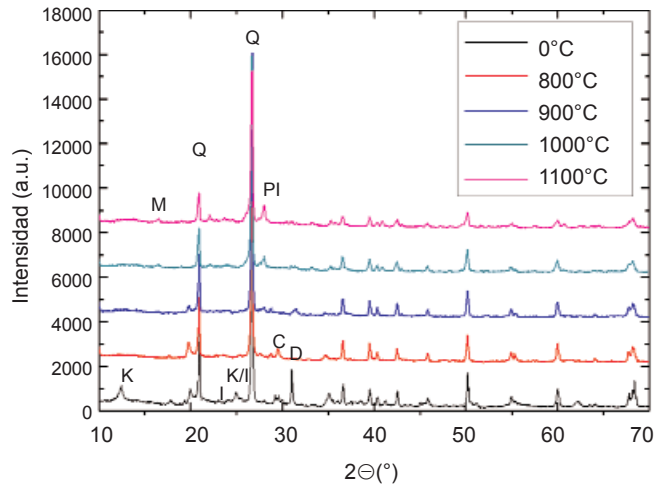
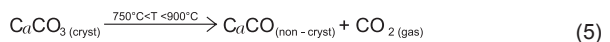
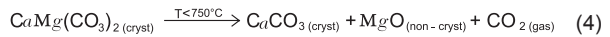


Figura 5: Patrones de difracción de la pasta de loza comercial y de los cerámicos calcinados a distintas temperaturas; Q: Cuarzo; K: Caolinita, I: illita, D: dolomita, C: calcita, M: mullita, PI: Plagioclasas

se encuentra acompañada por la illita y la pirofilita. Mientras que la primera es descompuesta completamente luego de tratamientos a 800°C las arcillas complementarias sólo son descompuestas de forma completa luego de tratamientos a 900°C. El contenido de caolinita evaluado es equivalente al estimado por el TG. La descomposición de los carbonatos ocurre en dos etapas como muestran las siguientes ecuaciones [15-16]:



Esta es la razón por la cual el contenido de calcita luego de tratamientos de 800°C es mayor a la cantidad original. Luego de tratamientos a 900°C no se detectan carbonatos.

El contenido de feldespatos detectados en el material original no es importante. Sin embargo, un incremento gradual en el contenido es observado luego de los tratamientos térmicos. Luego de los 1100°C el contenido de los feldespatos alcanza el 20% de las fases cristalinas. Teniendo en cuenta que por debajo de los 1100°C el cuarzo no sufre

Temperatura de sinterizado (°C)		0	800	900	1000	1100
Cuarzo		47,4 (1,5)	77,8 (2,4)	80,7 (2,3)	79,0 (2,1)	66,5 (2,2)
Arcillas	Illita	12,8 (0,9)	11,4 (1,2)	9,0 (1,3)	-	-
	Caolinita	23,0 (1,8)	-	-	-	-
	Pirofilita	8,0 (1,8)	4,0 (1,0)	-	-	-
Carbonatos	Calcita	1,2 (0,5)	3,7 (0,6)	-	-	-
	Dolomita	6,3 (1,1)	-	-	-	-
Fases neomineralizadas Feldespatos, aluminosilicatos Y otros.	Feldespato Na-Ca (Plagioclase)	0,8 (0,2)	2,4 (0,3)	5,7 (0,8)	11,7 (1,2)	18,3 (1,8)
	Feldespato K	0,7 (0,3)	0,7 (0,2)	1,0 (0,2)	1,0 (0,2)	1,0 (0,3)
	Gehlenita	-	-	9,2 (1,1)	-	-
	Mullita y premullita	-	-	-	-	-

Los valores entre paréntesis representan las desviaciones estándar estimadas.

ninguna importante modificación y que ninguno de los procesos térmicos tiene el cuarzo como producto es que se lo puede utilizar como SI para la estimación del contenido de fases no cristalinas y fases vítreas. El meta-caolín es una fase de baja cristalinidad ponderable indirectamente por este método.

La tabla 4 muestra los resultados de la estimación de la fase no cristalina llevada adelante mediante la metodología descrita. Aunque en la tabla 3 el contenido de cuarzo estimado es de 47.4% para la estimación se asume que el valor de W_Q es de 51.4% debido al 8% de pérdida de masa consecuencia de la descomposición de las arcillas y los carbonatos evaluadas por TG.

Tabla 4: contenido de fase no cristalina de los materiales estudiados, usando cuarzo como estándar interno.

Temperatura de sinterización (°C)	Contenido de fase no cristalina % $NC \% = 100 - \sum_{i-fase} (C_i \cdot x \frac{W_Q}{C_Q})$
0	0
800	33,9
900	35,7
1000	34,3
1100	22,7

La figura 6 muestra el contenido de fases (cristalinas y no cristalinas) en función de la temperatura de los tratamientos térmicos. En la misma gráfica se muestra el contenido de los diferentes grupos de minerales. La loza calcárea es compuesta principalmente por minerales de arcillas 52% y cuarzo 40% acompañada por carbonatos (calcita y dolomita) y algo (menos de 2%) de feldespatos (plagioclasas y microclino). Generalmente las transformaciones intuyen las descomposiciones de las arcillas y los carbonatos. La cristalinidad de los productos es generalmente baja. Luego diferentes fases cristalinas neomineralizan.

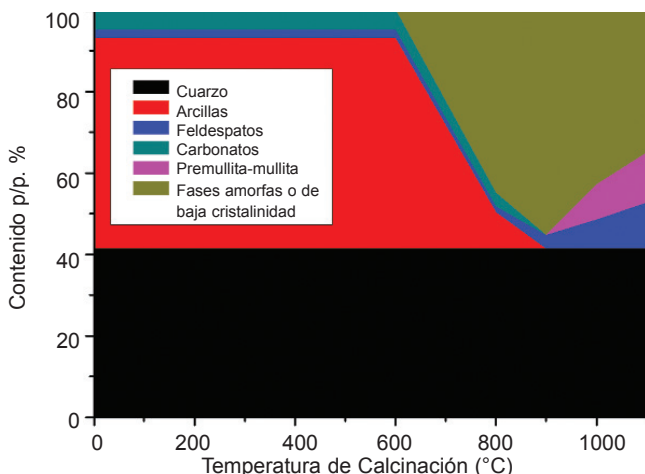


Figura 6: Evolución de las fases (cristalinas y no cristalinas) con la temperatura máxima del ciclo de cocción de la loza calcárea estudiada.

Esto fue corroborado por el análisis de ATD-TG y DRX de manera complementaria. El feldespato formado (5%) a 900°C consistió en la Ghelenita ($Ca_2Al(AlSiO_7)$). A mayor temperatura este feldespato se vio reemplazado por las plagioclasas (un feldespato de Na- Ca), evidenciando la incorporación de sodio a la estructura. Este hecho puede ser explicado por la liberación de los CaO y los silico-aluminatos provenientes de la descomposición de las arcillas. A mayores temperaturas ($\geq 1150^\circ C$) el feldespato descompondría y fundiría nuevamente.

Las fases esperadas en los productos finales calcinados a 1040°C serán cuarzo, plagioclasas, y pre-mullita, acompañadas por cierta cantidad de fase amorfa.

4. CONCLUSIONES

Si bien las transformaciones químicas y físicas que suceden dentro de un horno de cerámica tradicional han sido motivo de estudio por muchos años, estos estudios siempre han sido llevados adelante de manera semi-cuantitativa, el presente trabajo se ha propuesto resolver este problema mediante la aplicación del método de refinamiento estructural de Rietveld. Asimismo la especificidad de la cerámica local hace que no exista mucha literatura técnica al respecto. En especial la loza calcárea que no es muy difundida en otros países. Se realizó una caracterización cristalóquímica de un material ampliamente utilizado en el medio local. Se describieron los diversos cambios químicos que sufre durante el proceso cerámico tradicional. Se describieron las temperaturas a la cual suceden estos cambios. Se realizó un análisis preliminar de la sinterabilidad del material estudiado. Se confirmó el rango tradicional de uso de estos materiales (980°-1040°C) y se encontró el rápido rango de maduración a partir de la temperatura de interés tecnológico, el cual lo hace inviable como pasta para la fabricación de materiales de menor porosidad. Se logró realizar, de manera cuantitativa, el análisis de la evolución de fases cristalinas y no cristalinas en la loza calcárea debido a los tratamientos térmicos. Se estableció la composición cristalóquímica de este tipo de materiales, la cual consiste en cuarzo, feldespato (Ca-Na) y premullita, acompañada por poca cantidad de fase vítreo. La pre-mullita (o fase tipo espinela) es difícil de evaluar mediante técnicas de DRX, esta fue detectada por el DTA e indirectamente por el DRX gracias a suponer al contenido de cuarzo invariante.

La presencia y descomposición de los carbonatos fue descrita y ponderada. Se detectó que se forman de manera gradual importantes cantidades de feldespatos (Ca- Na). Se estableció que no existen importantes cantidades de fases vítreas en el rango de uso, por ende el mecanismo de sinterización no implica flujos viscosos diferenciando a la loza calcárea de la cerámica triaxial tradicional (arcilla-cuarzo-feldespato). Confirmándose que la adición de feldespato a una loza calcárea no presenta aporte alguno.

5. REFERENCIAS

[1] González-García, F., Romero-Acosta, V., García-Ramos, G., González-Rodríguez, M. Firing transformations of mixtures of clays containing illite, Kaolinite and calcium carbonate used by ornamental tile industries (1990) Applied Clay Science, 5 (4), pp. 361-375
 [2] Jordán, M.M., Boix, A., De la Fuente, C., Ballbé, E., Queralt, I., Sanfeliu, T. Mineralogía y propiedades cerámicas de arcillas cretácicas wealdienses de Castellón (1994) Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía, 17, pp. 135-143.
 [3] Jordán, M.M., Boix, A., Sanfeliu, T., De La Fuente, C. Firing transformations of cretaceous clays used in the manufacturing of ceramic tiles (1999) Applied Clay Science, 14 (4), pp. 225-234.
 [4] Jordán, M.M., Boix, A., Sanfeliu, T., De La Fuente, C. The mineralogy of Cretaceous clays in Castellon and their application in the ceramic industry (1995) International Ceramics Journal, 10, pp. 25-29.
 [5] Jordán, M.M., Martín-Martín, J.D., Sanfeliu, T., Gómez-Gras, D., de la Fuente, C. Mineralogy and firing transformations of Permo-Triassic clays used in the manufacturing of ceramic tile bodies (2009) Applied Clay Science, 44 (1-2), pp. 173-177.
 [6] Jordan, M.M., Montero, M.A., Meseguer, S., Sanfeliu, T. Influence of firing temperature and mineralogical composition on bending strength and porosity of ceramic tile bodies (2008) Applied Clay Science, 42 (1-2), pp. 266-271.
 [7] Jordán, M.M., Sanfeliu, T., De La Fuente, C. Firing transformations of Tertiary clays used in the manufacturing of ceramic tile bodies (2001) Applied Clay Science, 20 (1-2), pp. 87-95.
 [8] Jordán, M.M., Sanfeliu, T., De la Fuente, C., Ballbé, E. Ceramic interest Weald clays from Castellon (1993) Third Euro-Ceramics, 2, pp. 947-952.
 [9] Riccardi M.P, Messiga B, Duminuco P, An approach to the dynamics of clay firing, Applied Clay Science, Volume 15, Issues 3-4, October 1999, Pages 393-409, ISSN 0169-1317, 10.1016/S0169 - 1317 (99)00032-0.

- [10] Rietveld H.M., A profile refinement method for nuclear and magnetic structures, *Journal of Applied Crystallography* 2 (1969), pp. 65–71.
- [11] Bish D.L. and Post J.E., Quantitative mineralogical analysis using the Rietveld full-pattern fitting method, *American Mineralogist* 78 (1993), pp. 932–940.
- [12] Conconi M. S., Rendtorff N. M., Aglietti E. F., Evaluation of Non Crystalline Phase in AZS Refractories by XRD Methods, *New Journal of Glass and Ceramics*, 2011, (1) 2, 21-25, doi:10.4236/njgc.2011.12005
- [13] Bonetto, R.D., Zalba, P.E., Conconi, M.S., Manassero, M. The Rietveld method applied to quantitative phase analysis of minerals containing disordered structures, (2003) *Revista Geologica de Chile*, 30 (1), pp. 103-115.
- [14] Carty, W.M., Senapati, U. Porcelain - Raw materials, processing, phase evolution, and mechanical behaviour (1998) *Journal of the American Ceramic Society*, 81 (1), pp. 3-20.
- [15] Cultrone, G., Rodríguez-Navarro, C., Sebastian, E., Cazalla, O., De La Torre, M.J. Carbonate and silicate phase reactions during ceramic firing (2001) *European Journal of Mineralogy*, 13 (3), pp. 621-634.
- [16] Gunasekaran, S., Anbalagan, G. Thermal decomposition of natural dolomite (2007) *Bulletin of Materials Science*, 30 (4), pp. 339-344



QUIMICERA

Soluciones Químicas

| ADITIVOS PARA ESMALTACIÓN CON TECNOLOGÍA INKJET |
| VEHÍCULOS | DEFLOCULANTES | LIGANTES |


Quimicera Especialidades S.A.
Tel. (+54) 11 4872.8175

www.quimicera.com.ar
info@quimicera.com.ar

REDUCCIÓN DE EMISIONES DE CO₂ EN LA FABRICACIÓN DE BALDOSAS CERÁMICAS MEDIANTE LA ACCIÓN COMBINADA DE MEDIDAS DE AHORRO ENERGÉTICO

A. Mezquita⁽¹⁾, E. Monfort⁽¹⁾, E. Vaquer⁽¹⁾, S. Ferrer⁽¹⁾, J.M. Pitarch⁽²⁾, M.A. Arnal⁽²⁾, F. Cobo⁽²⁾

⁽¹⁾ Instituto de Tecnología Cerámica (ITC). Asociación de Investigación de las Industrias Cerámicas (AICE), Universitat Jaume I. Castellón. España. ⁽²⁾ Azulev, S.A.U. Onda. España.

El presente trabajo se presentó como ponencia en  2014. www.qualicer.org

Resumen

La fabricación de baldosas cerámicas es un proceso que requiere gran cantidad de energía, mayoritariamente en forma de calor. Este calor se consume principalmente en hornos y secaderos, y se obtiene por la combustión de gas natural.

El incremento del coste del gas natural, con la nueva tasa aplicada al mismo, la nueva legislación en materia de comercio de emisiones, y la difícil situación económica actual, son los motores que impulsan al sector a implantar acciones de ahorro energético en el proceso productivo con el doble objetivo de reducir la factura energética y las emisiones de dióxido de carbono.

En esta línea de actuación se enmarca el proyecto europeo REDUCER, financiado por la Comisión Europea, liderado por Azulev S.A.U., y en el que participa también el Instituto de Tecnología Cerámica (ITC). El objetivo de este proyecto es implantar acciones de ahorro energético en los hornos y secaderos de la empresa, para reducir el consumo de gas natural y las emisiones de dióxido de carbono en el proceso de fabricación.

Una de las acciones de ahorro energético contempladas es la instalación de un sistema de aprovechamiento del calor residual de uno de los hornos de la empresa en los secaderos de soportes. Este nuevo sistema de aprovechamiento de calor residual se añadirá y complementará al ya existente en la empresa, de modo que se alcanzará un aprovechamiento máximo del calor que sale a través de las chimeneas de los hornos. El calor recuperado se destinará íntegramente en los secaderos de soportes crudos, reduciéndose de esta manera el consumo de gas natural en los secaderos.

La instalación proyectada pretende recuperar unos 600 kW de calor de las chimeneas de uno de los hornos, lo que supondría un ahorro económico anual en gas natural superior a 120 k€, y evitar la emisión a la atmósfera de 720 toneladas de CO₂ al año, que se sumará al ahorro alcanzado con las restantes medidas de ahorro energético.

En este trabajo se describen las acciones de ahorro energético implantadas en la empresa, así como los ahorros energéticos finalmente alcanzados.

Palabras clave: emisiones CO₂, ahorro energético, gas natural

Abstract

The manufacturing of ceramic tiles is a process that requires a great amount of energy, mostly in the form of heat. The heat is mainly used in kilns and dryers, and it is obtained from natural gas combustion.

The increasing cost of natural gas, as well as the application of a new gas tax, the new legislation regarding emissions trading, and the difficult current economic situation are the driving forces for the ceramic tile sector to implement energy-saving actions in the production process with the twofold aim of reducing energy costs and carbon dioxide emissions.

One such course of action is the European project REDUCER, funded by the European Commission and led by Azulev S.A.U., in which the Instituto de Tecnología Cerámica (ITC) also participates. This project seeks to implement energy-saving actions in the company's kilns and dryers in order to lower natural gas consumption and reduce carbon dioxide emissions in the tile manufacturing process.

One of the saving actions envisaged is the installation of a system of waste heat recovery from one of the company's kilns in the tile body dryers. This new waste heat recovery system is to be added to and will complement the already existing system in the company, thus achieving maximum heat recovery from the kiln stacks. The recovered heat will go entirely to the green tile body dryers, thus reducing natural gas consumption in the dryers.

The planned installation intends to recover about 600 kW heat from one of the kilns' stacks, entailing a natural gas saving of more than 120 k€/year and preventing the emission into the atmosphere of 720 tons of CO₂/year, savings that are to be added to those attained with the other energy-saving measures.

This paper describes the energy-saving actions implemented in the company, as well as the resulting energy savings.

Keywords: CO₂ emissions, energy saving, natural gas.

INTRODUCCIÓN

El proceso de fabricación de baldosas cerámicas requiere un gran consumo de energía térmica, que se obtiene mayoritariamente a partir de la combustión de gas natural [1]. Este proceso de combustión tiene como resultado la emisión a la atmósfera de dióxido de carbono, uno de los gases de efecto invernadero señalado como responsable del calentamiento global del planeta, cuyas emisiones son objeto de seguimiento y limitación a nivel internacional.

El sector de fabricación de baldosas cerámicas está afectado por la Directiva 2009/29/CE, por la que se establece un régimen para el comercio de derechos de emisión de gases de efecto invernadero [2], y por tanto, debe cumplir con todas las obligaciones legales que derivan de esta normativa.

En este contexto se desarrolla el proyecto “Reducción de emisiones de Gases de Efecto Invernadero en el proceso de fabricación de baldosas cerámicas”, REDUCER, cofinanciado por la Comisión Europea a través del programa “Sustainable Industry Low Carbon Scheme (SILC)” cuyo objetivo es apoyar los proyectos llevados a cabo en industrias de proceso afectada por el comercio de emisiones para ayudarlas a afrontar los retos de una economía baja en carbono y a mantener su competitividad. En 2011, la Comisión Europea publicó una Hoja de ruta hacia una economía hipocarbónica competitiva en 2050[3]. Para los sectores industriales, entre los que se encuentra el sector cerámico, el objetivo es reducir las emisiones de CO₂ entre un 83% y un 87% en el año 2050, valores que ciertamente son muy ambiciosos, y que, según las simulaciones realizadas por algunos autores [4], exigen cambios radicales en las tecnologías y en el propio concepto de producto, así como en las fuentes de energía disponibles.

No obstante, la hoja de ruta trazada para el sector cerámico [5] establece que en una primera fase (hasta el año 2020) se deben aprovechar al máximo las tecnologías existentes de optimización de equipos y recuperaciones de calor.

Precisamente las actividades del proyecto REDUCER se centran en estos objetivos, es decir, en reducir las emisiones de CO₂ mediante la implantación de tecnologías disponibles, concretamente la optimización del consumo energético en los equipos de proceso, a través de la implantación de acciones de ahorro energético en los equipos con mayor consumo de gas natural y en la instalación de un sistema de recuperación de calor residual de los hornos [6].

2 OBJETIVO

El objetivo del presente trabajo es la descripción de algunas de las medidas de ahorro energético implantadas en el marco del proyecto REDUCER en las instalaciones de Azulev. Las más importantes han sido la reducción del caudal de gases en la chimenea de los secaderos, la reducción del caudal de aire en los quemadores de un horno, y el aprovechamiento del calor residual de un horno en varios secaderos verticales.

3 METODOLOGÍA UTILIZADA

3.1 Descripción de la instalación estudiada

La instalación estudiada consta de un horno de cocción de baldosas y cuatro secaderos. El horno es un horno monoestrato de rodillos, de 110 metros de longitud. El aporte de calor se realiza por la combustión de gas natural en quemadores de alta velocidad, siendo el comburente aire procedente de la chimenea de evacuación de los gases de enfriamiento. El horno posee una chimenea de evacuación de los gases de combustión, y dos chimeneas de salida de los gases de enfriamiento.

Los secaderos que forman parte de la instalación son secaderos verticales, equipados cada uno de ellos con dos quemadores de gas natural, ubicados en las zonas de recirculación de los gases. Las piezas recién prensadas se introducen en un plano del secadero, sustituyendo a las piezas ya secas situadas en el mismo plano, que salen del secadero hacia la línea de esmaltado. Las piezas húmedas recién introducidas se mueven hacia arriba. Los gases de secado procedentes de los dos quemadores, entran en la cámara de secado, y tras entrar en contacto con las piezas húmedas son evacuados del secadero; una parte de ellos se vierte al exterior a través de la chimenea del secadero, y el resto se recircula, elevándose de nuevo su temperatura con los quemadores de gas natural.

3.2 Procedimiento experimental para la determinación de variables

Para la implantación y evaluación de las medidas de ahorro energético en los equipos de proceso, ha sido necesario determinar experimentalmente algunas variables. En la tabla 1 se muestran las variables medidas en el horno y en los secaderos, y la metodología utilizada en su determinación.

EQUIPO	Variables medidas	Sensor utilizado
SECADERO	Humedad relativa de los gases en la chimenea (%)	Higrómetro capacitivo
	Temperatura de salida de las piezas (°C)	Pirómetro de infrarrojos
	Humedad residual de salida de las piezas (%)	Balanza y estufa
	Consumo eléctrico (kWh)	Analizador de redes
HORNO Y SECADERO	Caudal de gases en chimenea (Nm ³ /h)	Caudalímetro
	Temperatura de los gases en chimenea (°C)	Termopar tipo K
	Caudal de gases en chimenea (Nm ³ /h)	Tubo de Pitot y micromanómetro
HORNO	Contenido en oxígeno (%)	Analizador de gases

Tabla 1 Variables determinadas en la implantación y evaluación de las acciones de ahorro energético.

3.3 Acciones de ahorro energético

3.3.1 Reducción del caudal de gases en la chimenea de los secaderos

La reducción del caudal de los gases en la chimenea de los secaderos conlleva un ahorro energético, ya que se reducen las pérdidas de calor a través de la misma [4]. Pero esta maniobra hay que realizarla con cuidado, pues se modifican las condiciones del aire de secado, y en consecuencia las propiedades de las piezas en la salida del secadero pueden verse afectadas.

En este trabajo se ha instalado un higrómetro en la chimenea de un secadero, y un variador de frecuencia en el motor del ventilador de extracción de los gases de secado. La frecuencia de giro del ventilador se ha automatizado en base a la lectura de humedad en los gases de la chimenea, de modo que aumenta o disminuye el caudal de gases evacuados en función de la humedad de los mismos. En la figura 1 se ha representado la variación del caudal de gases en función de la frecuencia del motor del ventilador.

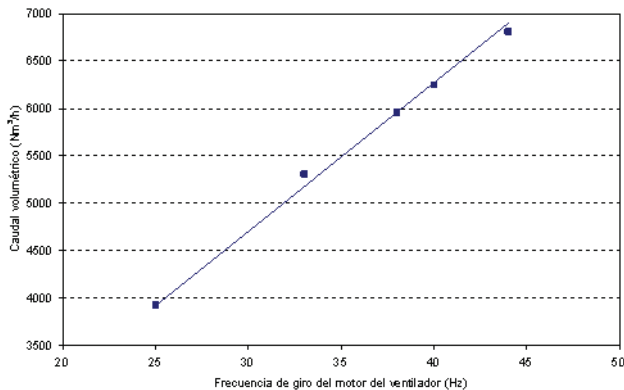


Figura 1. Relación entre el caudal de gases y la frecuencia de giro del ventilador en la chimenea del secadero.

Para cada situación de trabajo del secadero, se ha establecido un valor de consigna en la humedad de los gases, y es este valor el que regula el caudal de gases evacuados, siempre manteniendo la temperatura y la humedad residual de las piezas dentro de los valores establecidos por la empresa para el producto fabricado.

Para evaluar el impacto en el funcionamiento del secadero del control de caudal instalado en la chimenea, se ha realizado un seguimiento de las propiedades de los gases de la chimenea del secadero (caudal volumétrico, humedad y temperatura), del consumo energético del secadero, y de las propiedades de las piezas en la salida del secadero (temperatura y humedad residual).

Además de estas variables, para la correcta comparación de resultados entre dos situaciones distintas de funcionamiento, se anotaron otros parámetros de funcionamiento como las temperaturas de consigna de trabajo de los quemadores del secadero, la temperatura establecida en la zona de estabilización del secadero, el producto fabricado y la producción del secadero.

3.3.2 Reducción del caudal de aire comburente en los quemadores del horno

La combustión del gas natural en los quemadores del horno se lleva a cabo empleando aire como comburente. Habitualmente se trabaja con un exceso importante de aire para obtener un porcentaje de oxígeno adecuado en los gases de combustión que permita llevar a cabo de manera adecuada las reacciones de oxidación de la materia orgánica presente en la pieza.

En los quemadores, el aire comburente se calienta por la combustión del gas natural hasta la temperatura de consigna establecida en la curva de cocción del horno. Si se reduce el caudal de aire, se reduce el consumo de gas natural, pues hay que calentar menor cantidad de aire y se reducen las pérdidas energéticas por la chimenea de humos del horno al reducirse el caudal de gases de combustión [8] [9].

Pero la reducción del caudal de aire comburente tiene otras consecuencias, como son la modificación de la presión estática en el interior del horno, de modo que debe realizarse con cuidado para asegurar que el perfil de presión estática se mantiene en los parámetros adecuados. Esto implica que exista un aporte de aire de enfriamiento hacia la zona de cocción, que permita que se consiga un contenido en oxígeno mínimo en el horno suficiente para mantener la calidad del producto final y la estabilidad del horno.

La reducción del caudal de aire comburente se realizó mediante la modificación de los quemadores del horno, sustituyendo los existentes por otros que permiten trabajar con un menor caudal de aire comburente.

La evaluación de la efectividad de esta acción de ahorro energético, así como su influencia en algunos parámetros de funcionamiento del horno, se analizó mediante la comparación de dos situaciones productivas similares a través de la realización de un balance energético completo en el horno, y de la determinación experimental de algunas de las variables del proceso más significativas, como son la presión estática, el contenido en oxígeno y el índice de exceso de aire en el interior del horno.

3.3.3 Aprovechamiento del calor residual de un horno en los secaderos

Actualmente, Azulev ya cuenta con una instalación de recuperación de calor desde uno de sus hornos a un secadero vertical, que utiliza un aceite térmico como fluido de intercambio de calor [10]. Esta instalación se ha ampliado incorporando otro horno como fuente de calor, y cuatro secaderos verticales como consumidores del calor recuperado.

La instalación proyectada consiste en la recuperación del calor residual procedente de la chimenea de los gases de combustión, y de la chimenea de enfriamiento del horno, en las que se han instalado dos intercambiadores de calor gases/aceite térmico para la recuperación del calor residual de los gases.

El calor recuperado se aprovecha en cuatro secaderos verticales de la empresa, en los que se ha instalado, a su vez, intercambiadores de calor aceite/gases de secado, para que el aceite ceda el calor a los gases de secado, reduciendo de este modo el aporte energético a realizar por los quemadores de gas natural de los secaderos. En la figura 2 se muestra esquemáticamente el sistema de recuperación de calor proyectado.

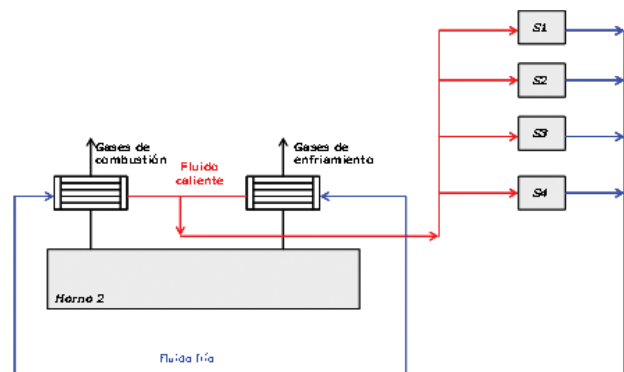


Figura 2 Esquema general de la nueva instalación de recuperación de calor.

La cantidad de calor recuperado en los secaderos se ha cuantificado evaluando el consumo de gas natural en cada secadero con y sin recuperación de calor.

La medida y verificación del ahorro energético se ha realizado según la metodología descrita en el protocolo internacional de medida y verificación (IPMVP) promovido por la Efficiency Valuation Organization (EVO). En este caso, se ha seguido la Opción C, verificación de toda la instalación, al disponer cada uno de los secaderos de un contador individual de gas natural.

4 RESULTADOS OBTENIDOS

El ahorro energético obtenido en la implantación de las acciones de ahorro energético descritas en el apartado 3 se muestra a continuación, junto con la cuantificación de la reducción de las emisiones de dióxido de carbono.

4.1 Reducción del caudal de gases en la chimenea de los secaderos

La evolución de la humedad y la temperatura de los gases en la chimenea de uno de los secaderos, y la frecuencia de giro del ventilador de extracción de los gases de secado, se ha representado en la figura 3 durante 6 horas de funcionamiento del secadero. En el gráfico se puede apreciar el funcionamiento del control automático establecido. El variador de frecuencia se mantiene en un valor constante, en torno a 30 Hz, mientras la humedad en la chimenea se mantiene alrededor del 5%. En estas condiciones, el proceso de secado se realiza adecuadamente, obteniéndose piezas con la temperatura y humedad residual adecuadas para el posterior proceso de decoración.

Cuando la humedad en la chimenea baja por debajo del 4,5%, como consecuencia de una parada en el funcionamiento del secadero, el caudal en la chimenea se reduce, bajando gradualmente la frecuencia del ventilador hasta un valor de 25 Hz. El caudal de chimenea se mantiene en este caudal mínimo, hasta que, tras la reanudación del funcionamiento del secadero, y con la entrada de piezas húmedas al mismo, la humedad en los gases de la chimenea vuelve a incrementarse. Cuando se sobrepasa el valor de humedad en los gases establecido, el caudal de los gases evacuados vuelve a aumentar, con el objetivo de extraer mayor cantidad de agua del secadero y mantener la humedad de los gases de secado en valores próximos al 5%.

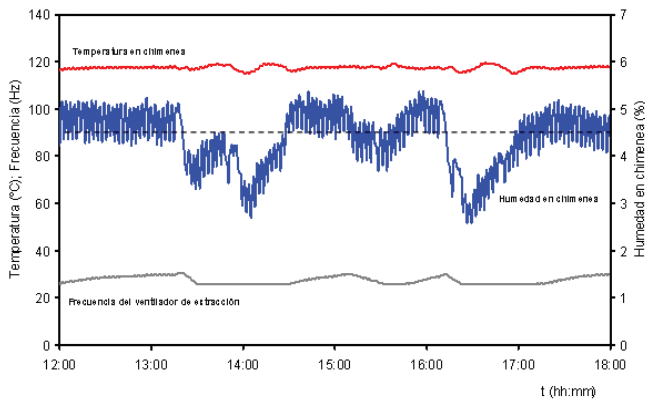


Figura 3 Control automático de la chimenea de extracción de los gases de secado.

Para evaluar el ahorro energético asociado a la reducción del caudal de los gases en la chimenea, se ha evaluado el consumo energético en el secadero en condiciones de trabajo estacionarias, con distintos caudales de gases en la chimenea, manteniendo constantes, en la medida de lo posible, el resto de variables del proceso (producto, temperaturas de consigna, etc.)

En la figura 4 se ha representado la relación entre el consumo específico de energía térmica, frente a la frecuencia del ventilador de extracción de los gases de secado, para piezas de dos formatos distintos (30 cm x 60 cm, y 45 cm x 45 cm) de una composición de gres porcelánico.

Tal y como era de esperar, se aprecia una reducción del consumo energético al reducir el caudal de gases en la chimenea. La relación entre ambos parámetros es lineal, y distinta según el producto fabricado, pues también lo son la producción del secadero, las temperaturas de consigna establecidas, etc. El ajuste de los datos experimentales, sin ser excelente, se considera adecuado ($R^2 > 0,90$), ya que a nivel industrial es muy difícil mantener exactamente las mismas condiciones de trabajo en el secadero, pues continuamente se producen pequeños ajustes en las variables de trabajo que afectan al consumo energético del mismo.

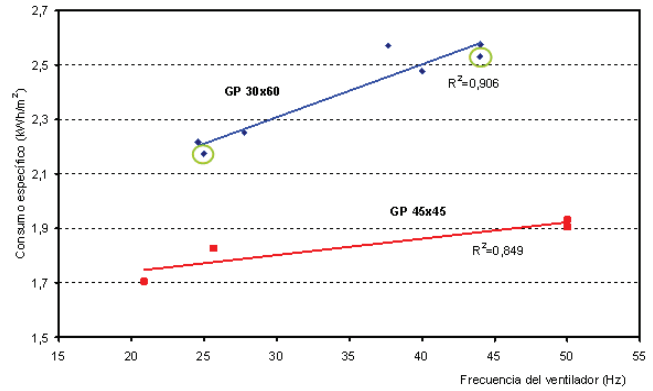


Figura 4 Relación entre el consumo específico y la frecuencia del ventilador.

En la tabla 2 se comparan algunas de las variables analizadas al realizar la maniobra de reducción del caudal de extracción de gases de secado, al modificar la frecuencia del ventilador de 44 Hz a 24 Hz. Las dos situaciones comparadas en la tabla 2 se han destacado con un círculo en la figura 4.

Parámetro	Situación Inicial	Situación Final
Composición	Gres porcelánico	
Formato cocido (cm x cm)	30 x 60	
Frecuencia del ventilador (Hz)	44	25
Caudal de gases chimenea (Nm ³ /h)	6813	3763
Temperatura gases chimenea (°C)	122	119
Humedad gases chimenea (%)	3,2	4,0
Temperatura salida pieza (°C)	112	113
Humedad salida pieza (%)	0,007	0,011
Consumo térmico (kWh/m ²)	2,531	2,175
Consumo eléctrico (kWh/m ²)	0,210	0,192
Ahorro de energía térmica (%)	14,0 %	
Ahorro de energía eléctrica (%)	8,43 %	

Tabla 2 Reducción del caudal de la chimenea de un secadero. Comparativa entre dos situaciones de trabajo.

Se aprecia cómo al reducir el caudal de gases de secado que se extraen del secadero se produce un descenso de la temperatura de los mismos y un incremento de su humedad, debido a que se reduce la extracción de agua del secadero.

Esta variación observada en las propiedades de los gases de secado no afectó a las propiedades de los soportes en la salida del secadero, pues aunque la humedad residual aumentó ligeramente, se mantuvo en un valor inferior al 0,5%, valor considerado habitualmente como límite en la salida del secadero, para que la pieza soporte el resto de etapas del proceso sin roturas. Respecto a la temperatura, se redujo ligeramente, pero se mantuvo también en los valores adecuados para el posterior proceso de esmaltado.

En resumen, con una reducción en el caudal de los gases en la chimenea del secadero del 45%, realizada disminuyendo la frecuencia del motor del ventilador de extracción de los gases, se obtiene un ahorro de energía térmica del 14% y un ahorro de electricidad del 8,4%, expresados por unidad de superficie de producto seco procesado.

4.2 Reducción del caudal de aire comburente en el horno

La reducción del caudal de aire comburente se abordó mediante la sustitución de los quemadores del horno. Como consecuencia, se redujo el caudal de gases en la chimenea de humos, y disminuyó ligeramente el contenido en oxígeno en la cámara de combustión.

Asimismo, se obtuvo un importante ahorro de gas natural en el horno. Los principales parámetros de funcionamiento del horno relacionados con la reducción del caudal de aire comburente se muestran en la tabla 3 para la situación inicial, con el caudal de aire comburente habitual, y para la situación final, con un menor caudal de comburente.

(*) Temperatura registrada tras la dilución con aire ambiente

Parámetro	Situación Inicial	Situación Final	
Composición	Gres rojo		
Caudal de aire comburente	Nm ³ /h	3750	3300
Temperatura gases de combustión (*)	°C	173	173
Caudal de gases de combustión	Nm ³ /h	14151	11700
Contenido en oxígeno en chimenea	%	16,3	15,8
Contenido O ₂ en el interior del horno	%	11,1	9,0
Entalpía de los gases de combustión	kW	873	720
Consumo de gas natural	kWh/t cocido	536	501
Ahorro energético	kWh/t cocido	35	
	%	6,5	
	GWh/año	2,74	
Reducción de emisiones CO ₂	kg CO ₂ /t cocido	16,1	
	t CO ₂ /año	555	

Tabla 3: Comparativa de algunos parámetros de funcionamiento en el horno, en las situaciones inicial y final.

Tal y como puede apreciarse en la tabla anterior, la reducción de caudal de aire de combustión realizada ha ocasionado una reducción en el consumo específico de gas natural del 6,5%.

El contenido en oxígeno en el interior de la cámara de combustión se reduce aproximadamente un 2%, pero se mantiene en un 9%, valor suficientemente elevado para garantizar la correcta descomposición de la materia orgánica presente en las piezas. Esto es debido a que existe un aporte de gases de enfriamiento a la cámara de combustión, como consecuencia de un perfil de presión estática optimizado, que aportan oxígeno al interior de la misma.

Respecto a los gases de la chimenea de humos, se reduce su caudal, pero su temperatura no se ve afectada. Por tanto, se reducen las pérdidas de calor a través de esta chimenea, aunque siguen siendo elevadas.

Esta acción de ahorro energético conlleva un ahorro anual de gas natural de 2,74 GWh/año, que supone un ahorro económico de 96000 €/año, y una reducción de las emisiones de CO₂ de 555 t/año.

4.3 Recuperación de calor residual del horno a los secaderos

La instalación del sistema de recuperación de calor residual basado en aceite térmico persigue reducir las pérdidas de calor del horno, y aprovecharlo en los secaderos.

Realizando un balance de energía completo al horno, en la situación

inicial de trabajo y conociendo el rendimiento de los intercambiadores de calor instalados, es posible estimar la cantidad de energía recuperada, y en consecuencia el ahorro de gas natural que se obtendrá en los secaderos verticales.

En el momento de redactar esta ponencia, el sistema de recuperación de calor está en la fase final de montaje, por lo que la energía recuperada de las chimeneas y los ahorros mostrados son estimaciones preliminares, que se verificarán tras la puesta en marcha de la instalación.

En la tabla 4 se muestra el resultado del balance de energía realizado en el horno, antes de la instalación del sistema de recuperación de calor, y la estimación realizada para la situación de trabajo en el horno una vez esté en funcionamiento la recuperación de calor. Se ha estimado que se podrán recuperar 600 kW en total, 200 kW de la chimenea de humos y 400 kW de la de enfriamiento.

(*) Calculado como el cociente entre la energía aprovechada y la energía total aportada.

CORRIENTE		Situación Inicial (%)	Situación Final (%)
ENTRADAS	Combustión	100	100
SALIDAS	Reacciones químicas	12	12
	Gases de combustión	26	17
	Gases de enfriamiento	52	34
	Recuperaciones de calor	---	27
	Pérdidas	9	9
	Piezas	1	1
Rendimiento energético del horno (*)		12	39

Tabla 4 Resultados del balance energético al horno antes y después de la instalación del sistema de recuperación de calor.

Tal y como puede apreciarse en la tabla 4, antes de la instalación del sistema de recuperación de calor, aproximadamente un 77% de la energía aportada al horno se emitía a la atmósfera a través de las chimeneas de los gases de combustión y los gases de enfriamiento, sin ser aprovechada.

Tras la instalación del sistema de recuperación de calor, este porcentaje se reduce a un 55%, incrementándose el rendimiento energético del horno desde un 12% a un 39%.

Respecto al funcionamiento de los secaderos, no se espera que se vea afectado por el aporte de calor procedente del aceite térmico, pues la recuperación de calor con aceite térmico ya instalada en uno de los secaderos verticales de la empresa no ha ocasionado ninguna alteración en el funcionamiento del mismo [10]. No obstante, tras la puesta en marcha de la instalación se verificará el correcto funcionamiento de los secaderos, y se determinará experimentalmente el ahorro energético real alcanzado.

4.4 Ahorro energético global alcanzado

La implantación de las tres medidas de ahorro energético descritas supone un importante ahorro de gas natural en el proceso de fabricación, y en consecuencia una reducción de las emisiones de dióxido de carbono.

En la tabla 5 se muestran los ahorros anuales estimados, teniendo en cuenta que para obtenerlos se extrapolan los resultados mostrados en este trabajo, obtenidos en unas condiciones determinadas de funcionamiento, a un año de funcionamiento, y que el ritmo productivo del horno es de 7680 h/año, y el de los cuatro secaderos de 5940 h/año.

Acción de ahorro energético	Ahorro de energía térmica (kw)	Ahorro energético anual (GWh/año)	Reducción anual de emisiones (t CO ₂ /año)
Maniobra 1: Reducción del caudal de gases en la chimenea de los secaderos	110	0,66	133
Maniobra 2: Reducción del caudal de aire comburente en el horno	341	2,74	555
Maniobra 3: Recuperación de calor residual del horno a los secaderos	600	3,56	722
TOTAL	1051	6,96	1411

Tabla 5 Resultados del balance energético al horno antes y después de la instalación del sistema de recuperación de calor.

Adicionalmente, durante la realización de la maniobra 1, se produjo un ahorro en energía eléctrica en los secaderos de un 0,04 GWh/año, lo que supone un 8,43%.

CONCLUSIONES

Del presente trabajo pueden extraerse las siguientes conclusiones:

Se ha puesto en marcha un control automático del caudal de gases de chimenea en los secaderos verticales, en función de la humedad de los gases de secado. Esta medida de ahorro no ha modificado las condiciones de las piezas secas a la salida y muestra que, para reducciones de caudal de gases de un 45%, se alcanzan reducciones de consumo específico de energía térmica en el secadero del 9,9%.

Mediante la reducción del caudal de aire en los quemadores de un horno se ha alcanzado un ahorro de energía térmica de 2,74 GWh/año, que supone una reducción de 555 toneladas de CO₂ al año.

Se ha instalado un sistema de recuperación de calor basado en aceite térmico, que se une al ya existente en la empresa, aumentando la cantidad de calor recuperado de las chimeneas de los hornos, y por tanto reduciendo en mayor medida el consumo de energía en los secaderos verticales de soportes. La nueva fase de la instalación se estima que recuperará 600 kW de calor.

AGRADECIMIENTOS

El estudio presentado ha sido financiado por la Unión Europea a través de la Dirección General de Empresa e Industria, en el marco del Programa Marco para la Innovación y la Competitividad (CIP) y dentro de la acción "Sustainable Industry Low Carbon Scheme (SILC I – 2013)" del programa específico Entrepreneurship and Innovation Programme (EIP).

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] MONFORT, E.; MEZQUITA, A.; GRANEL, R.; VAQUER, E.; ESCRIG, A.; MIRALLES, A.; ZAERA, V. *Análisis de consumos energéticos y emisiones de dióxido de carbono en la fabricación de baldosas cerámicas*. Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr., 49(4), 303-310, 2010.
 [2] Directiva 2009/29/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 23 de Abril de 2009, por la que se modifica la Directiva 2003/87/CE, para perfeccionar y ampliar el régimen comunitario de comercio de derechos de emisión de gases de efecto invernadero.
 [3] COM (2011) 112. Comunicación de la Comisión al Parlamento

Europeo, al consejo, al comité económico y social europeo y al comité de las regiones Hoja de ruta hacia una economía hipocarbónica competitiva en 2050. Bruselas, Marzo 2011.

[4] MONFORT, E.; MEZQUITA, A.; VAQUER, E.; FERRER, S.; ROS, T. *European ceramic industry towards a hypocarbonic economy*. 13th CONFERENCE AND EXHIBITION OF THE EUROPEAN CERAMIC SOCIETY. European Ceramic Society. Limoges (France) (June 2013).
 [5] Paving the way to 2050. The Ceramic Industry Roadmap. Cerame Unie. The European Ceramic Industry Association.
 [6] AGRAFIOTIS, C.; TSOUTSOS, T. Energy saving technologies in the European ceramic sector: a systematic review. Applied Thermal Engineering, 21, 1231-1249 (2001).
 [7] MALLOL, G.; MEZQUITA, A.; LLORENS, D.; JARQUE, J.C.; SAHÚN, J.; VALLE, F. Estudio de la operación de secado en los soportes de las baldosas cerámicas en secaderos verticales. Técnica Cerámica, nº 304, 805-817, 2002.
 [8] MONFORT, E.; MEZQUITA, A.; MALLOL, G.; GRANEL, R.; VAQUER, E. Guía de ahorro energético en el sector de baldosas cerámicas de la Comunidad Valenciana. EE. Ed.: Agencia Valenciana de la Energía-AVEN.
 [9] BLASCO, A.; ENRIQUE, J.E.; MALLOL, G.; MONFORT, E. Optimización de las condiciones de funcionamiento en hornos monoestrato (II). Caudal de aire de combustión. Técnica Cerámica, 218, 716-729, 1993.
 [10] MEZQUITA, A.; MONFORT, E.; VAQUER, E.; FERRER, S.; ARNAL, M.A.; TOLEDO, J.; CUESTA, M.A. Optimización energética en la fabricación de baldosas cerámicas mediante el uso de aceite térmico. Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr., 51(4), 183-190, 2012.

"ACCESÓRIESE" en ACESUR

TERMOSTATOS•PRESOSTATOS•TERMOMETROS•MANOMETROS•QUEMADORES
 CAÑOS•TERMOCUPLAS•VALVULAS•SOLENOIDES•TRANSFORMADORES•BRIDAS

BOLIVAR 469 (1066) Bs. As. - Telefax Rot.: 4342-1618 - acesur@acesur.com.ar - www.acesur.com

ING. HUGO R. KOLTAN Ind. y Com.
HORNOS TUNEL - SHUTTLE - SECADEROS
PARA REFRACTARIOS - VAJILLA - PORCELANA
QUEMADORES ALTA VELOCIDAD -
AMERICAN COMBUSTION - KLOCKNER TERMICA, BRASIL
 Av. F. F. de la Cruz 1080 (1437) Bs.As.
 Tel: 4918-8060 e-mail: hugokoltan@speedy.com.ar

CONDEL ELECTRONICA S.R.L.
ELECTRONICA TECNOBUS S.R.L.

INSTRUMENTOS DE MEDICIÓN Y CONTROL
 PIRÓMETROS - TERMOCUPLAS - TIMERS

España 2196, Olivos (1636) Pcia. de Bs. As., Tel. 4796-0897, 15-3140-6888
 condelvent@ciudad.com.ar www.condelectronica.com.ar

Cerámica Pagés Fabricantes de:

- Hornos para Cerámica y otros
- Esmaltes para Vidrio y Cerámica
- Cerámica Utilitaria • Barbotinas y Pastas

Bandera de los Andes 439. Guaymallén, Mendoza
 Tel.:0261-4311645- ceramicapages@hotmail.com