

**UNIVERSITAT
JAUME·I**

UNIVERSITAT JAUME I DE CASTELLÓ
ESCUELA SUPERIOR DE TECNOLOGÍA Y CIENCIAS EXPERIMENTALES

Departamento de Química Inorgánica y Orgánica

**ANÁLISIS ENERGÉTICO Y EXERGÉTICO DEL
PROCESO DE COCCIÓN DE COMPOSICIONES
CERÁMICAS**

MEMORIA

que para optar al grado de
Doctor en Ciencias Químicas presenta
SALVADOR FERRER CASTÁN

Castellón, Enero 2016

ELISEO MONFORT GIMENO, CATEDRÁTICO DE INGENIERÍA QUÍMICA DE LA UNIVERSITAT JAUME I Y VICENTE AGUILLELLA FERNÁNDEZ, CATEDRÁTICO DE FÍSICA APLICADA DE LA UNIVERSITAT JAUME I

CERTIFICAN: Que D. Salvador Ferrer Castán ha realizado bajo su dirección, en los laboratorios del Instituto de Tecnología Cerámica, dentro del programa de doctorado del Departamento de Química Inorgánica y Orgánica de la Universitat Jaume I de Castellón, el trabajo que bajo el título “Análisis energético y exergético del proceso de cocción de composiciones cerámicas” presenta en esta Memoria y que constituye su tesis para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas.

Y para que conste a los efectos oportunos, firman el presente certificado en Castellón, a 28 de Enero de 2016.

Eliseo Monfort Gimeno
Catedrático de Ingeniería Química

Vicente M. Aguilera Fernández
Catedrático de Física Aplicada

*A Ángela, por estar ahí
Y a Andreu, por existir*

AGRADECIMIENTOS

Al finalizar un trabajo de esta índole, se me vienen a la cabeza muchas personas, sin las cuales, y me refiero a todas y cada una de ellas, esto habría sido imposible.

En primer lugar, agradecer a Dr. Juan Carda Castelló, que fue quien me impulsó a adentrarme en este mundo de la investigación. Le doy las gracias por ese afán aventurero que hizo aflorar en mí el instinto investigador.

A continuación, a Eliseo Monfort Gimeno, quien me incitó a ponerme en marcha y dar este paso que quizá sin él no me habría atrevido a dar. Durante este tiempo se ha convertido en mi voz de la conciencia, respetando mis sugerencias pero siempre aportándoles un rigor típico de su persona, cosa que me ha inspirado confianza plena cuando después de mil cambios, lo veía convencido con el resultado.

Empujados por la escasez de información fiable que teníamos a nuestra disposición, y desbordados por las innumerables dudas que nos surgían, recurrimos a Vicente Aguilera Fernández, que nos ha aportado un punto de vista distinto y necesario, y que se ha convertido en otro de los soportes que han servido de base para este trabajo.

También son parte fundamental de esta tesis Ana Mezquita, Alejandro Saburit, Ana López, Salva Gomar, Alberto Escrig, Lucía Ortiz, Pilar Gómez y Lali Zumaquero, que con sus aportaciones han mejorado notablemente la calidad de este proyecto aportando datos, contrastando artículos e incluso con asesoramiento en cuestiones tipográficas o de estilo.

Cabe destacar, por tanto, mi gratitud a la Universitat Jaume I de Castelló y a la Asociación de Investigación de las Industrias Cerámicas por facilitar los medios humanos y materiales para llevar a cabo este estudio, así como a todos los compañeros del Instituto de Tecnología Cerámica por el apoyo que de una forma u otra me han brindado.

Pero un trabajo de investigación es también fruto del reconocimiento y del apoyo vital que nos ofrecen las personas que nos quieren, sin el cual no tendríamos la fuerza y energía que nos anima a crecer como personas y como profesionales. Por ello, quiero dar las gracias a Ángela, mi mujer, sin la cual habría tirado más de una vez la toalla cuando el cansancio por el esfuerzo realizado me ganaba la partida. Agradecerle su paciencia, su comprensión, su respaldo incondicional, su esfuerzo, su amor, su vitalidad, su lucha, su inspiración, su tenacidad, su generosidad y un interminable etcétera. Y a Andreu, mi hijo, que aunque por su corta edad no haya aportado directamente a este trabajo, ha sido quien me ha hecho reír en momentos de debilidad y de quien debo disculparme por el tiempo que le he robado. Sin ellos, este trabajo no se habría escrito, por eso, también es suyo.

A todos, muchas gracias.

ÍNDICE

ÍNDICE

RESUMEN	3
RESUM	5
ABSTRACT.....	7
1 INTRODUCCIÓN.....	11
1.1 El proceso de fabricación de productos cerámicos tradicionales..	11
1.1.1 Materias primas utilizadas en la industria cerámica tradicional	13
1.1.2 La importancia de la etapa de cocción	15
1.2 Baldosas cerámicas y proceso de fabricación.....	18
1.2.1 La industria de baldosas cerámicas	18
1.2.2 Proceso de fabricación de baldosas cerámicas.....	22
1.2.3 Consumo de energía y emisiones de CO ₂ en el proceso de fabricación de baldosas cerámicas	32
1.3 Legislación aplicable al sector cerámico en materia de comercio de emisiones de CO ₂	35
1.3.1 Marco político general. Normativa europea de emisiones	35
1.3.2 Normativa nacional y autonómica	37
1.3.3 Análisis de la situación en el sector cerámico	39
1.4 Marco teórico: Termodinámica técnica.....	41
1.4.1 Calor de reacción en composiciones cerámicas.....	42
1.4.2 Balance de materia en sistemas con reacción química	43
1.4.3 Primera ley de la termodinámica. Balance de energía en sistemas con reacción química	44
1.4.4 Segunda ley de la termodinámica. Balance de entropía en sistemas con reacción química	49
1.4.5 Balance de exergía en sistemas con reacción química	52
2 OBJETIVOS Y ESTRUCTURA	65
2.1 Antecedentes	65
2.2 Objetivo y alcance.....	68
2.3 Estructura de la tesis.....	69

3	MATERIALES Y METODOLOGÍA	73
3.1	Materiales y metodologías en el estudio de las transformaciones físico químicas de las composiciones	73
3.1.1	Características de los productos finales	73
3.1.2	Análisis mineralógico y químico de las composiciones cerámicas tradicionales estudiadas	73
3.1.3	Técnicas experimentales de laboratorio	76
3.1.4	Determinación de la entalpía de reacción mediante el método analítico	79
3.2	Materiales, equipos y metodologías en el estudio energético y exergético del horno	81
3.2.1	Horno industrial estudiado	81
3.2.2	Composición y propiedades del gas natural alimentado al horno	84
3.2.3	Técnicas experimentales en la caracterización del horno	85
3.2.4	Metodologías de cálculo de los balances	89
4	RESULTADOS OBTENIDOS.....	113
4.1	Estudio de del calor de reacción	113
4.1.1	Entalpía de reacción de las principales transformaciones físico-químicas	113
4.1.2	Entalpía de reacción de composiciones cerámicas tradicionales	116
4.2	Estudio energético en un horno continuo de rodillos	133
4.2.1	Balance de materia	134
4.2.2	Balance de energía	139
4.2.3	Balance de entropía	153
4.2.4	Balance de exergía	164
4.2.5	Comparativa entre los resultados obtenidos en los balances de energía y exergía	173
5	CONCLUSIONES	177
6	LÍNEAS FUTURAS DE INVESTIGACIÓN	183
7	PUBLICACIONES	187
8	BIBLIOGRAFÍA	191

9	GLOSARIO DE TÉRMINOS	201
10	NOMENCLATURA	207
11	ANEXOS	213
11.1	Tablas termodinámicas	213
11.2	Cálculo de la entalpía de reacción	215
11.3	Cálculo del error en los resultados del método analítico.....	220
11.4	Valores de exergía química.....	221
11.5	Valores de entalpía, entropía y energía libre de Gibbs	222

RESUMEN

Resumen

La mayoría de los estudios energéticos del proceso de fabricación de productos cerámicos tradicionales están centrados en la etapa de cocción debido a que es la que presenta un mayor consumo de energía térmica. Con las tecnologías utilizadas habitualmente en la industria cerámica europea, más de un 50% de la energía introducida en la etapa de cocción se pierde a través de las chimeneas del horno. Un aspecto esencial en el estudio de la etapa de cocción, al que no se ha dedicado tanto esfuerzo, es el estudio de la eficiencia energética del proceso. Este aspecto puede ser determinante en los próximos años para comparar la gestión energética de diferentes instalaciones y productos, y reducir las emisiones de dióxido de carbono asociadas a esta etapa, que vienen determinadas mayoritariamente por el consumo energético.

Para establecer con fiabilidad la eficiencia energética es fundamental determinar con precisión la energía necesaria para desarrollar el proceso, que es la energía involucrada en las transformaciones físico-químicas del material durante la fase de cocción. Además esta energía es la única estrictamente irre recuperable, ya que la energía contenida en otras corrientes puede ser potencialmente recuperable, al menos parcialmente. No obstante, en la bibliografía consultada, se ha observado que una de las principales debilidades en el estudio de la cocción de productos cerámicos es la falta de conocimiento de la energía consumida en las transformaciones físico-químicas que se producen durante la cocción de composiciones de cerámica tradicional, que presentan una composición química y mineralógica ciertamente compleja.

Por ello, en la primera parte del trabajo, se ha determinado el calor de reacción de las composiciones utilizadas habitualmente en el sector de cerámicas tradicionales mediante el uso de dos métodos: uno totalmente experimental centrado en la técnica de la calorimetría diferencial y otro analítico que establece las principales transformaciones físico-químicas desde el punto de vista energético, a partir del análisis mineralógico de las composiciones de partida y del producto cocido. Estas metodologías se han aplicado concretamente a siete composiciones cerámicas: cuatro de baldosas cerámicas (gres rojo, gres porcelánico, azulejo rojo y azulejo blanco), dos de cerámica estructural (ladrillo blanco y teja blanca) y una composición de vajilla de porcelana.

El estudio de las diferentes composiciones muestra que el calor de reacción en las composiciones de cerámica tradicional viene determinado fundamentalmente por la descomposición térmica de los carbonatos alcalino-térreos presentes en la composición, así como por la deshidroxilación de los minerales arcillosos (especialmente de la caolinita), debido a que son procesos fuertemente endotérmicos.

También se ha verificado que pequeñas cantidades de materia orgánica en la composición tienen gran influencia en el resultado del calor de reacción, debido a que las reacciones de combustión de la materia orgánica son altamente exotérmicas.

En la segunda parte del trabajo, y a partir de la bibliografía consultada, se ha constatado que el análisis energético de los hornos industriales de cocción de materiales cerámicos está normalmente basado en el primer principio de la

termodinámica, es decir, en la ley de la conservación de la energía, que cuantifica por igual toda la energía, sin tener en cuenta su calidad ni degradación durante su transformación. La información que aportan estos balances está limitada por el hecho de que no valoran la calidad de la energía aportada ni la de la energía remanente, lo que es muy importante para establecer posibles aprovechamientos posteriores.

En este sentido, en el trabajo desarrollado se ha aplicado una completa metodología de análisis energético en un horno industrial dedicado a la fabricación de baldosas cerámicas de gres porcelánico. Para ello, además de los balances de materia y de energía -que en estos equipos realmente se limitan a un balance de entalpía y de calor, utilizando el primer principio de la termodinámica-, se han realizado los balances de entropía y exergía aplicando el segundo principio de la termodinámica.

Para realizar estos balances adicionales se ha desarrollado una metodología adaptada a estos equipos industriales a partir de los principios de la termodinámica técnica. No obstante, la aplicación de estos balances permite obtener una información más detallada del comportamiento energético de estos equipos. Así es posible conocer y cuantificar las principales fuentes de irreversibilidad en el proceso de cocción y establecer con precisión la cantidad y calidad de la energía aportada y consumida.

Para obtener un análisis más exhaustivo, en la metodología desarrollada en este trabajo, el horno se ha dividido en dos zonas, - calentamiento-cocción y enfriamiento- de forma que todos los balances se han aplicado al horno completo, y a cada una de estas dos zonas. Además, para identificar con mayor detalle las fuentes de generación de entropía (destrucción de exergía) en el horno, se ha realizado un análisis de los principales procesos que tienen lugar dentro de estas zonas del horno.

Los resultados del estudio han mostrado que el rendimiento en la cocción de gres porcelánico en el horno monoestrato de rodillos está principalmente afectado por la exergía destruida en la combustión del gas natural, en las transformaciones físico-químicas del material, y en las transferencias de calor. De los resultados de los balances se concluye que la exergía destruida debido a las irreversibilidades asciende a un 63% del total la exergía aportada al horno, mientras que sólo un 8,5% de la exergía se utiliza en las transformaciones físico-químicas del material, quedando sobre un 28% de exergía remanente susceptible de ser aprovechada.

La localización e identificación de las irreversibilidades del horno han puesto de manifiesto que para aumentar el rendimiento del horno, se deben controlar algunos de los parámetros de funcionamiento, como son: el exceso de aire de combustión, optimizar el caudal específico de aire empleado para el enfriamiento de material o implementar algunas acciones como la instalación de sistemas de recuperación energética.

Resum

La majoria dels estudis energètics del procés de fabricació de productes ceràmics tradicionals, estan centrats en l'etapa de cocció ja que és la que té un major consum d'energia tèrmica. Amb les tecnologies utilitzades habitualment en la indústria ceràmica europea, més d'un 50% de l'energia introduïda en l'etapa de cocció es perd a través de les xemeneies del forn. Un aspecte essencial en l'estudi de l'etapa de cocció, al qual no s'ha dedicat tant d'esforç, és l'estudi de l'eficiència energètica del procés. Aquest pot ser determinant en els propers anys per comparar la gestió energètica de diferents instal·lacions i productes, i reduir les emissions de diòxid de carboni associades a aquesta etapa, que vénen determinades majoritàriament pel consum energètic.

Per establir amb fiabilitat l'eficiència energètica és fonamental determinar amb precisió l'energia necessària per desenvolupar el procés, es a dir, l'energia involucrada en les transformacions físico-químiques del material durant la fase de cocció. A més aquesta energia es l'única estrictament irrecuperable, ja que l'energia continguda en altres corrents pot ser potencialment recuperable, almenys parcialment. No obstant això, a la bibliografia consultada, s'ha observat que una de les principals debilitats en l'estudi de la cocció de productes ceràmics és la falta de coneixement de l'energia consumida a les transformacions físico-químiques que es produeixen durant la cocció de composicions de ceràmica tradicional, que presenten una composició química i mineralògica certament complexa.

Per això, en la primera part del treball, s'ha estudiat la determinació de la calor de reacció de les composicions utilitzades habitualment en el sector de ceràmica tradicional mitjançant l'ús de dos mètodes: un totalment experimental centrat en la tècnica de la calorimetria diferencial i un altre analític que estableix les principals transformacions físico-químiques des del punt de vista energètic, a partir de l'anàlisi mineralògic de les composicions de partida i del producte cuit. Aquestes metodologies s'han aplicat concretament a set composicions ceràmiques: quatre de taulells ceràmics (gres roig, gres porcelànic, taulell porós roig i taulell porós blanc), dues de ceràmica estructural (rajola blanca i teula blanca) i una composició de vaixel·la de porcellana.

L'estudi de les diferents composicions mostra que la calor de reacció a les composicions de ceràmica tradicional ve determinat fonamentalment per la descomposició tèrmica dels carbonats alcalinoterris presents en la composició, així com per la deshidroxilació dels minerals argilosos (especialment de la caolinita), pel fet que són processos fortament endotèrmics.

També s'ha verificat que petites quantitats de matèria orgànica en la composició tenen gran influència en el resultat de la calor de reacció, pel fet que les reaccions de combustió de la matèria orgànica són altament exotèrmiques.

A la segona part del treball, i a partir de la bibliografia consultada, s'ha constatat que l'anàlisi energètic dels forns industrials de cocció de materials ceràmics està normalment centrat en el primer principi de la termodinàmica, és a dir, en la llei de la conservació de l'energia, que quantifica per igual tota l'energia, sense tenir en compte la seua qualitat ni degradació durant la seua transformació. La informació que aporten aquests balanços està limitada pel

fet que no valoren la qualitat de l'energia aportada ni la de l'energia romanent, ja que és molt important per establir possibles aprofitaments posteriors.

En aquest sentit, en el treball desenvolupat s'ha aplicat una completa metodologia d'anàlisi energètic en un forn industrial dedicat a la fabricació de taulells ceràmics de gres porcelànic. Per a això, a més dels balanços de matèria i d'energia -que en aquests equips realment es limiten a un balanç d'entalpia i de calor, utilitzant el primer principi de la termodinàmica-, s'han realitzat els balanços d'entropia i exergia aplicant el segon principi de la termodinàmica.

Per realitzar aquests balanços addicionals s'ha desenvolupat una metodologia adaptada a aquests equips industrials a partir dels principis de la termodinàmica tècnica. L'aplicació d'aquests balanços permet obtenir una informació més detallada del comportament energètic d'aquests equips. Així és possible conèixer i quantificar les principals fonts d'irreversibilitat en el procés de cocció i establir amb precisió la quantitat i qualitat de l'energia aportada i consumida.

Per obtenir una anàlisi més exhaustiva, en la metodologia desenvolupada en aquest treball, el forn s'ha dividit en dues zones, - escalfament-cocció i refredament- de manera que tots els balanços s'han aplicat al forn complet, i a cadascuna d'aquestes dues zones. A més, per identificar amb més detall les fonts de generació d'entropia (destrucció d'exergia) al forn, s'ha realitzat una anàlisi dels principals processos que tenen lloc dins d'aquestes zones del forn.

Els resultats de l'estudi han mostrat que el rendiment en la cocció de gres porcelànic al forn monoestrat està principalment afectat per l'exergia destruïda en la combustió del gas natural, en les transformacions físico-químiques del material, i en les transferències de calor. Dels resultats dels balanços es conclou que la exergia destruïda a causa de les irreversibilitats ascendeix a un 63% del total de l'exergia aportada al forn, mentre que només un 8,5% de l'exergia s'utilitza en les transformacions físico-químiques del material, i per tant quede al voltant d'un 28% d'exergia romanent susceptible de ser aprofitada.

La localització i identificació de les irreversibilitats del forn han posat de manifest que per augmentar el rendiment del forn, s'han de controlar alguns dels paràmetres de funcionament, com són: l'excés d'aire de combustió, optimitzar el cabal específic d'aire emprat per al refredament de material o implementar algunes accions com la instal·lació de sistemes de recuperació energètica.

Abstract

Most energy studies on the traditional ceramic manufacturing process focus on the firing stage because this is the process stage that consumes the greatest amount of thermal energy. At present in Europe, using typical technologies, about 50% of the energy input in the firing stage is lost through the kiln stacks. A key issue in the study of the firing stage, which has drawn little attention, is the determination of the energy efficiency of the process, an issue that may become crucial in coming years to enable the energy management of different facilities and products to be compared and to reduce the carbon dioxide emissions related to this stage, which mainly stem from energy consumption.

To reliably establish energy efficiency, accurate determination is required of the energy needed for the necessary physico-chemical transformations to develop in the material during the firing stage. This energy is also the only strictly unrecoverable energy involved in the process, as the energy contained in other streams could, potentially at least, be partly recoverable. In the literature surveyed, however, it was observed that one of the main weaknesses in the study of the firing of ceramics was the lack of knowledge of the energy consumed in the physico-chemical transformations that take place during the firing of traditional ceramics, which exhibit complex chemical and mineralogical compositions.

Consequently, in the first part of the study, the heat of reaction of the compositions customarily used in the traditional ceramics sector was determined by two methods: a fully experimental method based on differential calorimetry and an analytical method, based on establishing the main energy-related physical and chemical transformations from the mineralogical analysis of the starting compositions and of the fired product. These methodologies were applied to seven traditional ceramic compositions: four ceramic tile compositions (red-body stoneware tile, porcelain tile, red-body earthenware wall tile, and white-body earthenware wall tile), two structural ceramic compositions (white-body brick and white-body roofing tile), and a porcelain tableware composition.

The study of the different compositions showed that the heat of reaction in traditional ceramics compositions stemmed fundamentally from the thermal decomposition of the alkaline-earth carbonates in the composition and from the dehydroxylation of the clay minerals (particularly kaolinite), as strongly endothermic processes are involved.

It was also verified that small quantities of organic matter in the composition had a great influence on the result of the heat of reaction, because organic matter combustion reactions are highly exothermic.

In the second part of the study, it was found, based on the literature surveyed, that the energy analysis of industrial kilns used in firing ceramic materials is usually grounded on the first principle of thermodynamics, i.e. on the law of the conservation of energy, which quantifies all energy identically, without taking into account energy quality or degradation during energy transformation. The information that these balances provide is limited by the fact that they do not evaluate the quality of the energy input or the quality of the remaining energy, which is of great importance when it comes to establishing possible subsequent energy recovery.

In this sense, in the study conducted, a comprehensive energy analysis methodology was applied to an industrial porcelain tile firing kiln. To do so, in addition to the mass and energy balances – which in these facilities are in fact limited to a heat and enthalpy balance, using the first principle of thermodynamics – the entropy and exergy balances were drawn up, applying the second principle of thermodynamics.

In order to draw up these additional balances it was necessary to develop a methodology adapted to these industrial facilities grounded on the principles of technical thermodynamics. The application of these balances allows more detailed information on the energy performance of these facilities to be obtained. This enabled the main sources of irreversibility in the firing process to be determined and quantified, and the quantity and quality of energy input and consumption to be precisely established.

For further analysis in the methodology developed in this study, the kiln was divided into two zones: a heating–firing zone and a cooling zone. All balances were thus applied to the entire kiln and to each of these zones. In addition, to identify in greater detail the sources of entropy generation (exergy destruction) in the kiln, the main processes that developed in these kiln zones were analysed.

The results of the study show that energy efficiency in firing porcelain tile in the single-deck roller kiln was mainly affected by the exergy destroyed in natural gas combustion, in the physico-chemical transformations of the material, and in heat transfers. The results of the balances indicated that the exergy destroyed because of the irreversibilities accounted for 63% of the total exergy input into the kiln, while only 8.5% of the exergy was used in the physico-chemical transformations of the material, about 28% of the exergy left remaining available for recovery.

The location and identification of the irreversibilities in the kiln indicate that in order to increase kiln energy efficiency, some operating parameters need to be controlled, such as excess combustion air, optimisation of the specific volume flow rate of the air used in cooling the material, and the implementation of actions such as the installation of energy recovery systems.

1 INTRODUCCIÓN

1 Introducción

1.1 El proceso de fabricación de productos cerámicos tradicionales

La industria cerámica de fabricación de productos cerámicos tradicionales, produce una gran variedad de productos para diferentes aplicaciones. Existen varias clasificaciones de dichos productos, según su proceso de fabricación, características, funcionalidades, etc. A continuación se detalla la división que se realiza en el documento de referencia sobre las mejores técnicas disponibles de la industria cerámica europea, que clasifica esta industria en nueve subsectores en función de los productos finales fabricados (IPTS, 2007):

- Pavimentos y revestimientos (baldosas cerámicas)
- Ladrillos y tejas (cerámica estructural)
- Cerámica de mesa y de decoración (cerámica doméstica)
- Productos refractarios
- Cerámica sanitaria
- Cerámicas técnicas
- Tuberías de gres vitrificado
- Agregados de arcilla expandida
- Abrasivos aglomerados inorgánicos.

El proceso general de fabricación de productos cerámicos tradicionales es similar para todos los tipos de productos y consiste en diferentes etapas, que difieren en función del producto elaborado. Las principales etapas de producción se describen brevemente a continuación.

- **Preparación de las materias primas.** Se realiza una selección de las materias primas a utilizar (principalmente arcillas, carbonatos, cuarzo, etc.), las cuales se dosifican en la proporción adecuada para obtener un producto final con las propiedades deseadas. Esta mezcla se realiza con mayor o menor cantidad de agua, y va acompañada de una molienda vía seca o vía húmeda, para obtener la distribución de tamaños de partícula adecuada. En el caso, por ejemplo, de la fabricación de baldosas cerámicas por prensado en semiseco, la preparación de materias primas se realiza mayoritariamente por molienda vía húmeda, para después obtener un sólido granulado al secar la suspensión obtenida mediante un proceso de secado por atomización.
- **Conformado de las piezas.** Una vez preparadas las materias primas, los procedimientos de conformado más habituales son el prensado, la extrusión y el colado. La cantidad de agua presente en la mezcla de materias primas dependerá del método de conformado que se vaya a utilizar. Así, si las piezas se conforman por prensado en semiseco, la mezcla de materias primas es un sólido granulado, con una humedad que ronda el 6 %; si se obtienen por extrusión, las materias primas forman una masa plástica deformable, con una humedad que alcanza el 18 - 20 %; si se obtienen por colado, se prepara una suspensión de partículas cerámicas en un líquido (barbotina), con consistencia adecuada para poder

ser vertida en un molde, donde se formará la pieza cuando los cambios físicos, químicos y/o térmicos hagan que la suspensión se consolide y adquiera resistencia. La elección de la tecnología para conformar las piezas depende de su geometría y del acabado final que se desee en el producto. Las piezas más sencillas, con forma paralelepípedica, se conforman por prensado. Aquéllas con un acabado más rústico, y/o con formas más complejas, como peldaños, se moldean por extrusión. La condición para que las piezas puedan conformarse por extrusión es que tengan la sección transversal constante. Aquellas piezas especiales y complejas como el caso de la elaboración de productos sanitarios, jarras y tazas se moldean por colado.

- **Secado.** Las piezas conformadas (denominadas en productos esmaltados soportes), una vez moldeadas se someten a un ciclo de secado para eliminar el agua que contienen. El objetivo es obtener piezas con una mayor resistencia mecánica, que sean capaces de soportar sin romperse los procesos posteriores, si es el caso, de esmaltado y decoración. Además en procesos de monococción el esmaltado debe realizarse sobre piezas calientes para eliminar el agua de las aplicaciones por evaporación.
- **Esmaltado y decoración.** Una vez secas, excepto en productos no esmaltados, se someten a un proceso de esmaltado y decoración. Este proceso está formado por diversas aplicaciones, que dependen del producto y de las propiedades superficiales finales (estéticas, ópticas, mecánicas, etc.) deseadas.
- **Cocción.** La etapa final siempre es una etapa de cocción en la que el producto crudo se somete a un ciclo térmico en el que se alcanzan temperaturas entre 850 y 1400 °C, dependiendo del producto fabricado. Esta etapa es la que confiere a la pieza sus propiedades técnicas (absorción de agua, resistencia mecánica, etc.) y estéticas (coloración, brillo, planaridad, etc.) finales. Cuando la pieza cerámica se cuece a la vez que el esmalte que la cubre, se habla de un proceso de monococción; cuando se realiza una primera cocción de la pieza cerámica, y una segunda tras la aplicación del esmalte u otra decoración, al proceso se le denomina bicocción.

En la figura 1.1 se muestran esquemáticamente las fases del proceso de fabricación de productos cerámicos tradicionales.

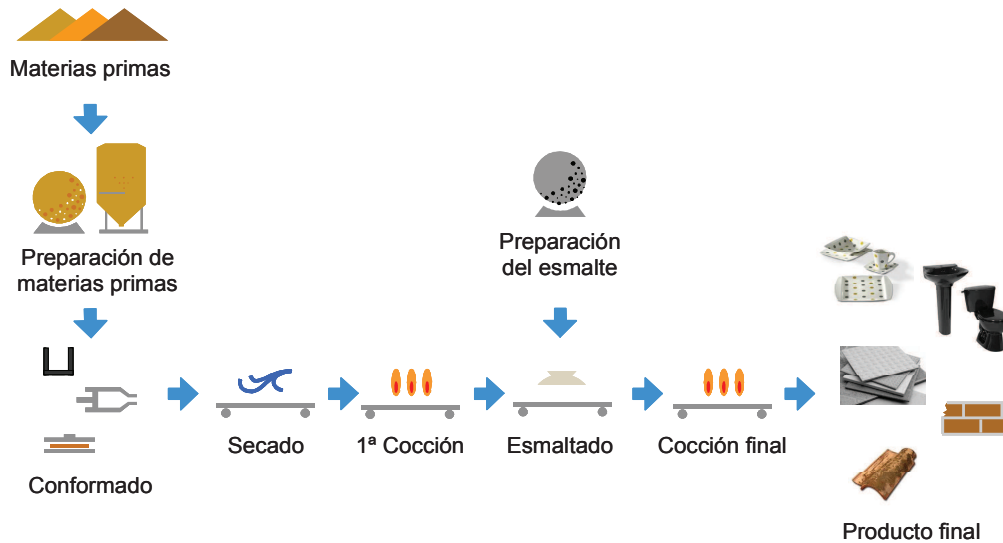


Figura 1.1. Esquema del proceso de fabricación de productos cerámicos tradicionales.

1.1.1 Materias primas utilizadas en la industria cerámica tradicional

Independientemente del proceso de fabricación utilizado, para la fabricación de cualquier producto cerámico se parte de una mezcla de materias primas, denominada composición cerámica. Ésta sufre diversas transformaciones físico-químicas hasta alcanzar las propiedades requeridas por el producto acabado, tales como: resistencia mecánica, porosidad, durabilidad, etc.

Las materias primas utilizadas en la preparación de composiciones cerámicas, son minerales o acumulaciones de rocas, bien en su estado natural o con tratamiento previo. De acuerdo con su comportamiento con el agua se dividen tradicionalmente en materias primas plásticas y no plásticas o desgrasantes (Beltrán et al., 1996). Ejemplos simples de materias primas plásticas son los caolines y las arcillas, mientras que el cuarzo y el feldespato son ejemplos de materiales no plásticos. En general, una composición es idónea para la fabricación de un producto cerámico cuando cumple una serie de condiciones que vienen determinadas por el proceso y el producto final (Barba et al., 2002):

- La relación de materiales plásticos (minerales arcillosos principalmente) a materiales desgrasantes (cuarzo, feldespato, chamota, etc.) debe ser tal que confiera a la composición cerámica la plasticidad necesaria para realizar un adecuado moldeo y a la pieza conformada la suficiente resistencia mecánica en crudo y en seco.
- Si la preparación de la muestra se realiza vía húmeda, debe ser fácilmente desfloculable.
- Por último, la composición cerámica debe poseer una adecuada composición química y mineralógica de manera que, las transformaciones físico-químicas que tienen lugar durante el proceso de cocción, confieran al producto acabado las características deseadas (coeficiente de dilatación, resistencia mecánica, porosidad, etc.). Así mismo, la composición debe ser lo más insensible posible a las variaciones de la temperatura de cocción dentro de ciertos límites.

A continuación se describen brevemente las propiedades que las materias primas confieren a los productos cerámicos tradicionales.

- **Arcillas:** Es la principal materia prima para la fabricación de ladrillos, tejas, baldosa, piezas especiales, etc., aunque también se utiliza en pequeñas proporciones en productos de porcelanas. Favorece el conformado de las piezas debido a su plasticidad, evita la aparición de ciertos defectos como grietas, ahogados, etc., proporciona resistencia mecánica durante el trasiego de las piezas crudas en las etapas anteriores a la cocción y durante los procesos vía húmeda. Actúa como suspensionante de las materias primas no plásticas presentes en la composición y evita sedimentaciones durante el trasiego y almacenamiento de las suspensiones.
- **Caolines:** Los caolines aportan blancura, plasticidad y refractoriedad. Estas características y su distribución granulométrica lo hacen muy apto para procesos que impliquen un conformado por colado y especialmente para productos de porcelana (sanitaria, vajilla, etc.).
- **Carbonatos:** Se emplean normalmente para obtener productos de elevada porosidad, y por tanto con alta absorción de agua, contribuyendo a aumentar la estabilidad dimensional durante el proceso de cocción.
- **Cuarzo y arenas silíceas:** Un aumento del contenido en cuarzo reduce ligeramente la contracción durante la cocción y aumenta la porosidad de las piezas cocidas. Una mayor proporción de este mineral en la composición reduce, de modo significativo, la contracción durante la cocción e incrementa la porosidad de las piezas cocidas, a igualdad de temperatura. Sin embargo, una cantidad excesiva de cuarzo disminuye la resistencia mecánica de la pieza tanto cruda como cocida e incrementa el coeficiente de dilatación del producto final.
- **Feldespatos alcalinos:** Facilitan la fusión y reactividad de la mezcla, reduciéndose de este modo la temperatura de cocción necesaria para alcanzar una determinada porosidad abierta (estimada como absorción de agua). Actúan, por tanto, como elementos fundentes a alta temperatura.
- **Desfloculantes:** Su utilización reduce la viscosidad de las suspensiones o barbotina permitiendo que se transforme en un líquido fluido sin coagulación. De esta forma es posible reducir la cantidad de agua en la molienda y reducir las necesidades energéticas en el secado de las suspensiones.
- **Material reciclado:** Otra de las materias primas a considerar son los residuos del propio proceso, que pueden ser lodos, piezas crudas y cocidas, residuos de los filtros de mangas, etc. introducidos actualmente de forma generalizada en la fase inicial del proceso de mezcla de las materias primas.

Una de las propiedades más importantes a nivel comercial en los productos finales es la coloración final en cocido. De este modo se distinguen dos grandes grupos: i) composiciones de coloración roja en cocido: las materias primas empleadas tienen altos contenidos en hierro y las arcillas rojas en general son fundentes (temperatura de fusión más baja); ii) composiciones de coloración blanca en cocido: las materias primas presentan bajos contenidos de hierro, en especial las arcillas que a su vez suelen exhibir una mayor

plasticidad. Además, entre las arcillas rojas existe un grupo que contienen cantidades importantes de carbonatos alcalinotérreos, mientras que no se da esa circunstancia en arcillas blancas. Por todo ello son los componentes mayoritarios de las composiciones de ladrillo y teja, gres y de azulejo de cocción roja, no siendo necesario utilizar ninguna otra materia prima. Así, en las composiciones de gres rojo esmaltado se eligen arcillas de alta fundencia que proporcionan a las piezas una baja absorción de agua. En la fabricación de azulejos, ladrillos y tejas, se emplean arcillas calcáreas (con altos contenidos en carbonatos de calcio), ya que éste aporta estabilidad dimensional y aumenta la porosidad, requisitos deseables en la fabricación de revestimientos cerámicos, y cerámicas estructurales (Barba et al., 2002). En el caso de productos de porcelana, los componentes mayoritarios en la composición son caolines, cuarzos y feldspatos, mientras que el uso de arcillas blancas es muy minoritario e incluso inexistente.

1.1.2 La importancia de la etapa de cocción

La etapa de cocción es la más importante del proceso de fabricación, pues es la que confiere al producto final las características técnicas y estéticas deseadas: dimensiones, planaridad, rectangularidad, tonalidad, resistencia mecánica, porosidad, acabado superficial, etc.

El proceso de cocción es un proceso complejo, que consiste en someter a las piezas a un ciclo térmico controlado durante el que tienen lugar una serie de transformaciones físico-químicas permanentes e irreversibles en el material, que modifican su microestructura y le confieren las propiedades finales.

Desde el punto de vista energético, las transformaciones que sufre el material son tanto exotérmicas como endotérmicas. En la tabla 1.1 se muestra un resumen de las principales transformaciones que tienen lugar en un ciclo genérico de cocción, en función de la temperatura, así como su naturaleza exotérmica o endotérmica (Barba et al., 2002).

Tabla 1.1. Principales transformaciones que tienen lugar durante el ciclo de cocción (Barba et al., 2002).

Temperatura	Transformaciones	Naturaleza
Hasta 150 °C	Eliminación de agua libre (humedad)	Endotérmica
150 – 250 °C	Eliminación de agua ligada a estructuras arcillosas	Endotérmica
	Descomposición de hidróxidos (de hierro y aluminio, fundamentalmente)	Endotérmica
350 – 650 °C	Eliminación del agua de constitución Deshidroxilación del mineral arcilloso	Endotérmica
400 – 600 °C	Combustión de materia orgánica	Exotérmica
573 °C	Transformación alotrópica del cuarzo (α - β cuarzo)	Endotérmica
700 – 800 °C	Inicio de la fusión de los álcalis y óxidos de hierro	Endotérmica
700 – 900 °C	Descomposición de carbonatos (magnesita, dolomita y calcita fundamentalmente)	Endotérmica
	Oxidación del carbón (tipo grafito)	Exotérmica
900-1000 °C	Inicio de la fusión de plagioclasas	Endotérmica
	Cristalización de fases cálcicas Formación de silicatos y silicoaluminatos	Exotérmica
Hasta 1200 °C	Formación de fase vítrea con reducción de tamaño y porosidad	Endotérmica

Las reacciones que se producen durante la cocción deben tener lugar de una manera gradual y controlada, pues de lo contrario pueden causar defectos permanentes en el producto.

La forma de la curva de cocción (temperatura en función del tiempo) depende fundamentalmente de la composición del soporte del producto que se fabrica y, en productos esmaltados, de la naturaleza del esmalte (brillante, opaco, mate, etc.) No obstante, cualquier curva de cocción de cerámica tradicional incluye las siguientes fases:

- **Calentamiento:** La primera fase de la cocción implica el calentamiento de las piezas desde temperatura ambiente hasta unos 800 °C, siendo este valor dependiente en gran medida del tipo de soporte a cocer y, sobre todo, del tipo de esmalte. En esta etapa es donde se produce la desgasificación del cuerpo cerámico, para que después, a temperatura más elevada, no se produzcan problemas de hinchamientos, burbujas, pinchados, porosidad del esmalte y tonos. Durante el calentamiento tienen lugar diversas transformaciones en el material, como son la transformación alotrópica del cuarzo α en cuarzo β , la pérdida de grupos OH^- en las arcillas, y la descomposición de los carbonatos, cuando están presentes en la composición. Todas estas reacciones químicas hacen que las piezas

tengan que soportar una serie de tensiones internas debido a los desprendimientos de gases, cambios de volumen, etc., que, en caso de superar la resistencia mecánica del material, ocasionan su rotura.

- **Cocción:** Aunque la etapa globalmente se denomina cocción, al dividirla en fases se denomina también cocción o cocción propiamente dicha, a la fase de la etapa de cocción que se desarrolla entre 800 °C y la temperatura máxima (esta temperatura máxima depende del producto fabricado, y suele situarse entre 850 y 1400 °C). Esta nomenclatura es un poco confusa (porque se repite el término cocción, para el proceso global y sólo para una de las fases), pero es la habitual en la industria y en la literatura específica, incluso en inglés (“firing”). En esta fase se producen las principales transformaciones físico-químicas: reducción de la porosidad del material y por lo tanto los cambios dimensionales más importantes (contracción) en los productos de baja porosidad (gres, gres porcelánico y porcelana), y la formación de fases cristalinas estables (silicatos de calcio) en el caso de los productos con soporte poroso (azulejos porosos y cerámicas estructurales).
- **Enfriamiento:** Este período se inicia cuando finaliza el aporte de calor. En la etapa de enfriamiento la temperatura de las piezas se reduce desde la temperatura máxima hasta temperatura ambiente, o una próxima a ésta. La rapidez del enfriamiento viene limitada por el tamaño de las piezas, y sobre todo por el cambio de fase del cuarzo a 573°C, ya que implica un cambio de volumen que puede originar grietas en el producto.

A continuación, en la figura 1.2, se muestra un ejemplo de un ciclo típico de cocción de composiciones cerámicas tradicionales. La figura resume las transformaciones físico-químicas más importantes que tienen lugar durante el tratamiento térmico de los productos cerámicos y los rangos de temperatura donde ocurren (Ferrer et al., 2015; Pennisi, 1991).

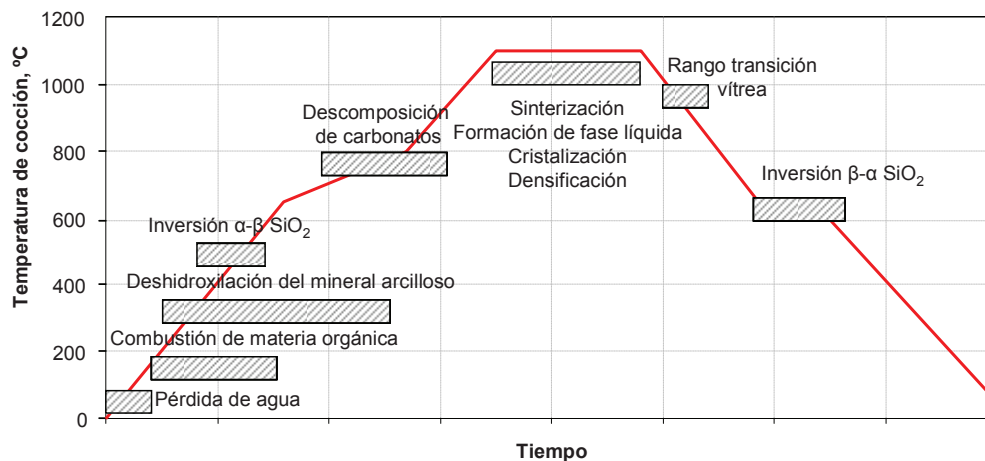


Figura 1.2. Ejemplo de una curva típica de cocción de composiciones cerámicas tradicionales, con las transformaciones físico-químicas que tienen lugar.

La programación de la curva de cocción depende de varios factores, siendo los más importantes la composición, el grosor y la geometría del producto cerámico, así como la densidad de carga y tipo de horno. Por ejemplo, el tiempo de programación en hornos continuos monoestrato de rodillos (espesor reducido de producto y baja densidad de carga) normalmente se encuentra entre 30 y 60 minutos, mientras que en los hornos túnel (alta densidad de carga y productos de gran espesor), puede variar entre 18 y 24 horas.

1.2 Baldosas cerámicas y proceso de fabricación

Gran parte de este trabajo se dedica al análisis de un horno de fabricación de baldosas cerámicas, por lo tanto, en este apartado se indican algunos de los conceptos más importantes que caracterizan a la industria de baldosas cerámicas.

1.2.1 La industria de baldosas cerámicas

La fabricación de baldosas cerámicas es uno de los sectores industriales más dinámicos y competitivos del Estado Español. El tejido industrial directamente asociado a la fabricación de baldosas cerámicas presenta multitud de actividades: extracción de materias primas, fabricación de materias primas semielaboradas (granulado atomizado, fritas, esmaltes y pigmentos cerámicos), fabricación de piezas y decoraciones especiales (denominadas en el lenguaje industrial *fábricas de tercer fuego*).

Además del tejido industrial directamente relacionado con la fabricación de baldosas cerámicas, existe otro tipo de actividades asociadas a dicho sector de forma indirecta (talleres, ingenierías, empresas de servicios, proveedores de materias primas minoritarias, entre otras). Este conjunto de actividades forman en la provincia de Castellón, lo que en términos económicos se denomina un *cluster* industrial debido al elevado grado de concentración existente de estas actividades, en especial en el área delimitada al Norte por l'Alcora y Vall d'Alba, al Oeste por Onda, al Sur por Nules y Xilxes y al Este por Castellón de la Plana.

En 2013, la industria de baldosas cerámicas contaba a nivel nacional con 167 empresas, de las que 136 se encuentran localizadas en la provincia de Castellón. Las empresas fabricantes de baldosas cerámicas ascienden a 128, las empresas dedicadas a la atomización de arcillas son 11, mientras que el número de empresas dedicadas a la fabricación de soporte es de 5 (en el cómputo no se incluyen las pequeñas empresas o talleres dedicados a la fabricación artesanal) y aproximadamente 20 empresas dedicadas a la fabricación de fritas, esmaltes y pigmentos cerámicos. (ASCER, 2014; ANFFECC, 2014).

Debido a la crisis económica mundial, y especialmente en la Unión Europea (UE) y en España en particular, desde el año 2006 se registra un paulatino descenso del número de fabricantes de baldosas, tanto por fusión o adquisición como por el cierre de algunas de ellas.

Generalmente las empresas de fabricación de baldosas cerámicas no incluyen en su ciclo productivo la obtención de fritas, esmaltes y pigmentos cerámicos. Las empresas dedicadas a la fabricación de estas materias primas semielaboradas disponen de una importancia elevada tanto a nivel económico como a nivel ambiental. El proceso de preparación de esmaltes consiste, normalmente, en someter a los componentes del mismo y los aditivos (fritas, pigmentos y otras materias primas, como pueden ser sílice o agua) a una fase de molienda, hasta obtener una suspensión acuosa cuyas características dependen del método de aplicación que se vaya a utilizar posteriormente.

En la figura 1.3 se muestra la evolución de la producción de baldosas cerámicas desde el año 1969 hasta el año 2013. Se aprecia cómo ha ido creciendo en los últimos 40 años, hasta alcanzar un máximo de alrededor de 600 millones de m² en el periodo 2002 – 2007.

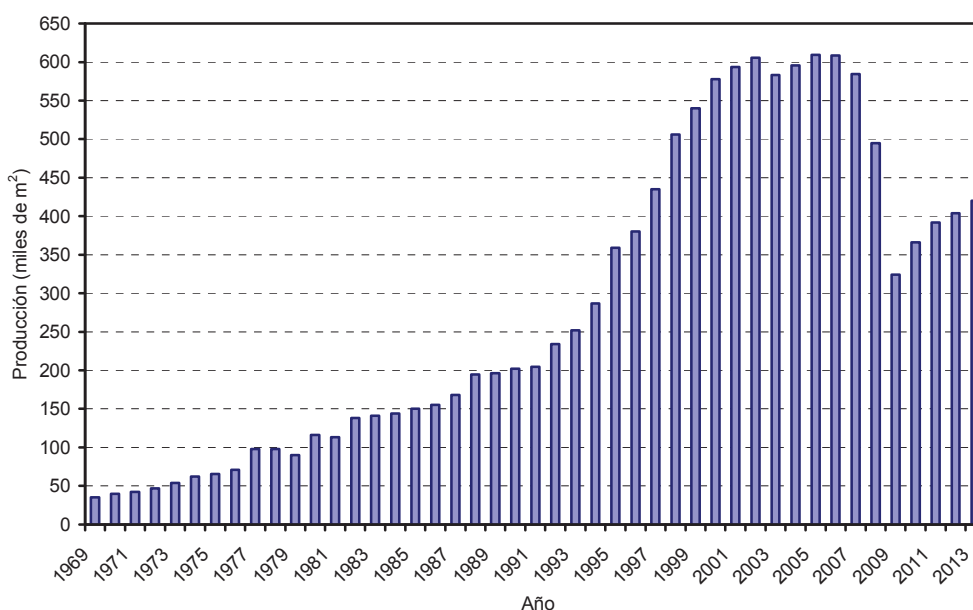


Figura 1.3. Evolución de la producción de baldosas cerámicas en el periodo 1969-2013.
Fuente: ASCER, 2014.

Debido a la crisis financiera global, y a la brusca reducción del ritmo constructivo nacional en particular, se produjo una fuerte caída de la producción en apenas dos años, alcanzándose un mínimo de 324 millones de m² en 2009. A partir de entonces, la producción empezó a aumentar paulatinamente, hasta alcanzar un valor de unos 420 millones de m² en el año 2013. Este incremento productivo no se debe a la recuperación del sector de la construcción en España, que sigue casi parado, sino a que las empresas han aumentado exportaciones. En la tabla 1.2 se muestra la evolución durante el periodo 2007-2013 de la producción y las ventas, tanto nacionales como en exportación, de baldosas cerámicas.

Tabla 1.2. Evolución de la producción y de las ventas de baldosas cerámicas en el periodo 2007-2013 (Fuente: ASCER, 2014).

	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013
Producción (Mm²)	584,7	495,2	324,4	366,0	392,0	404,0	420,0
Ventas nacionales (M€)	1871,0	1460,3	918,0	801,0	705,0	575,0	557,0
Ventas nacionales (% del total)	44,9	39,8	35,4	31,4	27,1	21,6	19,9
Exportación (M€)	2295,0	2210,9	1673,2	1746,8	1892,0	2082,0	2240,0
Exportación (% del total)	55,1	60,2	64,6	68,6	72,9	78,4	80,1

1.2.1.1 Baldosas cerámicas

Según la norma UNE EN 14411, las baldosas cerámicas son piezas planas de poco espesor fabricadas con arcillas, sílice, fundentes, colorantes y otras materias primas. Generalmente se utilizan como revestimientos de suelos, paredes y fachadas.

Las baldosas cerámicas pueden ser esmaltadas (en inglés glazed, GL), no esmaltadas (en inglés unglazed, UGL) o engobadas y son incombustibles e inalterables a la luz.

El esmalte aporta diferentes propiedades técnicas y estéticas. Este recubrimiento se aplica sobre el soporte cerámico, tal y como se muestra en la figura 1.4, que recoge una fotografía de las secciones transversales de dos baldosas cerámicas, con diferente coloración en cocido y en las que pueden observarse las diferentes capas aplicadas sobre el soporte cerámico.

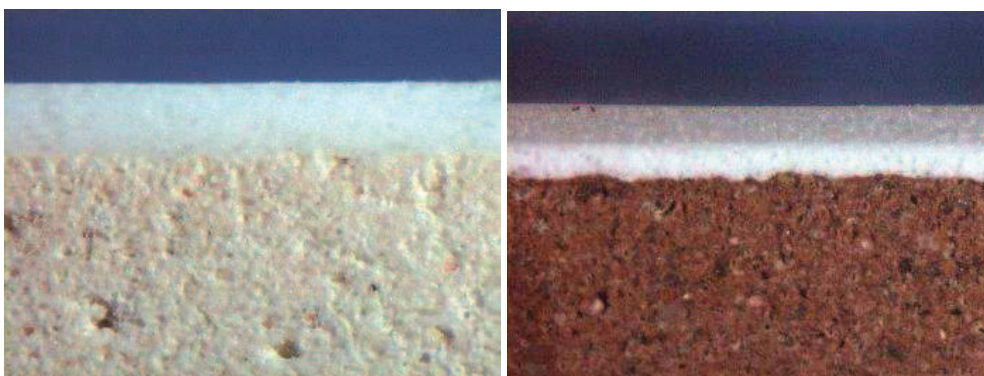


Figura 1.4. Ejemplos de piezas cerámicas. Izquierda: soporte de coloración blanca y decoración sin engobe; derecha: soporte de coloración roja y decoración con engobe.

La extensa gama de productos cerámicos existente en el mercado actual está condicionada por las variadas utilidades de este material de construcción. En función de su aplicación, existen diferentes tipologías de producto y características.

La norma UNE EN 14411 clasifica a las baldosas cerámicas en función del método utilizado para su moldeo (prensado, extrusión o colado) y de la absorción de agua (E), que evalúa la porosidad abierta del soporte del producto acabado. La existencia o no de un recubrimiento superficial (esmaltadas o no esmaltadas) da lugar a una posterior clasificación. En la tabla 1.3 se muestran los grupos normalizados de baldosas cerámicas.

Tabla 1.3. Grupos normalizados de baldosas cerámicas.

Tipo de moldeo	Grupo I $E \leq 3\%$	Grupo IIa $3\% < E \leq 6\%$	Grupo IIb $6\% < E \leq 10\%$	Grupo III $E > 10\%$
A Baldosas Extrudidas	Grupo AI Absorción de agua baja ($E \leq 3\%$)	Grupo IIaA Absorción de agua media-baja	Grupo IIbB Absorción de agua media-alta	Grupo IIII Absorción de agua alta
B Baldosas Prensadas	Grupo BIa Absorción de agua muy baja ($E \leq 0,5\%$)	Grupo IIaA Absorción de agua media-baja	Grupo IIbB Absorción de agua media-alta	Grupo IIII Absorción de agua alta
	Grupo BIb Absorción de agua baja ($0,5 < E \leq 3\%$)			

E= Absorción de agua (%)

Estos grupos no disponen de denominaciones normalizadas. Sin embargo, se ha considerado adecuado describir los diferentes tipos de baldosas cerámicas, con información sobre sus características, usos más frecuentes y aspecto, utilizando para ello las denominaciones más extendidas, aunque se debe tener presente que estas denominaciones no son aceptadas o entendidas por igual en todas partes (IVE, 2011):

- **Azulejo:** es la denominación tradicional de las baldosas cerámicas con soporte de porosidad alta (absorción de agua entre el 10% y el 15%), conformadas por prensado unidireccional, esmaltadas y fabricadas por bicocción o monococción. Sus características las hacen particularmente adecuadas para revestir paredes interiores en locales residenciales o comerciales. Los azulejos, junto con el gres esmaltado, representan el grueso de la producción española de baldosas cerámicas.
- **Gres esmaltado:** es la denominación más frecuente de las baldosas cerámicas con soporte de porosidad baja o media – baja (absorción de agua entre el 0,5 % y el 6 %), conformadas por prensado unidireccional, esmaltadas y fabricadas generalmente por monococción, conocidas también como pavimento gresificado, pavimento cerámico esmaltado o simplemente pavimento cerámico. Son adecuadas para suelos interiores en locales residenciales o comerciales. Las que reúnen las características pertinentes (resistencia a la helada y a la abrasión) pueden utilizarse también para revestimiento de fachadas y de suelos exteriores.
- **Gres porcelánico:** es el nombre generalizado de las baldosas cerámicas con muy baja absorción de agua (absorción de agua inferior al 0,5%), conformadas por prensado unidireccional, extrudidas en algunas ocasiones, esmaltadas o sin esmaltar y sometidas a una única cocción. Se utilizan para suelos interiores en edificación residencial, comercial e incluso industrial, para suelos exteriores y fachadas y para revestimientos de paredes interiores, en este caso preferentemente con acabado pulido. La cara vista puede tener relieves similares a los de las piedras naturales, con fines decorativos, o en forma de puntas de diamante, estrías, ángulos, con fines antideslizantes, para uso en suelos exteriores o de locales industriales.
- **Gres rústico:** es el nombre dado a las baldosas cerámicas con porosidad baja (absorción de agua inferior al 3%) o media – baja (absorción de agua entre el 3 % y el 6 %), conformadas por extrusión, esmaltadas o no esmaltadas. Dentro de una producción relativamente pequeña, hay una gran variedad de tipos, cuyas características particulares las hacen especialmente adecuadas para revestimiento de fachadas, solados exteriores, incluso de espacios públicos, suelos de locales públicos, suelos industriales, etc. Las irregularidades de color, superficie y aristas les dan posibilidades decorativas particulares.
- **Baldosín catalán:** es el nombre tradicional de baldosas con absorción de agua desde media – alta a alta o incluso muy alta, extrudidas, generalmente no esmaltadas y, por tanto, sometidas a una única cocción. La producción y el consumo son estables o con suave tendencia a la baja, y como su nombre indica, están concentradas en Cataluña, así como en Valencia. El baldosín no esmaltado se utiliza para solado de terrazas, balcones y porches, con frecuencia en combinación con olambrillas

(pequeñas piezas cuadradas de gres blanco con decoración azul, o de loza esmaltada con decoración en relieve o multicolor).

- **Barro cocido:** es la denominación más comúnmente aplicada a gran variedad de baldosas con características muy diferentes, coincidentes solo en la apariencia rústica y en la alta absorción de agua. La producción es limitada, discontinua y muy dispersa y, generalmente, se fabrican en pequeñas unidades productivas y con medios artesanales. Sus características las hacen especiales y casi exclusivamente adecuadas para edificación o locales de búsqueda rusticidad.

En la tabla 1.4 se muestra la correspondencia de las denominaciones de los productos anteriormente descritos con el grupo al que pertenecen, según la norma UNE EN 14411. También se incluye información acerca de las características y proceso empleado en su fabricación.

Además de esta clasificación, las baldosas también se dividen en dos grandes grupos, en función del color que presenta el soporte tras la cocción:

- Baldosa de coloración roja en cocido o, simplemente, baldosa roja (p. ej. Gres rojo)
- Baldosa de coloración blanca en cocido o baldosa blanca (p. ej. Azulejo blanco)

Esta clasificación, que no se encuentra normalizada, no implica una diferenciación en las características técnicas ni en la calidad de las baldosas. La fabricación de uno u otro tipo posee una enorme influencia en la tipología de materias primas que se utilizan para confeccionar los soportes. Como excepción deben citarse aquellos productos en los que el soporte desempeña, además de funciones técnicas, un papel estético importante que condiciona que la coloración de éste presente unas determinadas características. Algunos de estos productos, casi siempre no esmaltados, son el gres porcelánico y el gres rústico.

Tabla 1.4. Tipos de baldosas cerámicas usuales en España.

Tipo de baldosa	Moldeo	Tipo de soporte	Esmaltado	Grupo según UNE EN 14411
Azulejo	Prensado	Poroso	Sí	BIII
Gres esmaltado	Prensado	No poroso	Sí	B1b/B1a
Gres porcelánico	Prensado	No poroso	No/Sí	B1a
	Extrudido			A1
Baldosín catalán	Extrudido	Poroso	No	A11b – A111
Gres rústico	Extrudido	No poroso	No/Sí	A1 – A11a
Barro cocido	Extrudido	Poroso	No	A11b - A111

1.2.2 Proceso de fabricación de baldosas cerámicas

En Europa, el proceso más utilizado actualmente en la fabricación de las baldosas cerámicas, tanto en el caso de azulejos como en el de gres esmaltado y gres porcelánico, es el proceso denominado de molienda vía húmeda y monococción. Este proceso consiste en preparar la mezcla de materias primas del soporte por molienda vía húmeda, secando por

atomización la suspensión resultante hasta obtener un producto granulado con valores de 5,0 – 6,0 % de humedad, adecuado para el posterior conformado de las piezas por prensado en semiseco unidireccional. A continuación se realiza el secado de las piezas, la aplicación del esmalte y de las decoraciones para, finalmente, llevar a cabo una cocción simultánea del soporte y de la decoración aplicada sobre éste en crudo (monococción). Aunque es el proceso más extendido a nivel mundial, existen países, zonas o empresas en las que se continúa utilizando la molienda vía seca y los procesos de doble cocción. Siendo especialmente relevante la fabricación de baldosas cerámicas vía seca desarrollada en el distrito cerámico de Santa Gertrudes en Brasil (Monfort et al., 2012).

Por tanto, el proceso de fabricación de las baldosas cerámicas por monococción comprende las siguientes etapas:

- Preparación de la composición de materias primas para el soporte
- Prensado
- Secado
- Preparación de la composición de materias primas para el esmalte
- Esmaltado y decoración
- Cocción
- Tratamientos mecánicos (rectificado, pulido, etc.)
- Selección o clasificación

En la figura 1.5 se muestra el esquema de producción correspondiente al proceso de fabricación de pavimentos y revestimientos cerámicos.

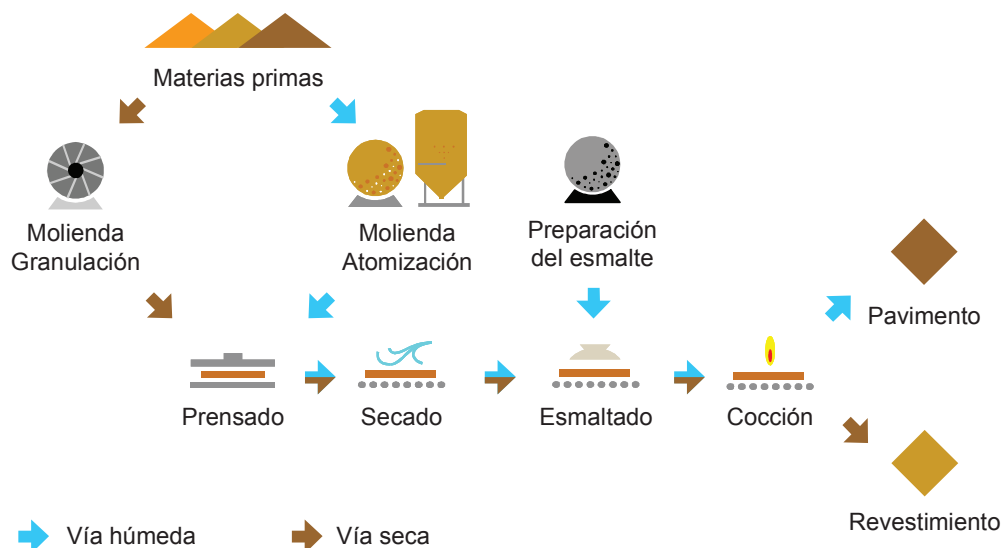


Figura 1.5. Esquema del proceso de fabricación de baldosas cerámicas.

Respecto a las materias primas utilizadas para el soporte, las composiciones presentan diferencias significativas en función de las propiedades exigidas para cada uso.

En la tabla 1.5, se detallan los intervalos de composición (en % en peso) de las mezclas de materias primas empleadas en la fabricación de los soportes de los tres tipos principales de baldosas: azulejo, gres esmaltado y gres porcelánico. Además, a título orientativo, en la tabla 1.6 se muestran valores típicos de las variables de proceso más importantes para los tres tipos de baldosas cerámicas consideradas.

Tabla 1.5. Composición de las materias primas empleadas en la fabricación de los soportes de baldosas cerámicas de coloración en cocido roja y blanca (en % en peso).

Tipo de baldosa	Composición de coloración en cocido roja (%)		Composición de coloración en cocido blanca (%)	
Azulejo	Arcillas no calcáreas	40 – 55	Arcillas	50 – 65
			Calcita	12 – 15
	Arcillas calcáreas	45 – 60	Feldespatos	0 – 15
			Cuarzo	15 – 30
Gres esmaltado	Arcillas no calcáreas	100	Caolín	0 – 10
			Arcillas	50 – 65
			Feldespatos	30 – 40
Gres porcelánico	Arcillas no calcáreas	100	Talco	0 – 10
			Arcillas	35 – 50
			Feldespatos	40 – 50
			Arena feldespática	5 – 15
			Caolín	0 – 10

Tabla 1.6. Valores típicos de las variables de proceso más importantes.

Etapa	Variable	Azulejo	Gres esmaltado	Gres porcelánico
Preparación de la composición	Contenido en sólidos (%)	65 – 68	66 – 70	63 – 66
	Viscosidad (cP)	700 – 1000	700 – 1000	700 – 1000
Prensado	Presión (kg/cm ²)	230 – 250	250 – 300	300 – 400
	Humedad (kg agua/kg sólido seco)	0,053 – 0,056	0,055 – 0,060	0,050 – 0,060
Cocción	Temperatura máxima (°C)	1120 – 1160	1130 – 1160	1180 – 1220
	Ciclo (min.)	30 – 90	35 – 55	45 – 90

Como las etapas del proceso ya se han descrito de forma genérica en el apartado 1.1, para evitar repeticiones no se van a detallar nuevamente excepto para la etapa de cocción, que es a la que se dedica este trabajo. Por ello, en los siguientes apartados se explican las curvas de tratamiento térmico, las principales transformaciones físico-químicas que sufre el material procesado, y finalmente, se incluye una breve descripción de los hornos utilizados para desarrollar la cocción de las baldosas cerámicas.

1.2.2.1 Curvas de tratamiento térmico para la cocción de baldosas cerámicas.

Durante esta etapa se producen las transformaciones físico-químicas más importantes que conducen a la microestructura definitiva de la pieza cocida y que definen, por tanto, las propiedades del producto final.

La cocción de las piezas esmaltadas se realiza actualmente en hornos continuos de combustión monoestrato de ciclo rápido. En estos hornos el material se cuece en una sola capa y se transporta normalmente apoyado directamente sobre rodillos cerámicos accionados convenientemente. Como consecuencia de ello, el ciclo de cocción que se consigue en estos hornos suele oscilar entre 35 y 70 minutos, dependiendo del tipo de producto y geometría de las piezas.

Las curvas de cocción, que se emplean en la fabricación de baldosas cerámicas por monococción, varían de una factoría a otra en función de las composiciones del soporte y del esmalte, del desarrollo de las etapas anteriores a la cocción y de las características del producto acabado que se desea obtener (absorción de agua, etc.). Cualitativamente, la forma de la curva es, en todos los casos, similar a la representada en la figura 1.6 (Ferrer et al., 2015).

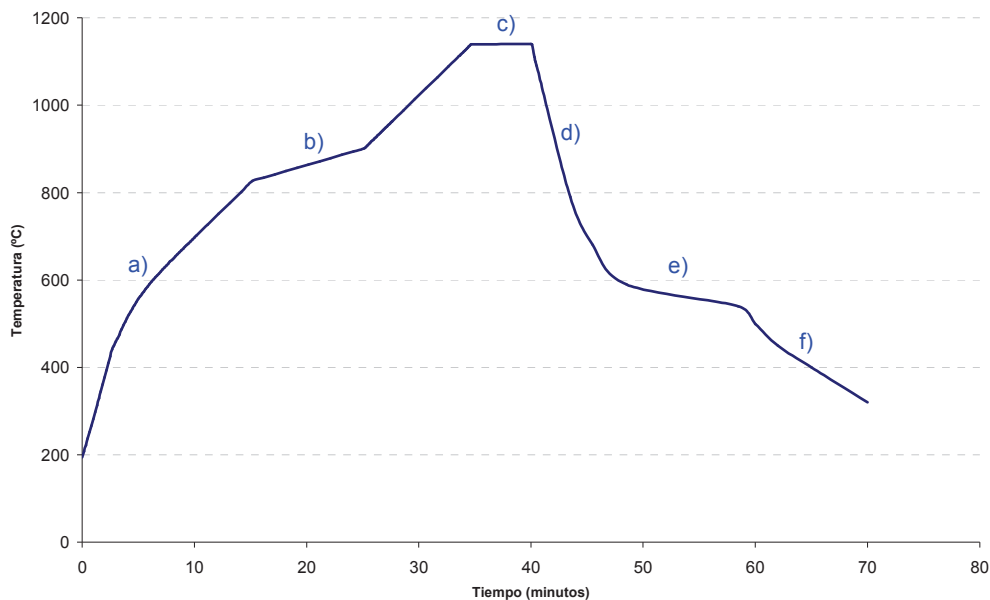


Figura 1.6. Curva cualitativa típica del tratamiento térmico aplicado para la cocción de baldosas cerámicas.

Los aspectos que se deben considerar a la hora de diseñar las curvas de cocción en el procesado de baldosas cerámicas son los siguientes:

- **Etapa inicial de calentamiento** (Figura 1.6. a)). La explosión de piezas, motivada por una eliminación violenta de un exceso de humedad residual en forma de vapor, es el factor que puede limitar la velocidad de calentamiento en esta primera fase de la cocción (Amorós et al., 1982). Esta humedad procede de la adsorción de humedad del ambiente por las piezas durante su almacenamiento y el agua que se aplica en el esmaltado (Blasco et al., 1987).
- **Periodo de descomposición de carbonatos y oxidación de materia orgánica** (Figura 1.6. b)). En monococción, estas reacciones con desprendimientos gaseosos deben completarse antes de que el esmalte impermeabilice la superficie donde ha sido aplicado, de lo contrario la superficie esmaltada del producto acabado resultará deteriorada por la presencia de pinchados, provocados por desprendimiento de los productos gaseosos de dichas reacciones (Amorós et al., 1996; Enrique et al., 1998). Para evitar la aparición de estos defectos en el producto acabado, es imprescindible que este periodo se desarrolle a la temperatura apropiada y que sea lo suficientemente largo para que las reacciones de oxidación y descomposición se completen, antes de que se produzca la fusión del esmalte.
- **Periodo de máxima temperatura** (Figura 1.6. c)). La etapa de cocción propiamente dicha se realiza a una temperatura comprendida entre 1120 – 1220 °C, dependiendo de las características del producto acabado, de las variables de proceso anteriores a la cocción y de la composición del vidriado y del soporte. En monococción, es deseable que la temperatura de maduración del esmalte coincida con la temperatura a la que el soporte alcanza las características requeridas (contracción lineal, absorción de agua, resistencia mecánica, etc.).
- **El enfriamiento de las piezas** tras el periodo de máxima temperatura se realiza en tres etapas:
 - a) **enfriamiento forzado a alta temperatura**, también llamado *enfriamiento rápido o directo* (Figura 1.6. d)), donde la gran resistencia al choque térmico de las piezas a temperaturas superiores a 600 °C permite que estas puedan enfriarse rápidamente sin que se produzcan roturas. En esta zona del horno, un conjunto de conducciones con numerosas perforaciones introducen aire a temperatura ambiente y lo inyectan sobre las superficies superior e inferior de las baldosas. La temperatura de las piezas disminuye desde valores superiores a 1100 °C hasta 600 °C, cerca de la temperatura a la que se produce la transformación del cuarzo (573 °C). A medida que el soporte se va enfriando, va contrayendo; mientras el esmalte permanece fundido, sus dimensiones se van adaptando a las del soporte, de modo que la baldosa permanece plana. En el momento en el que el esmalte solidifica, ya no es capaz de adaptarse a los cambios dimensionales del soporte sin curvar la pieza. Es entonces cuando se produce el acoplamiento entre el soporte y el vidriado, y es importante que a partir de ese momento no se produzcan diferencias de temperatura entre ellos para evitar la aparición de curvaturas en la baldosa final.

- b) **Enfriamiento natural** (Figura 1.6. e)), también llamado *enfriamiento lento o indirecto*, cuando la temperatura de la pieza está cercana a los 573 °C, a la que se produce la transformación alotrópica del cuarzo. Esta transformación implica una contracción, por lo que es necesario que se produzca de forma lenta y homogénea para evitar tensiones en la pieza que podrían derivar en roturas. El intervalo de temperaturas correspondientes a la zona de enfriamiento lento está comprendido entre 600 y 450 °C. La baja resistencia al choque térmico que adquiere el material obliga a que la velocidad de enfriamiento se reduzca considerablemente, por lo que el enfriamiento se realiza por convección natural. El enfriamiento de esta zona del horno se realiza mediante el intercambio indirecto de calor entre la cámara del horno y aire ambiente que circula, impulsado por un ventilador, por el interior de unas conducciones metálicas. Por esta razón a esta zona se le denomina habitualmente enfriamiento indirecto, pues el aire de enfriamiento no entra en contacto con las piezas.
- c) Por último, se da el **enfriamiento forzado a baja temperatura**, o *enfriamiento final* (Figura 1.6. f)), donde una vez superado el punto crítico del cambio alotrópico del cuarzo, el material se hace de nuevo resistente al choque térmico, por lo que el enfriamiento final de las piezas se puede realizar otra vez por convección forzada (Amorós et al., 1982; Funk, 1982). Una serie de ventiladores situados en las paredes laterales del horno inyectan de nuevo aire ambiente en el interior del horno para llevar a cabo el enfriamiento final de las piezas.

1.2.2.2 Transformaciones físico-químicas del material durante la cocción de baldosas cerámicas.

Cuando una composición cerámica se calienta a temperaturas superiores a los 1000 °C experimenta una serie de transformaciones físico – químicas que provocan un cambio permanente e irreversible en su estructura y composición química y mineralógica. En la figura 1.7 se muestra la curva de ATD mientras que en la figura 1.8 se muestra la curva TG y DTG de una composición empleada habitualmente en la fabricación de azulejos. Así mismo, en la figura 1.9 se ha representado el diagrama de expansión – contracción. Los principales cambios que experimentan estas composiciones, en términos generales, se detallan a continuación:

- i) En las primeras etapas del calentamiento se elimina el agua adsorbida físicamente sobre la superficie de la arcilla. El pico endotérmico que se observa en la curva del ATD a 100°C aproximadamente corresponde a la desorción de dicha agua, etapa que se completa sobre los 200°C. La extensión del pico depende del tipo de mineral arcilloso (caolinita, illita o montmorillonita), del tamaño de partícula y del tratamiento previo recibido por la muestra (Mckenzie, 1957; Funk, 1982).
- ii) A temperaturas comprendidas entre los 300 y 500 °C tienen lugar las reacciones de oxidación de la materia orgánica, hecho que puede visualizarse claramente en la moderada pero continua pérdida en peso que experimenta la muestra hasta los 400°C (curva TG). La materia orgánica se descompone en atmósfera oxidante proporcionando un efecto exotérmico gradual entre 300 – 500 °C, intervalo de temperaturas muy cercano a la zona donde se producen los cambios energéticos característicos de los minerales arcillosos. La oxidación de

la materia orgánica desprende calor y la extensión de este efecto es proporcional a la cantidad presente en la arcilla (Brindley y Nakahira, 1957).

- iii) Entre los 450 – 650 °C se produce la deshidroxilación de los minerales arcillosos (Grim y Bradley, 1940). Esta reacción corresponde al pico endotérmico del ATD situado a 530 °C. Cuando la caolinita es calentada, no experimenta ningún cambio hasta alcanzar aproximadamente los 470 °C, momento en el que los iones OH^- de la estructura cristalina comienzan a ser eliminados en forma de vapor de agua: $OH^- + OH^- \rightarrow H_2O + O^{2-}$. Durante esta transformación se produce una pérdida de peso y una destrucción parcial de la estructura cristalina debido al reordenamiento de los átomos, formándose una fase amorfa y metaestable denominada metacaolín. La estructura de la caolinita, por tanto, persiste en el metacaolín con algunas modificaciones, pero el colapso de las hojas destruye su periodicidad normal (Brindley y Nakahira, 1957). Por otra parte, entre los 400 y 550 °C la mayor parte del agua estructural de las illitas es eliminada, sin embargo, dicha agua es eliminada de forma gradual hasta que se inicia la fusión. Al contrario que en la caolinita, el análisis de rayos X muestra que la cristalinidad no se pierde como resultado de esta deshidroxilación, aunque la superficie específica del material si que se incrementa (Grim y Bradley, 1940).
- iv) A 573°C se produce el cambio alotrópico $\alpha \rightarrow \beta$ del cuarzo. Esta transformación produce un cambio brusco en la pendiente de la curva de expansión-contracción y un pequeño efecto endotérmico en la curva de ATD (Warshaw y Seider, 1967).
- v) En las composiciones de azulejo, a partir de los 600 °C, tiene lugar la descomposición del $CaCO_3$ con liberación de CO_2 , la cual está asociada con el efecto endotérmico situado a 790°C (Todor, 1976). Esta transformación, al igual que las reacciones de oxidación de la materia orgánica e inversión del cuarzo, conduce a una expansión progresiva de la muestra. La reacción que se produce puede representarse por el esquema:



Poco después de la pérdida de CO_2 hay una reorganización de los átomos para formar núcleos de CaO. Al prolongar el calentamiento, dichos núcleos crecen. La velocidad de crecimiento es grande al principio, pero disminuye con el tiempo.

Coincidiendo prácticamente con la finalización de la etapa de descomposición se produce una sinterización rápida de la muestra entre los 825 – 950 °C, que se manifiesta en una brusca contracción de la pieza y en una reducción paralela de su porosidad y superficie específica. La velocidad a la que se desarrolla esta sinterización alcanza un máximo sobre los 850 °C, temperatura que coincide prácticamente con un punto de inflexión en la curva ATD. Este punto de inflexión puede asociarse a la formación de fases cristalinas y su máximo aparece a 890°C. En consecuencia, la contracción se debe a una sinterización de las fases amorfas procedentes de la descomposición de los minerales arcillosos y del CaO procedente del $CaCO_3$. Al seguir calentando se produce una nueva expansión debido

a la progresiva formación de gelenita y, sobre todo, de pseudowollastonita y anortita; simultáneamente, el tamaño de los poros va creciendo sin que se modifique prácticamente la porosidad de la muestra.

- vi) Finalmente, a temperaturas superiores a 1100 °C, comienza la fusión progresiva de las fases cristalinas y la sinterización de la pieza debido a la fase líquida desarrollada, rica en calcio.
- vii) En las composiciones de gres y gres porcelánico, los cambios más importantes que experimentan a alta temperatura se deben a la sinterización de la muestra a temperaturas superiores a 800 °C, cuando comienza a desarrollarse fase líquida a partir de las arcillas illíticas y de los feldespatos. Con el aumento de temperatura aumenta la proporción de fase líquida y disminuye su viscosidad, lo que acelera el proceso de sinterización. La illita va desapareciendo paulatinamente hasta los 950 °C y la hematita permanece hasta 1150 °C, temperatura a partir de la cual se descomponen liberando oxígeno. El cuarzo permanece estable hasta los 950 °C y a continuación comienza a disolverse progresivamente en la abundante fase líquida formada. Todos estos cambios conducen a una disminución de la porosidad de las piezas, a un aumento de su contracción lineal y de su deformación piropelástica.

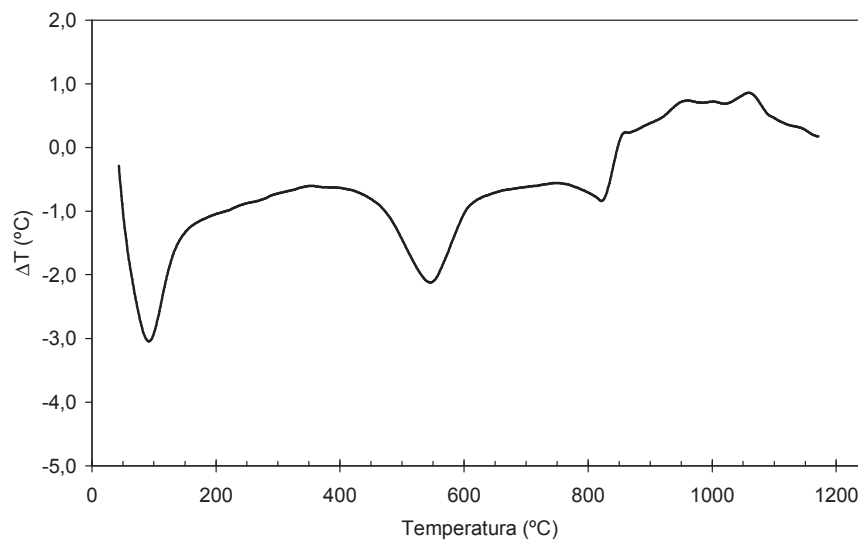


Figura 1.7. Análisis térmico diferencial de una composición de azulejo.

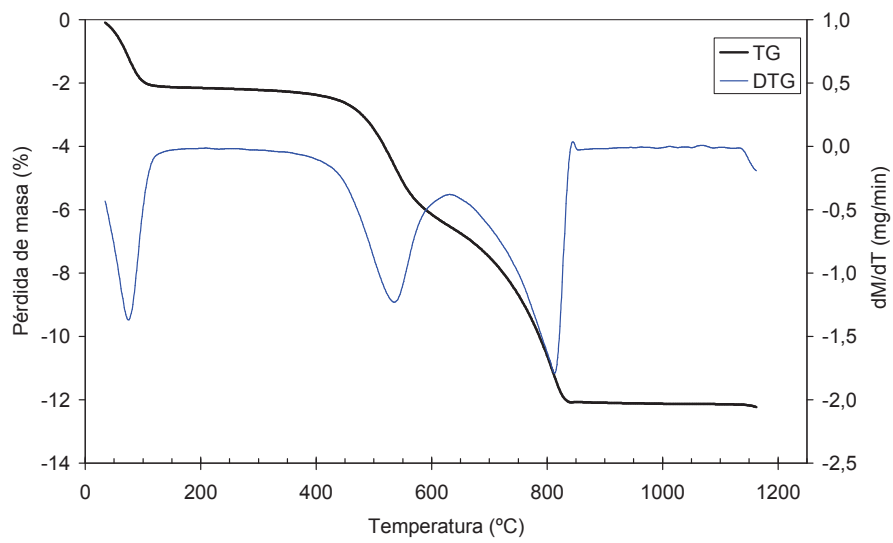


Figura 1.8. Análisis termogravimétrico de una composición de azulejo.

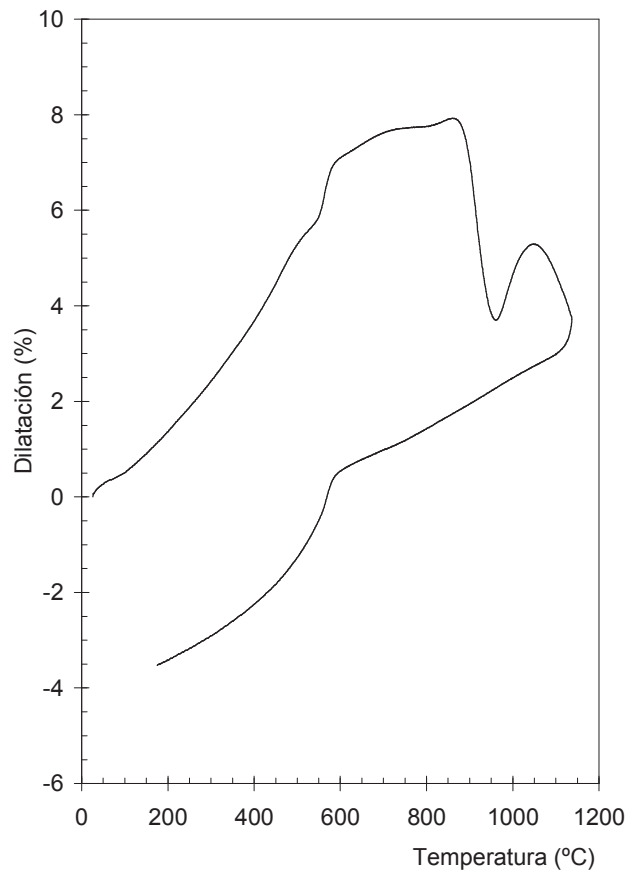


Figura 1.9. Curva de expansión-contracción de una composición de azulejo.

1.2.2.3 Hornos industriales para la cocción de baldosas cerámicas

Los hornos ampliamente utilizados para la cocción de baldosas cerámicas son hornos continuos de rodillos, en los que el aporte de calor se realiza por combustión de gas natural o propano, lo que permite trabajar con contacto de los gases de combustión con el material procesado, y la tecnología de cocción más habitual es la monococción, cocción simultánea del soporte y del esmalte, aunque existen instalaciones de bicocción, cocción del soporte antes de la operación de esmaltado y decoración y cocción del esmalte y sus aplicaciones en una segunda cocción.

Gran parte del estudio llevado a cabo en la tesis se centra en este tipo de horno. En estos hornos el movimiento longitudinal de las piezas a través del mismo se lleva a cabo por medio de rodillos que tienen un movimiento constante de rotación, el calor necesario para su cocción es aportado por quemadores situados en las paredes del horno, que utilizan como comburente aire ambiente, o aire precalentado.

Las zonas en las que se divide el horno vienen determinadas por el ciclo térmico al que son sometidas las piezas (explicado en el apartado 1.2.2.1), teniendo en cuenta las transformaciones físico-químicas comentadas anteriormente (apartado 1.2.2.2). Las condiciones de temperatura, presión y contenido en oxígeno en el interior de la cámara de combustión deben ser las adecuadas para garantizar que todas las reacciones se produzcan correctamente y se obtenga un producto final sin defectos y con las características requeridas.

En la figura 1.10 se muestra un esquema general de un horno monoestrato de rodillos utilizado para la cocción de baldosas cerámicas, en el que se distinguen las diferentes etapas del proceso de cocción explicadas en el apartado 1.2.2.1.

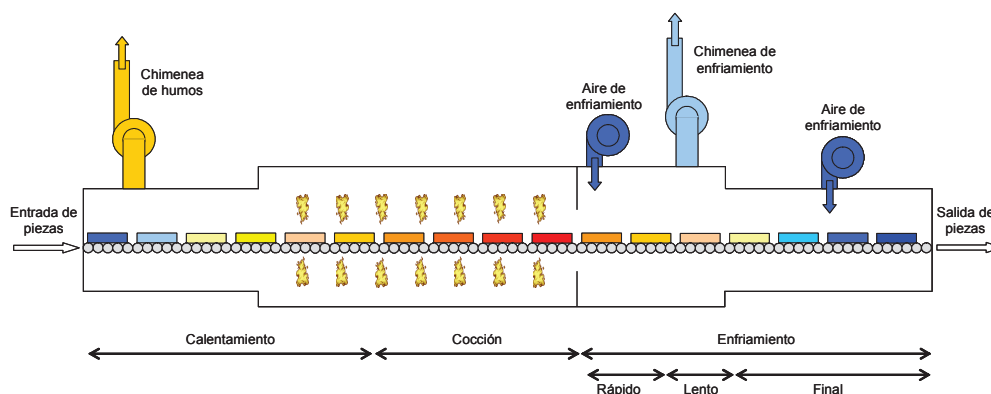


Figura 1.10. Esquema de un horno monoestrato de rodillos.

Los gases calientes resultantes de la operación de cocción se emiten a la atmósfera a través de dos focos emisores. Los humos procedentes de la zona de calentamiento y cocción se emiten al exterior por una chimenea que se encuentra a la entrada del horno, mientras que los de las zonas de enfriamiento se emiten por una chimenea que se encuentra a la salida del horno. En algunos casos existen dos chimeneas de enfriamiento (Sacmi y ATC, 2004).

Los hornos de cocción de baldosas cerámicas están dotados de un sistema automático de control del ciclo térmico. A lo largo del horno, por encima y por

debajo del plano delimitado por los rodillos se sitúan los elementos de medida de la temperatura, habitualmente termopares tipo K ó S. En función de la temperatura registrada por éstos, el aporte de calor al horno aumenta o disminuye, con el objetivo de mantener la curva de temperatura programada. El actual sistema de control del ciclo térmico se basa en la medida de temperatura en un único punto de una determinada sección del horno, no aporta información acerca de las diferencias transversales de temperatura.

La temperatura es un parámetro determinante en los procesos de sinterización y cristalización, de modo que las características finales de las piezas son función, a igualdad de otros parámetros, del ciclo térmico que siguen las mismas durante la cocción. Debido a las transformaciones físico-químicas sufridas por el material, es importante que todas las piezas, e incluso las distintas zonas de una misma pieza, se sometan al mismo ciclo térmico, para evitar defectos en el producto final, tales como calibres, curvaturas, pinchados, tonos, desventados, etc. (Ferrer et al., 1994; Moreno et al., 2000).

1.2.3 Consumo de energía y emisiones de CO₂ en el proceso de fabricación de baldosas cerámicas

1.2.3.1 Consumo de energía

La fabricación de baldosas cerámicas requiere un gran aporte de energía, sobre todo térmica. En la figura 1.11 se muestra, como ejemplo, la distribución porcentual media de los consumos de energía en una instalación de fabricación de baldosas cerámicas fabricadas por monococción (Monfort, 2010).

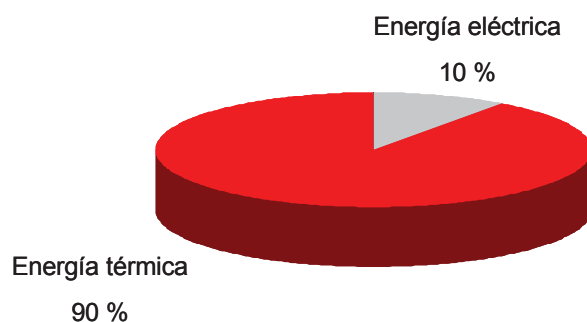


Figura 1.11. Distribución de los consumos de energía en una instalación de fabricación de baldosas

La energía eléctrica se consume en todas las etapas del proceso, en mayor medida en las fases de molienda de las materias primas y de conformado de las piezas, pero su consumo global es muy inferior al de energía térmica.

Atendiendo al consumo de energía térmica en el proceso de fabricación de baldosas, éste se produce principalmente en tres etapas: el secado de las suspensiones cerámicas (por atomización), el secado de los soportes recién conformados y la cocción de las baldosas.

El combustible mayormente empleado en la actualidad para productos esmaltados es el gas natural, ya que por sus características (gases de combustión limpios, baja emisión de dióxido de carbono, elevado poder calorífico) permite el empleo de tecnologías con elevada eficiencia energética

y bajo impacto ambiental. La distribución porcentual media del consumo en estas tres etapas se refleja en la figura 1.12.

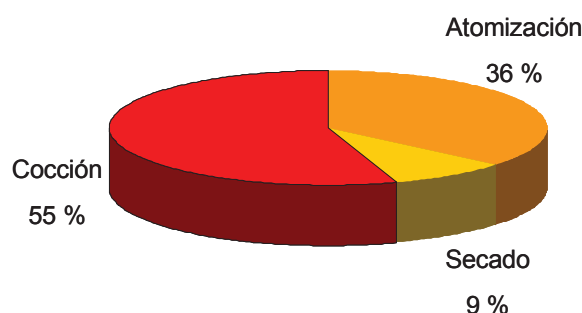


Figura 1.12. Distribución porcentual del consumo de energía térmica por etapas

Como valor medio, se considera que el consumo de energía térmica en el proceso de fabricación de baldosas cerámicas es de 1428 kWh/t de producto cocido, referido al Poder Calorífico Superior (PCS) del gas natural, siendo la etapa de cocción la de mayor consumo, con un valor medio de 793 kWh/t producto cocido (Monfort, 2010). En la tabla 1.7 se muestra el consumo de energía medio en estas tres etapas del proceso, referido a la masa de producto cocido y al PCS del combustible.

Tabla 1.7. Consumo medio de la energía térmica por etapas (Monfort, 2010).

Etapa del proceso	Consumo térmico (PCS) (kWh/t) (*)
Atomización	510
Secado de soportes	125
Cocción	793
TOTAL	1428

(*) Funcionamiento en estado estacionario

1.2.3.2 Emisiones de CO₂ en las etapas del proceso

Las emisiones de dióxido de carbono generadas durante la fabricación de baldosas cerámicas se dividen en dos grupos (según la Decisión 2007/589/CE del Parlamento Europeo y del Consejo por la que se establecen las directrices para el seguimiento y la notificación de emisiones de gases de efecto invernadero):

- **Emisiones de combustión:** son las emisiones producidas durante la reacción exotérmica de combustión entre un combustible fósil y oxígeno.
- **Emisiones de proceso:** son las emisiones que se producen como resultado de las reacciones de descomposición de los carbonatos presentes en las materias primas durante la etapa de cocción.

La cantidad de carbonatos presente en las materias primas es función del tipo de composición cerámica. Así, las composiciones de azulejo suelen presentar contenidos en carbonatos situados entre el 10 % y el 15 % en peso, mientras que las de gres tienen un contenido en carbonatos inferior al 5 %. Las composiciones de gres porcelánico presentan un contenido en carbonatos inferior al 0,5 %.

La distribución de la producción por tipo de producto y el contenido medio en carbonatos de la composición de cada producto, el consumo específico, así como otros datos medios característicos se muestran en la tabla 1.8. Los carbonatos presentes en las composiciones utilizadas en la fabricación de baldosas son carbonatos de calcio (calcita), de magnesio (magnesita) o de calcio y magnesio (dolomita). (AVEN, 2011a y 2011b).

Tabla 1.8. Datos medios de producción, peso específico, contenido en carbonatos y pérdidas por calcinación en la fabricación de baldosas cerámicas (AVEN, 2011a y 2011b).

Parámetros		Porosa roja	Porosa blanca	Gres rojo	Gres porcelánico y gres blanco
Producción (m ² /día)		5552 ± 419	4594 ± 694	5624 ± 422	4385 ± 282
Peso específico (kg/m ²)		16,4 ± 0,5	18,0 ± 1,0	19,7 ± 0,4	21,7 ± 0,6
Contenido en carbonatos (%)		13,1 ± 0,2	12,5 ± 0,6	3,3 ± 0,1	<0,5
Pérdidas por calcinación (%)		9,91 ± 0,10	10,09 ± 0,34	5,48 ± 0,04	3,96 ± 0,12
Consumo específico térmico PCI (*)	kWh/t cocido	736 ± 24	798 ± 46	653 ± 16	724 ± 18
	kWh/m ² cocido	12,1 ± 0,5	14,4 ± 1,3	12,9 ± 0,4	15,7 ± 0,6

(*) Funcionamiento en estado estacionario

En la tabla 1.9 se muestran los valores medios de las emisiones de dióxido de carbono, desglosadas por etapas y tipo de producto en la fabricación de baldosas cerámicas conformadas mediante prensado, distinguiendo en el caso de las emisiones de cocción, entre las emisiones generadas durante la combustión y las emisiones de proceso (AVEN, 2011b). En la realización de los cálculos se ha considerado el factor de emisión (56,3 tCO₂/TJ y el poder calorífico del gas natural (38,38 MJ_{PCI}/m³_N) indicados en el Inventario nacional de emisiones de gases de efecto invernadero (1990 – 2013).

Tabla 1.9. Emisiones medias de dióxido de carbono desglosadas por etapas y tipo de producto, en la fabricación de baldosas prensadas (AVEN, 2011b)

Emisiones medias de CO ₂ (*) (kg CO ₂ /t cocido)		Porosa roja	Porosa blanca	Gres rojo	Gres porcelánico
Atomización		93 ± 4			
Secado		23 ± 2			
Cocción	Proceso	64 ± 1	61 ± 3	15 ± 1	---
	Combustión	149 ± 5	161 ± 9	132 ± 3	147 ± 4
	Total	213 ± 11	224 ± 10	147 ± 3	147 ± 4
TOTAL		329 ± 11	340 ± 16	263 ± 9	263 ± 10

(*) Funcionamiento en estado estacionario

1.3 Legislación aplicable al sector cerámico en materia de comercio de emisiones de CO₂

Desde el punto de vista legislativo, la eficiencia energética de las instalaciones industriales no se encuentra regulada de forma explícita, es decir, no existen unos valores mínimos exigidos a las instalaciones. No obstante, de forma indirecta si que existe una regulación que condiciona el consumo de energía térmica, dado que las industrias fabricantes de productos cerámicos con una capacidad productiva superior a 75 toneladas diarias, están afectadas por las normativas europeas sobre emisiones de gases de efecto invernadero. En este sentido, como se ha explicado anteriormente, las emisiones de CO₂ en la industria de baldosas cerámicas vienen condicionadas mayoritariamente por el proceso de combustión de combustibles fósiles, y dado el método de asignación de derechos de emisión actualmente en vigor, que se basa en el sistema denominado “benchmarking”, aquellas empresas con mayores eficiencias energéticas van a tener ventajas competitivas adicionales (Mezquita et al., 2009).

Para revisar con mayor detalle estos aspectos legislativos, se ha considerado interesante incluir en este apartado una breve revisión de la legislación aplicable al sector cerámico en materia de emisiones de efecto invernadero y de eficiencia energética, así como de las tendencias tecnológicas hacia un modelo productivo con menores emisiones de CO₂.

1.3.1 Marco político general. Normativa europea de emisiones

El marco político que marca las directrices a seguir en la Unión Europea en la próxima década es la Estrategia Europa 2020 (COM (2010) 2020), documento publicado en 2010 por la Comisión Europea.

Este documento indica la estrategia de crecimiento a seguir, y fija cinco grandes objetivos, relacionados con distintas áreas temáticas. Uno de los objetivos, se centra en el Cambio Climático y la Sostenibilidad Energética, y marca tres objetivos específicos en esta materia:

- Reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) en un 20 % respecto a los niveles de 1990, en el año 2020
- 20 % de energías renovables
- Aumento del 20 % de la eficiencia energética

Dichos objetivos se actualizaron en Enero de 2014, fijándose una reducción de las emisiones para el año 2030 del 40%, respecto a los niveles de 1990.

Para alcanzar este ambicioso objetivo, la Comisión Europea dispone de varias herramientas. Entre ellas, destaca el Sistema de comercio de emisiones, cuyo nuevo periodo entró en vigor en 2013. El documento de referencia para el actual sistema es la Directiva 2009/29/EC del parlamento Europeo y del Consejo de 23 de abril de 2009.

La Unión Europea (UE) establece este régimen de comercio de derechos de emisión de gases de efecto invernadero con vistas a reducir dichas emisiones en la UE de forma económicamente ventajosa. Con ayuda de este régimen, la UE y los Estados miembros pretenden respetar los compromisos de reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero derivados de la adhesión al Protocolo de Kioto. De acuerdo con esta legislación la mayoría de las instalaciones que realizan actividades en los sectores de energía,

producción y transformación de metales férreos, industrias minerales, fabricación de pasta de papel, papel y cartón, fabricación de productos cerámicos, entre otras, están sujetas obligatoriamente a este régimen de comercio de derechos de emisiones.

En 2013, el régimen de comercio de derechos de emisión cambió a un comercio con reglas comunes para toda Europa, en lo que se refiere a la determinación del volumen total de derechos de emisión y en la metodología para asignarlos. A partir de 2013, la subasta se configuró como el procedimiento normal para la asignación de emisiones. Algunos sectores industriales con riesgo de deslocalización (fuga de carbono), según previsto en la Directiva 2009/29/CE, se decidió que podían recibir derechos de emisión gratuitos. La nueva directiva amplía el alcance del sistema, incluyendo nuevos gases de efecto invernadero en la regulación, y nuevos sectores productivos.

Para alcanzar los objetivos propuestos, además del sistema de Comercio de emisiones, la Comisión Europea ha publicado diversas directrices para fomentar el ahorro energético y la eficiencia energética, así como para promover el empleo de energías renovables.

Para ofrecer una visión general de los documentos más recientes se ha preparado un resumen en la tabla 1.10.

Tabla 1.10. Breve descripción de los documentos europeos sobre comercio de emisiones y ahorro energético aplicables a la industria cerámica (2011-2014).

Documentos	Fecha	Descripción
COM (2011) 109 final	08/03/2011	<i>Plan de Eficiencia Energética 2011.</i> Este Plan se inscribe en el objetivo del 20 % de la Unión Europea y en la Estrategia Energía 2020. Sus objetivos son: promover una economía que respete los recursos del planeta, crear un sistema que genere pocas emisiones de carbono, mejorar la independencia energética de la UE y reforzar la seguridad del abastecimiento energético.
COM (2011) 112 final	08/03/2011	<i>Hoja de ruta hacia una economía hipocarbónica competitiva en 2050.</i> En este documento se indican los objetivos de reducción de emisiones marcados por la Unión Europea para los sectores industriales. El objetivo es reducir las emisiones de CO ₂ entre un 83% y un 87% para el año 2050.
Directiva 2012/27/EU	25/10/2012	<i>Relativa a la eficiencia energética.</i> Sus objetivos son: Establecer un marco común de medidas para el fomento de la eficiencia energética dentro de la Unión para asegurar la consecución del objetivo principal de eficiencia energética de un 20% de ahorro para 2020, así como preparar el camino para mejoras ulteriores de eficiencia energética más allá de ese año. Establecer normas destinadas a eliminar barreras en el mercado de la energía y a superar deficiencias del mercado que obstaculizan la eficiencia en el abastecimiento y el consumo de energía. Establecer objetivos nacionales orientativos de eficiencia energética para 2020.
COM (2014) 21 final	22/01/2014	<i>Precios y costes de la energía en Europa.</i> En este documento destaca la actualización de los objetivos de la Unión Europea, fijándose una reducción de las emisiones para el año 2030 del 40%, respecto a los niveles de 1990.
Decisión de la Comisión 2014/746/UE	27/10/2014	Publicación del nuevo listado de sectores expuestos a riesgos de fuga de carbono, que sigue incluyendo al sector cerámico como sector expuesto a riesgo de deslocalización, por lo que seguirá recibiendo asignación gratuita de emisiones durante el período 2015-2019.

1.3.2 Normativa nacional y autonómica

Los objetivos generales de la estrategia Europa 2020, se plasman en objetivos nacionales, que varían de un país a otro dependiendo del contexto socio-económico de cada uno. En el caso de España, el objetivo de reducción de emisiones en 2020 era del 10%, respecto a 1990. El incremento del objetivo de reducción, todavía no ha sido distribuido entre los países miembros. En España, la Ley 1/2005, modificada por la Ley 13/2010, regula el régimen del comercio de emisiones. El Real Decreto 1722/2012, es el documento en el que se regulan los aspectos relativos a la asignación gratuita de derechos de emisión.

- **Ley 1/2005**, de 9 de marzo, por la que se regula el régimen del comercio de derechos de emisión de gases de efecto invernadero.
- **Ley 13/2010**, de 5 de julio, por la que se modifica la Ley 1/2005, de 9 de marzo, por la que se regula el régimen del comercio de derechos de emisión de gases de efecto invernadero, para perfeccionar y ampliar el régimen general de comercio de derechos de emisión e incluir la aviación en el mismo.
- **Real Decreto 1722/2012**, de 28 de diciembre, por el que se desarrollan aspectos relativos a la asignación de derechos de emisión en el marco de la Ley 1/2005, de 9 de marzo, por la que se regula el régimen del comercio de derechos de emisión de gases de efecto invernadero.

Dado que la asignación de emisiones se realiza a nivel global europeo, la Comisión Europea aplica a las asignaciones preliminares unos factores de corrección, dependiendo de los derechos disponibles para cada sector, considerando que la suma de las asignaciones de los sectores no superen el máximo establecido para cumplir con los objetivos marcados de reducción de emisiones en Europa.

Así, el 15 de Noviembre de 2013, el Consejo de Ministros aprobó la asignación final gratuita de derechos de emisión de gases de efecto invernadero para las instalaciones afectadas para el periodo 2013-2020. Dicha resolución indica la cantidad anual final de derechos de emisión a asignar gratuitamente cada año a las instalaciones del territorio español, entre las que se encuentran las instalaciones del sector cerámico.

Al igual que a nivel europeo, en España no sólo se combate el cambio climático con el sistema de comercio de emisiones, sino que hay otras actuaciones para incentivar la reducción del consumo energético y el aumento de la eficiencia energética, que afectan tanto a sectores industriales como al ámbito doméstico.

A nivel autonómico, es la Conselleria d'Infraestructures, Territori i Medi Ambient, la que tiene las competencias en materia de Calidad ambiental y Cambio Climático. En febrero de 2013 el gobierno autonómico aprobó la *Estrategia Valenciana ante el cambio climático (EVCC) 2013-2020. Mitigación y Adaptación*.

El documento sigue las directrices marcadas por la Unión Europea, aplicándolas a la realidad de la Comunidad Autónoma. Los principales temas tratados en el documento son, entre otros, los siguientes:

- Aplicación del comercio de emisiones en la Comunitat Valenciana
- Evolución de las emisiones de gases de efecto invernadero
- Definición de medidas de mitigación y adaptación al cambio climático
- Acciones para fomentar la eficiencia energética en la industrial

El primer informe de revisión de la EVCC, publicado en Septiembre de 2014, indica que el sector industrial de la Comunitat Valenciana emitió en 2013 unas 8052022 toneladas equivalentes de CO₂.

1.3.3 Análisis de la situación en el sector cerámico

El cambio de la normativa relativa al comercio de emisiones afectó enormemente al sector cerámico de baldosas, pues si con la normativa anterior a 2013 había menos de 50 instalaciones afectadas, a partir de 2013 hay alrededor de 120.

El sector cerámico fue considerado en 2009 como uno de los sectores industriales en riesgo de deslocalización (fuga de carbono), por lo que recibió asignación gratuita para sus emisiones de CO₂ hasta 2014. El listado de sectores y subsectores que se consideran expuestos a un riesgo significativo de fuga de carbono se revisa cada 5 años, y en 2014 se realizó esta revisión, publicándose el nuevo listado de sectores en Octubre de 2014 (Decisión de la Comisión 2014/746/UE). El nuevo listado revisado (2014), sigue incluyendo al sector cerámico como sector expuesto a riesgo de deslocalización, por lo que seguirá recibiendo asignación gratuita de emisiones durante el período 2015-2019.

Si se analizan los datos de las empresas de fabricación de azulejos y baldosas cerámicas incluidas en la resolución (Resolución de 23 de enero de 2014, de la Dirección General de la Oficina Española de Cambio Climático), y que actualmente presentan actividad, se extrae que hay 109 empresas con asignación gratuita de derechos de emisión para el periodo 2013-2020.

El total de toneladas asignadas en el sector cerámico ascendió, para el año 2014 a 2432444 t CO₂, y durante todo el periodo 2013-2020, alcanza las 18573012 t CO₂. En la tabla 1.11 se muestran las toneladas totales por año, asignadas para dicho periodo.

Tabla 1.11. Toneladas de CO₂ asignadas al total de las empresas de fabricación de baldosas cerámicas.

Año	2013	2014	2015	2016
Total emisiones (t CO ₂)	2475435	2432444	2388937	2344985
Año	2017	2018	2019	2020
Total emisiones (t CO ₂)	2300556	2255692	2210272	2164691

Según el documento de la EVCC el 30% de las emisiones totales de las industrias en la Comunitat Valenciana, corresponden al sector cerámico. Este porcentaje equivale a 2416711 toneladas equivalentes de CO₂.

Según el citado documento, las emisiones verificadas para las instalaciones del sector cerámico de la Comunitat Valenciana fueron un 6,4% inferior, a la cantidad de derechos asignados gratuitamente para el año 2013. Teniendo en cuenta estos datos, se observa que se ha producido un déficit respecto a los derechos asignados de 165245 toneladas de CO₂.

El documento de referencia a nivel europeo en el sector cerámico para identificar las Mejores Tecnologías Disponibles es el BREF del sector (IPTS, 2007).

Las principales medidas propuestas en el BREF, con carácter general, para cualquier instalación de fabricación de productos cerámicos, y especialmente para baldosas cerámicas, son las siguientes:

- **Mejorar el diseño de los hornos y secaderos**, mejorando el sellado y el aislamiento térmico para evitar pérdidas de calor, usar quemadores de alta velocidad para una mejor eficiencia de la combustión y mejorar la transmisión de calor, sustituir hornos viejos por hornos nuevos que permitan un ahorro de energía específica o por unidad de producto, optimizar el paso del secadero al horno (usando zonas de precalentamiento del horno para finalizar el proceso de secado).
- **Recuperar el exceso de calor de los hornos**, en particular el exceso de calor en forma de aire caliente de la zona de enfriamiento de los hornos puede ser utilizado en los secaderos. En algunos casos también se pueden utilizar intercambiadores de calor para recuperar el calor procedente de los gases de salida del horno y precalentar el aire de combustión, pero esta aplicación está limitada por causa de los problemas de corrosión que pueden dar los contaminantes presentes en los gases de combustión.
- **Uso de sistemas de cogeneración**, que consisten en generar energía eléctrica y aprovechar los gases residuales para el proceso de fabricación. En la industria valenciana de baldosas cerámicas estos sistemas se encuentran muy implantados en la etapa de secado por atomización mediante el uso de turbinas de gas.
- **Sustitución del fuel y de los combustibles sólidos por combustibles más limpios**, como el gas natural, los gases licuados del petróleo (GLP) e incluso el gas natural licuado (GNL). Hay que decir que todas las empresas de fabricación de baldosas cerámicas de la Comunitat Valenciana y la gran mayoría de las españolas actualmente ya utilizan gas natural.
- **Modificación de los soportes cerámicos**, pues mejorando el diseño y composición se pueden reducir los tiempos de secado y de cocción de las baldosas cerámicas. Por otro lado, una reducción en la cantidad de agua en la etapa de mezclado ayuda a ahorrar energía en el secado.

Las acciones de ahorro recogidas en el BREF de cerámica, se considera que, actualmente, están ampliamente implantadas. Durante los últimos años se han ido abordando, acciones de seguimiento y optimización de variables de proceso, mayor control de los procesos productivos, etc. (Monfort et al., 2011). Pero las acciones en este sentido están bastante limitadas, dado que ya se han realizado esfuerzos en esta línea en los últimos años. Una reducción drástica de emisiones sólo sería posible con cambios tecnológicos importantes en los equipos de secado, cocción y/o con la sustitución de las fuentes de energía.

El gran reto actual de la industria cerámica es continuar reduciendo los consumos energéticos mediante la implantación de las tecnologías que han demostrado su eficacia en la reducción de los consumos energéticos (conocidas como "widespread technologies"), sin perder de vista la implementación en el proceso de otras tecnologías más novedosas (denominadas "breakthrough technologies"), como son las fuentes de energía renovables o la mayor electrificación del proceso productivo (Monfort et al., 2013).

A este respecto, hay que incidir de nuevo en la publicación, por parte de la Comisión Europea, de la Hoja de Ruta hacia una economía hipocarbónica. Los objetivos de reducción de emisiones marcados por la Unión Europea para los sectores industriales, entre los que se encuentra el sector cerámico son

muy elevados, pues consiste en reducir las emisiones de CO₂ entre un 83% y un 87% en el año 2050. Esta reducción de emisiones exigiría un cambio radical en las tecnologías y en el propio concepto de producto, así como en las fuentes de energía disponibles. En el documento se insta a los sectores industriales a elaborar sus propias hojas de ruta, para analizar cuál es el camino a seguir por cada sector industrial para alcanzar los objetivos de reducción de emisiones propuestos. La asociación europea de la industria Cerámica (Cerame-Unie) publicó su propia Hoja de ruta en 2012: *Paving the way to 2050 - The Ceramic Industry Roadmap, 2012*.

En el texto se identifican las tecnologías ya conocidas (descritas anteriormente) y de eficacia demostrada en la reducción de consumos energéticos y de emisiones de CO₂, que podrían seguir implantándose en las instalaciones industriales, para alcanzar el objetivo intermedio de reducción de emisiones (entre el 30 y el 40 % para el año 2020), mientras se desarrollan otras más novedosas, cuyo grado de madurez todavía no es suficiente para ser implantadas en las industrias, para lograr objetivos de reducción de emisiones superiores al 65%, en el año 2050.

Para abordar la eficiencia energética con rigor, se considera que es necesario realizar un análisis mucho más detallado del uso de la energía en los procesos cerámicos y disponer de metodologías adecuadas para determinar la eficiencia energética. En este sentido, en esta tesis doctoral se pretende realizar un análisis riguroso del uso de la energía térmica, especialmente en la etapa de cocción que, como se ha indicado, consume más del 50% de la energía térmica del proceso. Para ello, se considera esencial aplicar los principios de la termodinámica técnica, que se han aplicado de forma generalizada en algunas actividades como para el análisis de las tecnologías utilizadas para la producción de energía eléctrica en centrales térmicas, en el estudio de diferentes motores de combustión interna, y que han tenido poca aplicación en el estudio de procesos industriales manufactureros tradicionales, con la excepción del sector cementero. Con esta finalidad a continuación se revisarán los principios teóricos de la termodinámica técnica.

1.4 Marco teórico: Termodinámica técnica

Para poder entender completamente la exergía, no sólo como el máximo trabajo útil que puede obtenerse de un sistema cuando este interactúa con el entorno hasta alcanzarse el equilibrio entre ambos, sino también como una metodología de análisis que nos permite llegar a resultados que trascienden a los que se obtienen con un análisis energético, primero se debe diferenciar entre los conceptos de energía, entropía y exergía. Esto exige recordar algunos conceptos básicos relacionados con la primera y la segunda ley de la termodinámica. La información descrita a continuación será la base para plantear el análisis energético y el exergético al proceso de cocción de baldosas cerámicas, planteado en esta tesis.

La Termodinámica es una ciencia que se basa en cuatro principios, aunque desde el punto de vista operativo los más relevantes para su aplicación a la termodinámica técnica son los conocidos como primera y segunda ley de la termodinámica (Dincer y Çengel, 2001):

- **La primera ley de la termodinámica** indica que la energía total de un sistema es una función de estado y que en cualquier proceso cíclico, independientemente de las transformaciones que se produzcan, va a

permanecer siempre constante. Supone la formulación generalizada de la ley de conservación de la energía.

- **La segunda ley de la termodinámica** hace referencia a irreversibilidad intrínseca a cualquier proceso natural y a la imposibilidad de convertir completamente energía térmica en trabajo de modo cíclico. Es decir, introduce, sin llamarlo así, el concepto de calidad de la energía y cuantifica la irreversibilidad (o sea, lo que podríamos asociar a la pérdida de la calidad de la energía) mediante una nueva magnitud llamada entropía. La segunda ley brinda los medios necesarios para determinar la calidad, así como el nivel de degradación de la energía durante un proceso. Esto se verá con detalle a lo largo de esta sección.

En este apartado se presentan de forma resumida los elementos fundamentales necesarios para realizar el análisis termodinámico que se aborda en esta tesis. En este sentido se muestra cómo la primera y segunda ley de la termodinámica gobiernan la conversión de energía de una forma a otra, se presentan las ecuaciones para llevar a cabo balances de masa, energía y entropía, introduciendo el concepto de volumen de control para el análisis de procesos cuyas fronteras permiten el intercambio de materia con el ambiente. Además se analiza la relación de dependencia que existe entre las propiedades que definen el estado de un sistema, y finalmente, se define y explica el concepto de exergía, y en particular se estudia el concepto de exergía química. En numerosos trabajos en los que se aplican balances de exergía se ha observado que la exergía química se considera despreciable, no obstante en este trabajo se le presta una atención especial a la contribución exergética de las reacciones químicas implicadas en el sistema estudiado: reacciones de combustión y transformaciones físico-químicas de las materias primas cerámicas sometidas al proceso de cocción.

1.4.1 Calor de reacción en composiciones cerámicas

De modo genérico, a la cantidad de energía en forma de calor que se pone en juego cuando se verifica una reacción química, se le denomina calor de reacción, o sea, la energía cedida o absorbida en forma de calor por el sistema durante la evolución de la reacción química desde el estado inicial (reactivos) al estado final (productos). En una reacción química desarrollada a presión constante, como en el sistema estudiado, la variación de entalpía que acompaña a su realización coincide con la energía puesta en juego en forma de calor, es decir, con el calor de reacción (Tejerina, 1977).

Para una reacción química determinada, la entalpía de reacción, a una presión y temperatura constante, se calcula como diferencia entre la suma de las entalpías de formación de los productos y la de las entalpías de formación de los reactivos:

$$\Delta H_R^T = \sum v_{p,j} \Delta H_{f,p,j}^T - \sum v_{r,j} \Delta H_{f,r,j}^T \quad (1)$$

Cuando esta variación de entalpía es negativa, la reacción es exotérmica, es decir, se realiza con desprendimiento de calor. Por el contrario, cuando esta variación es positiva la reacción es endotérmica, es decir se realiza con absorción de calor.

La entalpía de reacción a una atmósfera de presión y 298 K se denomina entalpía de reacción estándar y sus valores están tabulados en la bibliografía especializada. Así, según la ecuación (1), se obtendrá:

$$\Delta H_R^0 = \sum v_{p,j} \Delta H_{f,p,j}^0 - \sum v_{r,i} \Delta H_{f,r,i}^0 \quad (2)$$

1.4.2 Balance de materia en sistemas con reacción química

El sistema a estudio en la presente tesis es un horno continuo de baldosas cerámicas, es decir, se trata de un sistema cuyas fronteras permiten el intercambio de materia y energía con los alrededores, por lo que resulta conveniente considerar al sistema como una región del espacio a través de la cual fluye materia. Un sistema de estas características en termodinámica se dice que es abierto, y el contorno arbitrario al que se aplica el balance recibe el nombre de volumen de control (Escardino, 2000). En estos casos interviene el principio de la conservación de la masa, este principio para un volumen de control se expresa de la siguiente manera:

$$S - E + A = G \quad (3)$$

Donde:

- S: término salida de materia, es la cantidad de materia que sale del volumen de control en un tiempo Δt .
- E: término entrada de materia, es la cantidad de materia que entra en el volumen de control en un tiempo Δt .
- A: término acumulación, es la cantidad de materia que se acumula en el volumen de control por unidad de tiempo. Este término en sistemas en régimen estacionario, en el que las propiedades de estado no varían con el tiempo, tendrá un valor nulo.
- G, término generación de materia, es la cantidad de materia que aparece (el signo de G es positivo) o desaparece (el signo de G es negativo) en el volumen de control por unidad de tiempo. En balances de materia total y en ausencia de reacciones nucleares este término es cero.

Así pues, puede establecerse que en un proceso que se desarrolla en régimen estacionario la masa total de todas las corrientes de entrada al volumen de control ha de ser igual a la masa total de la suma de las corrientes de salida (Escardino, 2000). Por tanto, se reduce a:

$$E = S \quad (4)$$

Pero si existen reacciones químicas entre los compuestos presentes (unos desaparecen y otros se forman), el balance de materia para cada componente A_j puede ser una magnitud no conservada y se ha de tener en cuenta el término generación de materia debido a las reacciones químicas. En, ese caso la ecuación (3) quedará como:

$$S - E = G \quad (5)$$

Teniendo en cuenta que la generación (o consumo) de materia en un sistema químico se realiza como consecuencia de la transformación o

transformaciones químicas que se desarrollan, el término generación se puede expresar como la velocidad intensiva neta de reacción (R_j respecto a un componente A_j), por lo que la ecuación (5) en base molar, resulta:

$$\sum_s F_{s,j} - \sum_e F_{e,j} = R_j V_c \quad (6)$$

Si el término generación se expresa en función de la velocidad de reacción única, r , y además se considera que en el sistema se pueden desarrollar múltiples reacciones químicas, R_j viene dado por la expresión:

$$R_j = \sum_{i=1}^R v_{ij} r_i \quad (7)$$

Por tanto, el **balance de masa a un componente A_j para un volumen de control (V_c)** queda como sigue:

$$\sum_s F_{s,j} - \sum_e F_{e,j} = \sum_{i=1}^R v_{ij} r_i \cdot V_c \quad (8)$$

Y expresando el balance en unidades másicas queda:

$$\sum_s \dot{m}_{s,j} - \sum_e \dot{m}_{e,j} = \left(\sum_{i=1}^R v_{ij} r_i \cdot V_c \right) \cdot M_j \quad (9)$$

1.4.3 Primera ley de la termodinámica. Balance de energía en sistemas con reacción química

La primera ley de la termodinámica generaliza en cierta medida el principio de conservación de la energía y establece que la energía total de un sistema es una propiedad de estado (Moran y Shapiro, 2004). Como tal, su variación entre dos estados de equilibrio del sistema no depende del proceso seguido, al contrario de lo que sucede con el calor y el trabajo, que pueden ser distintos según el proceso que lleve al sistema de un estado a otro.

Para un sistema cerrado, es decir, un sistema en el que no hay intercambio de materia con el entorno, la primera ley implica que el cambio en la energía del sistema es igual a la energía neta transferida al mismo en forma de calor y trabajo. Expresado de forma matemática, y siguiendo el criterio de signos de la IUPAC (el calor es positivo (+) si el sistema recibe energía en forma de calor, y es negativo (-) si el sistema pierde energía en forma de calor; el trabajo realizado sobre el sistema es positivo (+), y es negativo (-) si es realizado por el sistema) queda:

$$E_2 - E_1 = Q + W \quad (10)$$

Como se ha comentado previamente, el sistema estudiado en la presente tesis es un horno continuo de cocción de baldosas cerámicas, considerado termodinámicamente como un sistema abierto donde el balance se aplica a un contorno o volumen de control, que se corresponde aproximadamente con las dimensiones físicas del horno.

1.4.3.1 Balance de energía en un volumen de control

Para obtener una expresión del primer principio válida para un sistema abierto como el considerado, en el que además se desarrollan varias reacciones químicas, se puede partir de la expresión del Primer Principio para un sistema cerrado y tener en cuenta que cada flujo de materia entrante o saliente contiene su propia energía interna específica u , así como su energía cinética específica $v^2/2$ y energía potencial gravitatoria gz (Escardino, 2000). Además, es necesario tener en cuenta el trabajo hecho por cada una de las corrientes de entrada sobre el volumen de control o el trabajo hecho por éste último sobre las corrientes de salida. Este trabajo se denomina trabajo de flujo y su valor por unidad de masa es el producto de la presión por el volumen específico, pv . Es habitual agrupar la energía interna específica y el trabajo de flujo específico en un solo término: la entalpía específica de cada corriente de entrada o salida, $h = u + pv$.

Además, cuando el volumen de control se encuentra en régimen estacionario, como es el caso del horno estudiado, el balance de energía suele expresarse referido a las variaciones con el tiempo de las magnitudes que intervienen en el proceso. Esto tiene la ventaja de eliminar las variaciones con el tiempo de todas las propiedades de estado, en particular la energía total del volumen de control (Moran y Shapiro, 2004).

De este modo, el balance energético para un volumen de control en régimen estacionario con diversas entradas (e) y salidas (s) queda del siguiente modo, (los sumatorios hacen referencia a todas las corrientes de entrada o salida):

$$\sum_s \dot{m}_s \left(h_s + \frac{v_s^2}{2} + gz_s \right) - \sum_e \dot{m}_e \left(h_e + \frac{v_e^2}{2} + gz_e \right) = \dot{Q} + \dot{W} \quad (11)$$

Si en el sistema estudiado se considera además:

- Que el valor del trabajo realizado de forma mecánica, mediante el movimiento del material sobre los rodillos es tan reducido que puede considerarse despreciable en el balance global.
- Que las variaciones de energía cinética y energía potencial de las corrientes son prácticamente despreciables frente a los cambios entálpicos.

El balance de energía, expresando los flujos de materia como flujos molares, quedará como sigue:

$$\sum_s F_{s,j} \cdot h_s - \sum_e F_{e,j} \cdot h_e = \dot{Q} \quad (12)$$

Y expresado en flujos másicos queda:

$$\sum_s \dot{m}_{s,j} \cdot h_{m,s} - \sum_e \dot{m}_{e,j} \cdot h_{m,e} = \dot{Q} \quad (13)$$

Dado que no se pueden calcular valores absolutos de entalpía, para aplicar la ecuación (13) se requiere establecer un estado de referencia. Se considerará como tal el correspondiente a los elementos libres de todas las sustancias (sin combinar) a una presión y temperatura de referencia.

1.4.3.2 Balance de energía a un volumen de control de un sistema abierto incluyendo el calor de reacción de las reacciones químicas

En la ecuación (13) no aparece explícitamente la entalpía de reacción, al estar incluidos en los términos h_e y h_s las entalpías de formación de todos los compuestos que entran y salen con las corrientes del sistema, respectivamente. Además, en estos términos están incluidos los calores sensibles de todas las sustancias que componen las distintas corrientes, y los correspondientes calores latentes, si hay cambio de estado de agregación. No obstante, en el análisis energético de nuestro sistema se desea incluir explícitamente la contribución de las reacciones químicas en el balance de energía, por lo que a partir de esta ecuación general se desarrollará a continuación una expresión del balance que incluya los calores de reacción.

La entalpía de cualquier especie química A_j presente en el sistema a una temperatura (T) y a una presión dada, puede expresarse en función de la entalpía de formación correspondiente, calculada a una temperatura tipo o de referencia, normalmente 298 K, mediante la relación (García Herruzo, 1999):

$$h_j = \Delta h_{f,j(298)}^0 + \Delta h_j \quad (14)$$

Siendo Δh_j la variación de entalpía necesaria para que el componente A_j pase de la temperatura de referencia (298 K) a la temperatura T . Las variaciones de entalpía específicas pueden calcularse por integración a partir de las expresiones de los calores específicos como indica la siguiente ecuación:

$$\Delta h_j = \int_{T_{ref}}^T c_{p_j} dT \quad (15)$$

Para un cierto número de gases comunes, los cálculos de cambios en la entalpía específica se pueden simplificar con el manejo de tablas que dan h en función de la temperatura (Çengel y Boles, 2007). En este caso la variación de entalpía específica se reduce a:

$$\Delta h_j = h(T) - h(T_{ref}) \quad (16)$$

Cuando los calores específicos se consideran constantes, la variación de entalpía específica se reduce a:

$$\Delta h_j = c_p (T - T_{ref}) \quad (17)$$

Introduciendo la ecuación (14) de entalpía en el balance de energía (13), y expresando los flujos de materia en unidades másicas:

$$\sum_s \dot{m}_s (\Delta h_{m,f}^0 + \Delta h_{m,s}) - \sum_e \dot{m}_e (\Delta h_{m,f}^0 + \Delta h_{m,e}) = \dot{Q} \quad (18)$$

Desarrollando el balance entálpico y teniendo en cuenta la ecuación (2) de la entalpía de reacción:

$$\underbrace{\sum_s \dot{m}_s \Delta h_s - \sum_e \dot{m}_e \Delta h_e}_{\text{Diferencia de calores sensibles}} + \underbrace{\sum_s \dot{m}_s \Delta H_{f,s}^0 - \sum_e \dot{m}_e \Delta H_{f,e}^0}_{\text{Entalpía de las reacciones químicas}} + \Delta \dot{H}_R^0 = \dot{Q}$$

Esta ecuación puede escribirse de una manera más simplificada como sigue:

$$\sum_s \dot{m}_s \Delta h_{m,s} - \sum_e \dot{m}_e \Delta h_{m,e} + \sum \Delta \dot{H}_R^0 = \dot{Q} \quad (19)$$

Con respecto a la temperatura de referencia indicar que, en los sistemas con reacción química suele tomarse como referencia 298 K, ya que las entalpías de formación para el cálculo de las entalpías de reacción, se encuentran tabuladas a esta temperatura.

Durante el proceso de cocción en hornos industriales de combustión, como el estudiado, ocurren una serie de reacciones químicas que implican generación o consumo de energía. Estas son la reacción exotérmica de combustión del gas natural y el conjunto de transformaciones físico-químicas que ocurren en el material procesado durante el ciclo térmico al que es sometido. Ambos términos se agrupan de manera genérica en la ecuación (20).

$$\sum \Delta \dot{H}_R^0 = \Delta \dot{H}_g^0 + \Delta \dot{H}_r^0 \quad (20)$$

Donde:

- $\Delta \dot{H}_g^0$ es la entalpía asociada a la combustión (en el caso estudiado, por el gas natural)
- $\Delta \dot{H}_r^0$ es la entalpía involucrada en las reacciones del material procesado, ambas por unidad de tiempo.

Por tanto, combinando la ecuación (20) y la ecuación (19), y reordenando los términos con el criterio de poner a la izquierda de la igualdad la energía aportada al sistema, y a la derecha la energía consumida y/o disipada, el balance de energía en estado estacionario para el sistema estudiado resulta:

Energía aportada = Energía consumida y/o disipada

$$\sum_e \dot{m}_e \Delta h_{m,e} - \Delta \dot{H}_g^0 = \sum_s \dot{m}_s \Delta h_{m,s} + \Delta \dot{H}_r^0 - \dot{Q} \quad (21)$$

En la ecuación (21) se ha mantenido el criterio de signos de la IUPAC, de modo que para el sistema estudiado:

- El término \dot{Q} será negativo, ya que los hornos pierden energía hacia el entorno en forma de calor ($\dot{Q} < 0$).
- La reacción de combustión es exotérmica, por tanto $\Delta \dot{H}_g^0 < 0$
- Las reacciones que tienen lugar durante la cocción del material cerámico serán, en conjunto, endotérmicas, por tanto $\Delta \dot{H}_r^0 > 0$.

1.4.3.3 Rendimiento energético

El rendimiento energético de un sistema se puede definir de varias formas. La energía útil o realmente aprovechada durante la realización de un proceso depende del tipo de proceso y corresponde al valor de la energía requerida para el proceso.

En el sistema estudiado en este trabajo la energía aportada al proceso corresponderá, mayoritariamente, a la aportada por el combustible, pero no únicamente, por lo que se puede considerar también la energía total aportada, lo que modifica ligeramente el valor del rendimiento.

Por otra parte, el rendimiento de la operación de cocción se puede definir como la relación entre la cantidad de energía invertida en realizar las transformaciones físico-químicas del material, incluyendo o no el calor necesario para elevar la temperatura del material procesado hasta la temperatura máxima requerida en el proceso.

En función de estos criterios aparecen como mínimo, cinco formas de definir el rendimiento energético, como se muestra a continuación:

$$\eta_1(\%) = \frac{\dot{\Delta H}_r^0}{\dot{E}} \cdot 100 \quad (22)$$

$$\eta_2(\%) = \frac{\dot{\Delta H}_r^0}{-\dot{\Delta H}_g^0} \cdot 100 \quad (23)$$

$$\eta_3(\%) = \frac{\dot{m}_{cr} \cdot c_{cr} \cdot (T_0 - T_{cr}) + \dot{\Delta H}_r^0 + \dot{m}_{cc} \cdot c_{cc} \cdot (T_f - T_0)}{\dot{E}} \cdot 100 \quad (24)$$

$$\eta_4(\%) = \frac{\dot{m}_{cr} \cdot c_{cr} \cdot (T_0 - T_{cr}) + \dot{\Delta H}_r^0 + \dot{m}_{cc} \cdot c_{cc} \cdot (T_f - T_0)}{-\dot{\Delta H}_g^0} \cdot 100 \quad (25)$$

$$\eta_5(\%) = \frac{\dot{m}_{cr} \cdot c_{cr} \cdot (T_0 - T_{cr}) + \dot{\Delta H}_r^0 + \dot{m}_{cc} \cdot c_{cc} \cdot (T_{ccf} - T_0)}{\dot{E}} \cdot 100 \quad (26)$$

Donde:

- $\dot{\Delta H}_r^0$ corresponde a la energía invertida en realizar las transformaciones físico-químicas del material.
- $-\dot{\Delta H}_g^0$ corresponde a la energía aportada en la combustión.
- \dot{E} engloba toda la energía aportada al horno (combustión y la entalpía de todas las corrientes de entrada).
- $\dot{m}_{cr} \cdot c_{cr} \cdot (T_0 - T_{cr})$: es la energía necesaria para llevar el material crudo desde la temperatura de entrada al horno (T_{cr}) hasta la temperatura de referencia.
- $\dot{m}_{cc} \cdot c_{cc} \cdot (T_f - T_0)$: engloba la energía necesaria para calentar el material desde la T_0 hasta la temperatura máxima de cocción (T_f).
- $\dot{m}_{cc} \cdot c_{cc} \cdot (T_{ccf} - T_0)$: corresponde a la energía necesaria para llevar el material cocido desde T_0 hasta la temperatura de salida del horno (T_{ccf}).

Por ello, cuando se desean comparar rendimientos entre diferentes trabajos, es necesario especificar qué criterio se ha utilizado para definir el rendimiento energético, para evitar confusiones.

1.4.4 Segunda ley de la termodinámica. Balance de entropía en sistemas con reacción química

La primera ley de la termodinámica no proporciona ninguna información acerca de la dirección de los procesos espontáneos. La segunda ley de la termodinámica, en cambio, permite saber qué tipo de transformaciones son posibles o imposibles y en qué dirección ocurrirán. Existen varios enunciados de la segunda ley y todos son obviamente equivalentes. Dos formas especialmente útiles son el postulado de Clausius y el postulado de Kelvin-Planck (Moran y Shapiro, 2004):

- **Postulado de Clausius:** es imposible que exista un sistema que funcione cíclicamente de manera que su único efecto sea una transferencia de calor de un cuerpo frío a uno caliente. Esto presupone que en el caso de un sistema en el que hay una transferencia de un cuerpo frío a uno caliente, es imprescindible que este sistema haya obtenido trabajo del entorno o haya interactuado con él de alguna manera.
- **Enunciado de Kelvin-Planck,** es imposible construir un sistema que, operando cíclicamente, ceda una cantidad neta de trabajo a su entorno mientras recibe energía por transferencia de calor procedente de un único foco térmico (Moran y Shapiro, 2004). Interpretando la formulación de Kelvin-Planck, se deduce que es imposible que un sistema reciba una cantidad determinada de calor de un foco de mayor temperatura y que proporcione igual cantidad de energía en forma de trabajo.

La segunda ley de la termodinámica, en definitiva, establece que cualquier proceso de intercambio de energía calorífica siempre lleva aparejada una pérdida de la capacidad para realizar trabajo. Tan sólo en el límite de un proceso idealmente reversible se mantiene dicha capacidad y no aumenta una función de estado llamada entropía y representada con el símbolo S . La entropía es una magnitud extensiva y su valor, en un sistema aislado, crece en el transcurso de cualquier proceso espontáneo. Por tanto, la entropía mide la irreversibilidad de los procesos termodinámicos.

1.4.4.1 Variación de entropía

Cuando dos estados de equilibrio de un sistema están conectados por diferentes procesos internos reversibles, la integral del calor intercambiado en el proceso dividida por su temperatura absoluta ($\delta Q/T$) no depende de la trayectoria del proceso, sólo depende de los estados iniciales y final, independientemente del camino seguido. Puede concluirse, en consecuencia, que la integral representa la variación de alguna propiedad del sistema. Se elige el símbolo S para representar esta propiedad llamada *entropía* y definida como (Moran y Shapiro, 2004):

$$S_2 - S_1 = \left(\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{int rev}} \quad (27)$$

donde el subíndice "int rev" se añade como recordatorio de que la integración debe realizarse sobre cualquiera de los procesos internamente reversibles que conectan los dos estados.

La entropía es una propiedad extensiva y sus unidades en el SI son J/K. Un proceso se denomina **reversible** si el sistema está en todo momento en un

estado de equilibrio y además está en el equilibrio con el entorno. Como consecuencia, una variación infinitesimal en las propiedades de los alrededores puede invertir el sentido del proceso. Si no se dan esas condiciones, el proceso se dice que es **irreversible**.

Son procesos irreversibles, por ejemplo, (Moran y Shapiro, 2004): la transferencia de calor a través de una diferencia finita de temperaturas, la expansión libre de un gas o líquido hasta una presión más baja, cualquier reacción química espontánea, una mezcla espontánea de sustancias con diferente composición o estado, el rozamiento, el flujo de corriente eléctrica a través de una resistencia, una deformación inelástica o la magnetización o polarización con histéresis. En realidad **todos los procesos reales son irreversibles**. Es decir, todo proceso involucra efectos como los mencionados, tanto si son procesos naturales como si son procesos desarrollados en dispositivos artificiales, desde el mecanismo más simple hasta la más compleja planta industrial. El término "irreversibilidad" será utilizado para identificar cualquiera de estos efectos.

Los procesos reversibles son un límite ideal, sin embargo, en muchos casos las irreversibilidades se pueden minimizar y el proceso puede aproximarse en buena medida a un proceso reversible.

1.4.4.2 Balance de entropía en un volumen de control

Salvo en el caso límite de un proceso reversible, la entropía nunca se conserva en un sistema aislado (Moran y Shapiro, 2004). El **balance de entropía para sistemas cerrados se puede expresar como:**

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_f + \sigma \quad (28)$$

- El primer término del segundo miembro está relacionado con el calor transferido al sistema, o desde él, durante el proceso. Este término puede ser interpretado como **la transferencia de entropía que acompaña a la transferencia de calor**. La dirección de la transferencia de entropía es la misma que la de la transferencia de calor, y también se le aplica el mismo convenio de signos de la IUPAC: Un valor positivo significará que la entropía se transfiere al sistema, y un valor negativo significará que la entropía es transferida desde el sistema. Cuando no haya transferencia de calor tampoco habrá transferencia de entropía.
- El segundo término, σ del segundo miembro representa la **generación de entropía** dentro del sistema como efecto de las irreversibilidades. Este término es positivo cuando se producen irreversibilidades internas durante el proceso, y se anula cuando se desarrollan procesos reversibles. Como σ mide el efecto de las irreversibilidades presentes en el interior del sistema durante el proceso, su valor dependerá de la naturaleza del proceso y no sólo de los estados inicial y final. Por tanto *no* es una función de estado. La generación de entropía puede tomar valores positivos o nulos pero nunca negativos.

$\sigma > 0$ cuando el proceso es internamente irreversible

$\sigma = 0$ cuando el proceso es internamente reversible

Por el contrario, la variación de entropía de un sistema ($S_2 - S_1$) puede ser positiva, negativa o nula. Como para otras propiedades, la variación de entropía puede determinarse sin conocer los detalles del proceso sino únicamente los estados de equilibrio inicial y final (Moran y Shapiro, 2004).

La expresión del **balance de entropía** para un volumen de control de un **sistema abierto** puede obtenerse a partir de la expresión anterior, añadiendo la entropía transferida con los flujos de materia, obteniéndose la siguiente expresión:

$$\frac{dS_{vc}}{dt} = \sum_j \frac{\dot{Q}_j}{T_j} + \sum_e \dot{m}_e s_{m,e} - \sum_s \dot{m}_s s_{m,s} + \dot{\sigma}_{vc} \quad (29)$$

donde:

- dS_{vc}/dt Representa la variación por unidad de tiempo de la entropía contenida en el volumen de control.
- $(\sum_j \dot{Q}_j/T_j)$ Representa la transferencia de entropía por unidad de tiempo asociada al intercambio de calor a través de la porción de frontera cuya temperatura instantánea es T_j .
- $\sum_e \dot{m}_e s_{m,e}$ y $\sum_s \dot{m}_s s_{m,s}$ contabilizan, respectivamente, la transferencia de entropía por unidad de tiempo hacia o desde el volumen de control que acompaña a los flujos de materia.
- $\dot{\sigma}_{vc}$. Este término denota la generación de entropía por unidad de tiempo a causa de las irreversibilidades dentro del volumen de control.

Finalmente, la ecuación del **balance de entropía por unidad de tiempo**, considerando que la variación de entropía en estado estacionario es constante, y por tanto el término dS_{vc}/dt es nulo, se obtiene por reducción de la ecuación (29):

$$0 = \sum_j \frac{\dot{Q}_j}{T_j} + \sum_e \dot{m}_e s_{m,e} - \sum_s \dot{m}_s s_{m,s} + \dot{\sigma}_{vc} \quad (30)$$

Cabe resaltar que la entropía no es una magnitud conservada, a diferencia de la material total y la energía, lo que puede observarse más fácilmente si se despeja el término generación de entropía de la ecuación (30):

$$\dot{\sigma}_{vc} = \sum_s \dot{m}_s s_{m,s} - \sum_j \frac{\dot{Q}_j}{T_j} - \sum_e \dot{m}_e s_{m,e} \quad (31)$$

En efecto, la transferencia de entropía por unidad de tiempo hacia el exterior del volumen de control $(\sum_s \dot{m}_s s_{m,s} - \sum_j \frac{\dot{Q}_j}{T_j})$ debe superar a la velocidad de transferencia hacia el interior $(\sum_e \dot{m}_e s_{m,e})$, siendo la diferencia igual a la generación de entropía por unidad de tiempo en el volumen de control $(\dot{\sigma}_{vc})$ debida a las irreversibilidades.

Además hay que tener en cuenta que la generación de entropía, por ser una variable extensiva, es un término aditivo, de forma que es posible dividir el sistema en varios subsistemas, y determinar la generación de entropía de forma individual para cada uno de los subsistemas (Lozano y Valero, 1987). Esta metodología, utilizada en este trabajo, como se verá mas adelante, permite llevar a cabo un análisis más exhaustivo del sistema.

1.4.4.3 Entropía generada en las reacciones químicas

Cuando se considera un sistema reactivo surgen para la entropía los mismos problemas básicos que para el cálculo de la entalpía, es decir, debe utilizarse una referencia común para asignar los valores de la entropía de cada sustancia involucrada en la reacción. Esto se efectúa utilizando el concepto de entropía absoluta, donde la entropía de una sustancia cristalina pura es cero en el cero absoluto de temperaturas, 0 K. La entropía a esta referencia se denomina entropía absoluta. La variación de la entropía de una sustancia entre el cero absoluto y cualquier estado dado se puede determinar con medidas precisas de los intercambios de energía y los datos de los calores específicos (Moran y Shapiro, 2004).

La variación de entropía de una reacción química (ΔS_R^0) puede ser calculada restando la suma de las entropías absolutas de los reactivos a la suma de las entropías absolutas de los productos, como se muestra en la siguiente ecuación:

$$\Delta S_R^0 = \sum_P v_p S_p^0(\text{productos}) - \sum_R v_r S_r^0(\text{reactivos}) \quad (32)$$

Los valores de entropía absoluta, en unas condiciones de temperatura y presión dadas, normalmente a 298 K y 1 atm, se obtienen a partir de tablas termodinámicas.

Por tanto, en el estudio de la operación de cocción se puede tener en cuenta la variación de entropía debida a las reacciones químicas que ocurren durante ese proceso. En un horno industrial de combustión se tendrán en cuenta las reacciones de combustión del gas natural y el conjunto de transformaciones físico-químicas que ocurren en el material procesado durante el ciclo térmico al que es sometido. El cálculo de la variación de entropía en las reacciones químicas permite llevar a cabo un análisis más detallado del sistema, al cuantificar la contribución de las reacciones químicas a la generación de entropía total debida a las irreversibilidades del sistema ($\dot{\sigma}_{vc}$).

1.4.5 Balance de exergía en sistemas con reacción química

La exergía de un sistema termodinámico se define como el máximo trabajo útil que se puede obtener cuando el sistema es llevado desde su estado original al de equilibrio termodinámico con el ambiente, sin más intervención que la suya propia y la del ambiente. Dicho estado final de equilibrio se llama estado muerto. En el estado muerto el sistema alcanza la temperatura y presión de su ambiente, y no posee energía cinética ni potencial.

Para poder realizar cálculos de exergía es preciso definir un ambiente que se tome como referencia, es decir, que tenga una temperatura, presión y composición química conocidas, ya que la exergía dependerá siempre de los estados del sistema y del ambiente. La exergía no es una propiedad

termodinámica (Dincer y Çengel, 2001), sino que se puede considerar como una copropiedad del sistema y de su ambiente de referencia.

La exergía es un concepto genérico, que puede referirse a entidades diversas, tales como sistemas termodinámicos, corrientes materiales y flujos energéticos de distintos tipos (calor, trabajo, energía eléctrica, etc.). Todo ello se tratará a continuación, con las formulaciones adecuadas a cada caso y estableciendo las conexiones lógicas existentes entre las diversas formas de almacenar e intercambiar exergía. Un punto muy importante será el análisis de la *destrucción de exergía* debida a la inevitable *irreversibilidad* de los procesos reales.

1.4.5.1 Ambiente de referencia y estado muerto

Un sistema contiene exergía, porque al menos una de las variables termodinámicas que lo definen tiene valores diferentes de las del entorno, es decir, está en desequilibrio con el entorno que lo rodea.

La interacción sistema - entorno puede revestir tres formas complementarias (no excluyentes entre sí).

- **Interacción térmica:** La diferencia de temperatura entre el sistema (cerrado o abierto) y su entorno, $T-T_0$, provoca un flujo de energía térmica espontáneo. El calor transmitido, aplicado en un motor térmico, puede producir trabajo neto. Se considera el entorno como un foco térmico, es decir, con temperatura T_0 constante.
- **Interacción mecánica:** Está promovida por la diferencia de presiones $p-p_0$, siendo distinta en sistemas cerrados o abiertos. En el primer caso, realiza un trabajo no útil, $p_0 \Delta V$, pero que afecta al valor de sus otras variables. En sistemas abiertos la expansión podría realizarse en una turbina, con la consiguiente generación de trabajo mecánico.
- **Interacción química:** Se produce cuando una sustancia o una mezcla de sustancias tiene una composición química (potencial químico realmente) diferente a la del ambiente de referencia, esta sustancia en sus transformaciones para alcanzar el potencial químico del entorno, podría producir teóricamente un trabajo útil, por ejemplo, mediante una pila ideal.

De lo dicho, se deduce la necesidad de definir con precisión qué se entiende por entorno, que será una representación lo más fiel posible del medio ambiente estable. Desde un punto de vista teórico, el ambiente debería encontrarse en equilibrio termodinámico, con una energía utilizable nula, pero en realidad no lo está, ya que sus propiedades intensivas varían de unos lugares a otros y con el tiempo. En realidad, la energía utilizable del entorno natural no es nula, ya que se podría obtener trabajo útil si evolucionara hacia el equilibrio termodinámico. Es preciso, por tanto, llegar a compromisos en la formulación de un modelo de ambiente que se aproxime al entorno real y sea termodinámicamente aceptable.

Para ello, se establece un **ambiente estable de referencia (AER)** convencional, normalmente con las variables intensivas T_0 (25 °C o 298 K) y p_0 (1 atm), formado por diversas sustancias de referencia existentes en el ambiente natural, a las que se asigna una exergía nula, y que presenta las siguientes propiedades:

- Aproximarse lo más posible al equilibrio termodinámico.
- Reproducir razonablemente la realidad.
- Tener un tamaño tan grande que sus intercambios de materia y energía con los sistemas en estudio no alteren apreciablemente sus propiedades intensivas (temperatura, presión y potenciales químicos).

El AER se tomará como nivel de referencia común para las determinaciones de exergía y asegurar la coherencia de los cálculos. Cuando el sistema en estudio llega al *equilibrio termodinámico* completo con el ambiente, se dice que se encuentra en el **estado muerto**. En dicho estado, la presión, la temperatura y los potenciales químicos del sistema son iguales a los del ambiente, y ya no es posible obtener trabajo útil del sistema.

El medio ambiente natural tomado como referencia se considera que está formado por tres subsistemas:

- **Atmósfera** (Fase gaseosa): Aire húmedo saturado, en equilibrio con agua líquida. Aporta las sustancias de referencia para el oxígeno y el nitrógeno, así como para los demás gases que componen el aire, incluido el CO_2 , que es sustancia de referencia para el carbono. Aunque no suele ser la forma natural, se considera la atmósfera saturada de agua en las condiciones normales de presión y temperatura.
- **Hidrosfera** (Fase condensada): Agua líquida (H_2O) saturada.
- **Litosfera** (Fase condensada): Las sustancias de referencia se eligen entre las más abundantes existentes en la corteza sólida. Para el azufre y el calcio, por ejemplo, se toman, respectivamente, el yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y la calcita (CaCO_3).

El ambiente estándar de referencia para la exergía utilizado en los cálculos de esta tesis es el propuesto por Szargut (Szargut, 2005). En el apartado 11.4 del Anexo se muestran los valores de exergía química estándar para las diversas sustancias de interés, necesarios para los cálculos.

1.4.5.2 Balance de exergía para un volumen de control en un sistema abierto

Un balance de exergía se obtiene por la combinación de los balances de energía (entalpía en este caso) y del balance de entropía, es decir, de la aplicación simultánea del primer y segundo principio de la termodinámica.

La aplicación de un balance de exergía a un sistema abierto como el estudiado, se puede esquematizar de la forma que se muestra en la figura 1.13, en la que hay corrientes entrantes y salientes, un trabajo producido por o hacia el sistema (que se ha considerado despreciable), y unos flujos de calor hacia o desde el sistema.

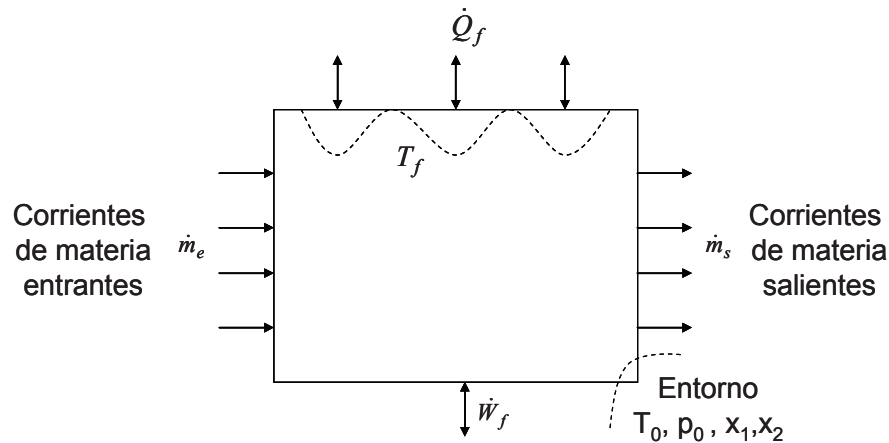


Figura 1.13. Esquema de un volumen de control para el cálculo del balance de exergía.

Para formular una expresión general del balance de exergía para un sistema abierto como el mostrado, se puede partir de la ecuación para un sistema combinado (sistema cerrado y un ambiente), donde la exergía es el máximo trabajo teórico que puede realizar el sistema combinado, cuando el sistema cerrado evoluciona hasta alcanzar el equilibrio con el ambiente (que se encuentra a la presión p_0 y temperatura T_0), es decir, cuando el sistema cerrado evoluciona hasta su estado muerto (Moran y Shapiro, 2004).

La expresión de la exergía del sistema viene dada por:

$$A = (E - E_0) + p_0(V - V_0) - T_0(S - S_0) \quad (33)$$

donde E , V y S denotan, respectivamente, la energía, volumen y entropía del sistema cerrado, y E_0 , V_0 y S_0 , son los valores de estas propiedades para el sistema cerrado cuando éste se encuentra en su estado muerto.

A partir de esta ecuación para un sistema cerrado, combinando los balances de energía (21), y entropía (30) obtenidos en los apartados anteriores para sistemas abiertos en estado estacionario, y despreciando el intercambio de energía por trabajo, se obtiene la siguiente expresión, para el balance de exergía en sistema abiertos en régimen estacionario (Moran y Shapiro, 2004):

$$0 = \sum_j \left(1 - \frac{T_0}{T_j}\right) \dot{Q}_j + \sum_e \dot{m}_e a_{fe} - \sum_s \dot{m}_s a_{fs} - \dot{A}_D \quad (34)$$

En esta ecuación el valor de T_0 corresponde al ambiente de referencia y T_j representa la temperatura en la porción de la frontera del sistema donde se intercambia calor \dot{Q}_j . El significado físico de los términos de la ecuación es el siguiente:

- $\sum_j \left(1 - \frac{T_0}{T_j}\right) \dot{Q}_j$: Este término está asociado con el intercambio de calor en el sistema durante el proceso y puede interpretarse como la transferencia de exergía que acompaña al calor. Este término indica el máximo trabajo que puede desarrollar una determinada corriente de calor a temperatura T_j utilizando el ambiente, de temperatura T_0 , como foco frío. Este término es

equivalente al trabajo realizado por una máquina de Carnot que funcione entre dos focos a temperaturas T_j y T_0 .

- Un flujo de calor Q_j , a una temperatura T_j , implica un flujo exergético. Por lo tanto, para un mismo flujo calorífico, el flujo exergético correspondiente es tanto menor cuanto más se aproxima T_j a T_0 . Cuando $T_j < T_0$, el flujo exergético tiene sentido opuesto al calorífico. Toda entrada de calor a una temperatura inferior a la del ambiente equivale a una salida de exergía, tanto mayor cuanto menor sea la temperatura a que se produce la transmisión de calor.
- $\sum_e \dot{m}_e a_{fe} - \sum_s \dot{m}_s a_{fs}$ Este término representa la diferencia de transferencia de exergía por unidad de tiempo entre las corrientes de entrada y de salida.
- \dot{A}_D Este término representa la **destrucción de exergía** por unidad de tiempo a causa de las irreversibilidades internas del volumen de control. Puede expresarse así:

$$\dot{A}_D = T_0 \dot{\sigma}_{vc} \quad (35)$$

La exergía destruida de un proceso siempre vale $T_0 \dot{\sigma}_{vc}$. Esta constituye la Ley de Gouy-Stodola (Valero y Lozano, 1987), que establece que la destrucción de exergía es proporcional al producto de la temperatura de referencia por la generación de entropía dentro del sistema.

Puesto que este término es siempre positivo, la exergía debe transferirse hacia el volumen de control a mayor velocidad que cuando se transfiere desde el mismo, siendo la diferencia igual a la velocidad con que se destruye la exergía dentro del volumen de control a causa de las irreversibilidades. Lo que se puede observar mejor si la ecuación se expresa del siguiente modo:

$$\sum_s \dot{m}_s a_{fs} - \sum_e \dot{m}_e a_{fe} = \sum_j \left(1 - \frac{T_0}{T_j}\right) \dot{Q}_j - \dot{A}_D \quad (36)$$

Al aplicar el balance de exergía resulta esencial recordar las condiciones impuestas por el segundo principio para la destrucción de exergía: Esta será positiva cuando el proceso conlleve irreversibilidades y se anulará en el caso límite para el cual no hay irreversibilidad. Es decir,

$A_D > 0$ en procesos internamente irreversibles

$A_D = 0$ en procesos internamente reversibles

El valor de la destrucción de exergía no puede ser negativo, y no es una propiedad termodinámica.

1.4.5.3 Obtención de la exergía asociada a una corriente material

La exergía específica de una corriente de flujo material se puede considerar como la suma de dos contribuciones: la contribución termo-mecánica (que incluye la exergía potencial, cinética y física) y la contribución química.

$$a = a_{tm} + a_q \quad (37)$$

Los cuatro componentes exergéticos tienen el siguiente significado:

- **Energía ordenada.** Convertible completamente en trabajo.
 - Exergía debida a la energía potencial. $a_p = gz$
 - Exergía debida a la energía cinética. $a_c = v^2/2$

- **Energía desordenada.** No convertible completamente en trabajo.
 - Exergía Física: Atribuible a la diferencia de temperatura y presión entre la corriente y el entorno.

$$a_f = u - u_0 - p_0(v - v_0) - T_0(s - s_0)$$

- Exergía Química: Debida a la diferencia de composición (potencial químico) entre el sistema y medio ambiente:

$$a_q = \sum_j \frac{x_j}{M_j} (\mu_j - \mu_{j0})$$

La exergía específica **total del flujo** será por tanto:

$$a = \underbrace{u - u_0 - p_0(v - v_0) - T_0(s - s_0)} + \frac{v^2}{2} + gz + \sum_j \frac{x_j}{M_j} (\mu_j - \mu_{j0}) \quad (38)$$

En esta ecuación el término subrayado es la contribución termomecánica y a_q es la contribución química. Los términos u , v , s y μ son la energía interna, volumen y entropía específicas y potencial químico, respectivamente, para un estado dado; u_0 , v_0 , s_0 y μ_{j0} son esas mismas propiedades específicas evaluadas para el estado muerto, es decir, en equilibrio con el medio ambiente considerado.

Considerando la definición de entalpía ($h = u + pv$) la exergía de flujo a presión constante resultará:

$$a = h - h_0 - T_0(s - s_0) + \frac{v^2}{2} + gz + \sum_j \frac{x_j}{M_j} (\mu_j - \mu_{j0}) \quad (39)$$

Donde los términos h y h_0 son las entalpías específicas para un estado dado y el estado muerto, respectivamente. Como ya se ha comentado anteriormente, en el sistema objeto de estudio (hornos cerámicos), las exergías cinética ($v^2/2$) y potencial (gz) se pueden considerar despreciables, de manera que la **exergía específica total de un flujo** de materia quedará como:

$$a = h - h_0 - T_0(s - s_0) + a_q \quad (40)$$

Cuando se calcula la contribución termomecánica, se puede considerar que el sistema no presenta cambios en su composición desde el estado especificado hasta el estado T_0 y p_0 , en equilibrio térmico y mecánico con el ambiente. Cuando se evalúa una diferencia de exergías o de exergías de flujo entre estados de la misma composición, la contribución química se anula y queda solamente la contribución termomecánica. Sin embargo, en aquellos casos que incluyen reacciones químicas es necesario contabilizar explícitamente la contribución de la exergía química, que dependerá de la naturaleza del flujo.

1.4.5.3.1 Exergía química de una corriente material

La exergía química de una sustancia es la cantidad máxima de trabajo que puede obtenerse cuando la sustancia considerada se lleva de forma reversible al estado de referencia presente en el ambiente, utilizando el ambiente como fuente de calor y de sustancias de referencia para la realización de dicho proceso.

Hay que tener presente que en un sistema abierto la contribución a la exergía química de los componentes que no reaccionan es nula, puesto que se anulan en el balance entre los términos de entrada y salida.

La ecuación básica de la exergía química de una corriente material, como se ha visto anteriormente, es la siguiente (en unidades másicas, kJ/kg):

$$a_q = \sum_j \frac{x_j}{M_j} (\mu_j - \mu_{j0}) \quad (41)$$

Puesto que esta ecuación viene expresada en función del potencial químico de las sustancias A_j que componen dicha corriente, pero dado que el potencial químico no es una variable que se pueda determinar directamente, para el cálculo de la exergía química de diferentes sustancias, es necesario desarrollar esta expresión para obtener ecuaciones en función de variables medibles (presión, temperatura, composición, etc.). La obtención de dichas expresiones no siempre es trivial. No obstante, en la bibliografía específica se han desarrollado numerosas expresiones para obtener la exergía química para distintas especies. En el apartado de metodología se expondrán las ecuaciones concretas utilizadas en esta tesis para realizar los cálculos de exergía química.

Lozano y Valero, 1986, indican el procedimiento para el cálculo de la componente química de la exergía de las distintas especies separándolas en tres grupos diferentes:

1. Si la especie j existe como una fase pura condensada en el ambiente de referencia.
2. Si la especie j existe solamente como gas ideal en el ambiente de referencia.
3. Si la especie j no existe en el ambiente de referencia, para el cálculo de la componente química de la exergía, se formula una reacción química de la especie con otras especies presentes en el ambiente de referencia, de tal forma que los productos formados sean constituyentes de dicho ambiente de referencia.

De una manera más general, según la tesis de Valero (2008), la exergía química de cualquier **compuesto químico** ($a_{q,i}$), puede calcularse a través del balance exergético de una reacción de formación reversible según la ecuación:

$$a_{q,i} = \Delta G_i + \sum_j r_{j,i} a_{q,j} \quad (42)$$

Donde ΔG_i es la energía libre de Gibbs de la sustancia i , $r_{j,i}$ la cantidad de moles del elemento j por mol de sustancia i , y $a_{q,j}$ la exergía química estándar del elemento j contenido en la sustancia i .

Para las sustancias de referencia gaseosas, se toman los componentes gaseosos libres presentes en el aire atmosférico (O_2 , N_2 , Ar, He, Ne, Kr, Xe, H_2O y CO_2). Su exergía química estándar resulta de su concentración estándar en la atmósfera.

$$a_{q,i} = -RT_0 \ln \frac{p_i^0}{p_0} = -RT_0 \ln y_i \quad (43)$$

Donde R es la constante universal de los gases ($8,3143 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$), T_0 es la temperatura del ambiente de referencia, p_i^0 es la presión del gas ideal media en la atmósfera (Pa), p_0 es la presión estandar (101325 Pa), y_i es la fracción molar de componente en el ambiente.

Para el cálculo de la exergía química en sustancias sólidas, se sigue el mismo procedimiento pero, en este caso, se toman como sustancias de referencia, sólidos que aparecen en la corteza superior terrestre (Valero, A., 2008).

Cuando se tiene una mezcla de gases ideales, la exergía química de la mezcla se puede calcular a partir de la expresión:

$$a_q = \sum y_i (a_{q,i} + RT_0 \ln y_i) \quad (44)$$

Donde y_i es la fracción molar de la sustancia química i y $a_{q,i}$ la exergía química estandar de la sustancia i . Mediante esta ecuación también puede estimarse la exergía química de combustibles gaseosos (Valero, A., 2008).

1.4.5.4 Exergía química en una reacción química

Para completar el análisis de los casos posibles, se examina el cambio de exergía que acompaña a un proceso de flujo con reacción química. Para ello se considera un reactor químico en régimen estacionario, en el cual una corriente entrante de reactivos R en las condiciones ambientales (T_0 , p_0) se convierte en una corriente saliente de productos P en las mismas condiciones, según se ilustra en la figura 1.14. Se desea conocer el valor del trabajo útil máximo ($\dot{W}_{u,m\acute{a}x}$) que coincidirá con la disminución de exergía asociada a ese proceso químico. Para ello se debe suponer que el proceso se desarrolla reversiblemente.

De acuerdo con el Primer Principio (si no se consideran las energías cinética ni potencial), y según la ecuación (11), se verifica:

$$\dot{m}_P h_P - \dot{m}_R h_R = \dot{Q} + \dot{W}_{u,m\acute{a}x} \quad (45)$$

Despejando el término de trabajo de la ecuación (45):

$$\dot{W}_{u,m\acute{a}x} = \dot{m}_P h_P - \dot{m}_R h_R - \dot{Q} \quad (46)$$

Como el proceso en el reactor se realiza reversiblemente a la temperatura T_0 , desarrollando la ecuación (27) se tiene que la transferencia de calor es:

$$\dot{Q} = T_0 (\dot{m}_P s_P - \dot{m}_R s_R) \quad (47)$$

Los subíndices R y P se refieren a las propiedades de los reactivos y productos respectivamente.

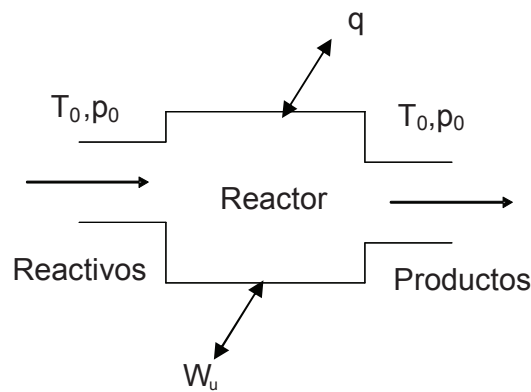


Figura 1.14. Proceso con reacción química.

Combinando ambas ecuaciones resulta:

$$\dot{W}_{u,m\acute{a}x} = \dot{m}_P h_P - \dot{m}_R h_R - T_0(\dot{m}_P s_P - \dot{m}_R s_R) \quad (48)$$

Recordando la definición de la función entalpía libre de Gibbs g :

$$g = h - Ts \quad (49)$$

La ecuación (48) puede escribirse como:

$$\dot{W}_{u,m\acute{a}x} = \dot{m}_P g_P - \dot{m}_R g_R = \Delta g \quad (50)$$

Por tanto, en un flujo permanente con reacción química en condiciones ambientales, el trabajo útil máximo que puede obtenerse coincide con la disminución de entalpía libre de Gibbs originada en el mismo. El trabajo útil máximo obtenido será igual a la pérdida de exergía química que acompaña la reacción.

1.4.5.5 Eficiencia exergética

La eficiencia exergética de un sistema se conoce también como la eficiencia de la segunda ley de la termodinámica.

Para definir la exergía se puede utilizar el esquema mostrado en la figura 1.15.

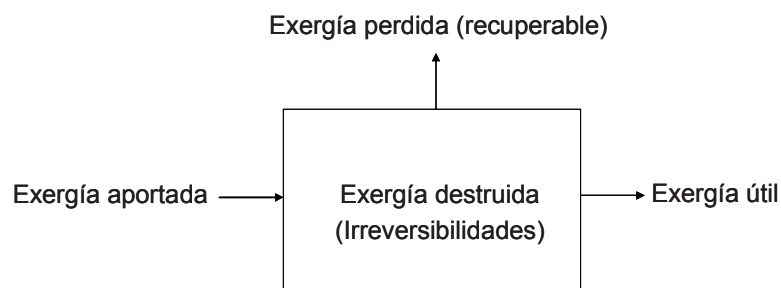


Figura 1.15. Esquema simplificado del balance de exergía.

Un análisis simple del sistema conduce a la siguiente ecuación:

$$\text{Exergía aportada} = \text{Exergía útil} + \text{Exergía destruida} + \text{Exergía perdida} \quad (51)$$

Donde:

- La exergía aportada es la exergía incorporada al sistema. En el caso estudiado será fundamentalmente la exergía aportada por el combustible.
- La exergía útil se considera que es la exergía que se aprovecha en el sistema. En función de cómo se defina esta exergía se podrán obtener diferentes expresiones del rendimiento exergético.
- La exergía destruida es la que se pierde debido a irreversibilidades en el sistema, es decir, la asociada a la entropía generada dentro del volumen de control.
- La exergía remanente, es la exergía pérdida en este sistema, pero que es potencialmente recuperable (al menos parcialmente), por tanto es de gran interés determinar su valor para introducir mejoras en el sistema.

Por tanto, el rendimiento exergético resulta:

$$\eta_{\text{Exergético}} = \frac{\text{Exergía útil}}{\text{Exergía aportada}} = 1 - \frac{\text{Exergía remanente} + \text{Exergía destruida}}{\text{Exergía aportada}} \quad (52)$$

Si bien, la exergía destruida nunca puede ser recuperada, la exergía remanente en forma normalmente de entalpía y/o calor residual, puede ser aprovechada en instalaciones secundarias, o en la propia instalación (como puede ser el caso del horno estudiado).

La ecuación anterior, adecuada al proceso de fabricación de baldosas cerámicas, y según la bibliografía consultada, en procesos similares al proceso de fabricación de productos cerámicos (Koroneos et al., 2005; Madloul et al., 2012; Rasul et al., 2005; Sagastume et al., 2013; Sogut et al., 2010; Utlu et al., 2006), puede derivar en las siguientes expresiones:

$$\eta_{A1}(\%) = \frac{\dot{A}_r}{\dot{A}} \cdot 100 \quad (53)$$

$$\eta_{A2}(\%) = \frac{\dot{A}_r}{\dot{A}_g} \cdot 100 \quad (54)$$

$$\eta_{AP3}(\%) = \frac{\dot{A}_r + \text{Exergía remanente}}{\dot{A}_g} \cdot 100 \quad (55)$$

$$\eta_{AP4}(\%) = \frac{\dot{A}_r + \text{Exergía remanente}}{\dot{A}_g} \cdot 100 \quad (56)$$

Donde:

- \dot{A}_r corresponde a la exergía invertida en realizar las transformaciones físico-químicas del material.
- \dot{A} engloba toda la exergía aportada al horno (combustión y la exergía de todas las corrientes de entrada).
- \dot{A}_g corresponde a la exergía aportada en la combustión.

- El subíndice P en las dos últimas definiciones indica que se trata de un rendimiento exergético potencial, es decir, tienen en cuenta el aprovechamiento de la exergía remanente.

Como se ha comentado anteriormente, cuando se desean comparar rendimientos entre diferentes trabajos, es necesario especificar que criterio se ha utilizado para definir el rendimiento exergético, para evitar confusiones.

En muchos casos pueden existir distintas interpretaciones, que suelen depender de si los flujos exergéticos remanentes que abandonan el sistema son o no aprovechados para otros usos en otra instalación o en otro elemento de la misma instalación.

2 OBJETIVOS Y ESTRUCTURA

2 Objetivos y estructura

2.1 Antecedentes

En la bibliografía se pueden encontrar numerosos trabajos (Bernardo et al., 2010; Castelein et al., 2001; Eliche et al., 2011; Macgee, 1926; Madivate et al., 2004; Njaya et al., 2012; Plante et al., 2009; Sánchez et al., 2001; Simpson, 1927; Vogt and Thomas, 2012), en los que se aborda el estudio de las transformaciones físico-químicas de las composiciones de cerámicas tradicionales durante la etapa de cocción. En estos trabajos se identifican las transformaciones que tienen lugar, el intervalo de temperaturas donde ocurren dichas transformaciones, las principales fases obtenidas, etc. No obstante, la mayor parte de estos estudios están enfocados a determinar las fases formadas para optimizar las propiedades finales (ópticas, mecánicas, etc.) del producto, pero muy pocos están orientados a cuantificar específicamente la energía involucrada en las transformaciones físico-químicas, aunque la revisión de estos trabajos resulta de gran interés para identificar las transformaciones físicas que implican cambios térmicos, y las reacciones químicas endotérmicas y exotérmicas que tienen lugar durante la cocción de este tipo de materiales.

De los artículos encontrados en la bibliografía que se centran en la cuantificación de la energía puesta en juego en las transformaciones sufridas por las composiciones de cerámicas tradicionales, a continuación se comentan brevemente cuatro de ellos (Madivate et al., 2004; Macgee, 1926; Simpson, 1927; Vogt and Thomas, 2012).

- Los trabajos de Macgee, 1926 y Simpson, 1927, tienen interés histórico, por ser las primeras publicaciones encontradas en la revisión bibliográfica realizada. Ambos aplican prácticamente la misma metodología, establecida por Macgee, basada en el uso de métodos térmicos diferenciales, y aunque analizan en diferentes muestras las temperaturas a las que comienzan y terminan las diversas acciones endotérmicas y exotérmicas, y cuantifican el calor asociado a dichas transformaciones, probablemente por el bajo desarrollo de la técnica en ese momento, sólo consiguen determinar dos transformaciones, una endotérmica correspondiente a la eliminación del agua de los materiales cerámicos estudiados, y otra, exotérmica que no asignan a ninguna reacción en concreto. En cualquier caso estos trabajos, más que por los resultados obtenidos, tienen valor al poner de manifiesto el interés por establecer la energía necesaria para desarrollar el proceso de cocción de materiales cerámicos. Entre los resultados de Simpson cabe destacar la determinación de calores específicos medios de diferentes arcillas y esquistos, llegando a la conclusión de que sus valores oscilan en un intervalo relativamente estrecho, concretamente entre 0,425-0,440 calorías/g °C.
- De los artículos más recientes, cabe destacar el artículo de Maldivate y colaboradores publicado en 2004, que aunque se centra únicamente en el estudio de la cocción de composiciones de porcelana, es interesante destacar el procedimiento para calcular la energía necesaria para la cocción de la porcelana, que es muy similar al método analítico seguido en esta tesis, basado en el análisis

mineralógico en crudo y en cocido, y en identificar las reacciones termoquímicas.

- Finalmente, cabe valorar la serie de tres artículos publicados por Vogt, S y Thomas, R. en 2012, en los cuales describen la teoría y la práctica de preparar balances de masa y energía para hornos y secaderos de la industria cerámica estructural, que se centran en la producción de ladrillos. Concretamente en el segundo de estos artículos, se aborda la determinación del calor de reacción de una composición, a partir de las transformaciones sufridas por los minerales arcillosos y no arcillosos, y realiza una comparativa de métodos de determinación del calor de reacción, y aunque no se desarrolla completamente, se destaca la conveniencia de utilizar un método basado en el análisis mineralógico para una mejor identificación de las posibles transformaciones que tiene lugar durante la cocción.

En lo que respecta a los análisis exergéticos, cabe indicar que aunque han sido aplicados a industrias minerales, como la producción de cal (Sagastume et al., 2013), de yeso (Gürtürk et al., 2014) y especialmente en la industria del cemento donde existe un gran número de artículos publicados (Koroneos et al., 2005; Madlool et al., 2012; Rasul et al., 2005; Sogut et al., 2010; Utlu et al., 2006), apenas han sido publicados, en cambio, en la industria cerámica. En efecto, aunque existe abundante bibliografía sobre aplicación de balances de energéticos y propuesta de medidas de ahorro energético (AVEN, 2011a; Maroncelli y Timellini, 1985; Nasseti et al., 1998; Vaquer, 2011), prácticamente todos ellos se basan en el primer principio de la termodinámica, y pocos de ellos incluyen el desarrollo de balances exergéticos, es decir, incluyendo la combinación del primer y segundo principio de la termodinámica al análisis de procesos de fabricación de productos cerámicos, y concretamente a los hornos de fabricación de baldosas. De las publicaciones que realizan un análisis exergético al proceso de fabricación merece la pena destacar los siguientes:

- En el primer trabajo encontrado, que data del año 1975 (Abbakumov, 1975), el autor establece una metodología básica para desarrollar el balance de exergía a un horno túnel, y lleva a cabo una interesante discusión de resultados.
- Posteriormente (Monstair, 2001) desarrolla una análisis de exergía en una industria de baldosas cerámicas incluyendo los tres equipos principales desde el punto de vista energético (secadero por atomización secadero de piezas y horno), aunque presenta serías deficiencias metodológicas.
- Zafer y colaboradores han publicado dos artículos (Zafer et al., 2011, Zafer et al, 2014) en los que realizan un análisis exergético y energético a una planta de fabricación de baldosas cerámicas, presentando valores de eficiencia energética y exergética en un secadero por atomización, un secadero vertical y un horno monoestrato de rodillos, con datos detallados de los balances de energía y exergía. Sin embargo, la discusión de resultados resulta bastante deficiente para la cantidad de resultados obtenidos.
- Finalmente, cabe destacar un artículo reciente (Kandili et al., 2015), que realiza un análisis de energía y exergía en un horno de baldosas

cerámicas con fines de investigación, concretamente para determinar el caudal másico de hidrógeno óptimo para enriquecer la combustión de gas natural, concluyendo que el enriquecimiento de la combustión de gas natural con hidrógeno en hornos de baldosas cerámicas tiene un gran potencial de ahorro de energía, y aumenta su eficiencia energética.

A la vista del análisis de la bibliografía consultada sobre el estudio energético del proceso de cocción de composiciones cerámicas se ha encontrado algunas lagunas que merecen un estudio más detallado. Concretamente:

- Las transformaciones físico-químicas que ocurren en las composiciones cerámicas durante la etapa de cocción se han estudiado profusamente en la bibliografía, puesto que determinan las propiedades del producto final obtenido. A pesar de ello, los estudios centrados en los aspectos energéticos de dichas transformaciones son menos frecuentes, y la información es ciertamente escasa y dispersa.
- Para determinar el rendimiento energético de la operación de cocción a nivel industrial se considera esencial conocer el calor de reacción, para lo que existen diferentes metodologías de laboratorio basadas en el uso de equipos de calorimetría diferencial. No obstante, se considera de gran interés establecer una metodología aplicable a cerámicas tradicionales que pueda ser utilizada a nivel industrial con la información normalmente disponible (análisis químicos y mineralógicos de las composiciones cerámicas).
- Los análisis energéticos de hornos de cocción de baldosas cerámicas disponibles o publicados están basados en el primer principio de la termodinámica, y no tienen en cuenta la calidad ni degradación de la energía durante su transformación.
- No se ha encontrado ninguna publicación en la bibliografía en el que se realiza un análisis de la entropía generada en hornos de baldosas cerámicas.
- El uso de los balances de exergía aplicados al proceso de fabricación de baldosas cerámicas es muy limitado, y no existe una metodología clara para el análisis e interpretación de los resultados obtenidos.
- En todos los análisis exergéticos a procesos cerámicos, y en particular al proceso de cocción de materiales cerámicos, que se han encontrado en la bibliografía no se incluye la exergía química de las corrientes materiales, excepto la exergía química del combustible, y en especial, no incluyen las variaciones de entropía y exergía asociadas a las transformaciones físico-químicas del material procesado.

Las simplificaciones en los balances exergéticos, junto con un pobre análisis de las pérdidas de calor a través de las paredes del horno, que tienen una innegable importancia cuantitativa en el balance del horno, merman notablemente, a nuestro juicio, la discusión de resultados en la mayor parte de trabajos consultados, que adolecen de falta de profundidad en el análisis de las variaciones de energía, entropía y exergía asociadas a las transformaciones físico-químicas del material cerámico durante su cocción.

2.2 **Objetivo y alcance**

2.2.1 **Objetivos**

A la vista del análisis de la bibliografía consultada y de las deficiencias encontradas, se ha planteado este estudio que se centra en dos **objetivos principales**:

- Analizar con detalle los aspectos energéticos de la cocción de productos cerámicos, y en particular de las transformaciones físico-químicas que sufre el material procesado.
- Realizar un estudio termoquímico de la cocción de baldosas cerámicas en hornos industriales de combustión.

Para llevar a cabo este estudio, se han planteado los siguientes **objetivos concretos**:

- Definir metodologías para el cálculo de la energía necesaria para desarrollar las transformaciones físico-químicas de la composición de materias primas durante la etapa de cocción.
- Analizar los calores de transformación obtenidos para composiciones de cerámica tradicional.
- Desarrollar una metodología para el análisis energético, entrópico y exergético de hornos industriales de fabricación de baldosas cerámicas.
- Realizar un análisis energético, entrópico y exergético en un horno de fabricación de baldosas cerámicas y estudiar sus irreversibilidades, aplicando la metodología desarrollada.
- Evaluar la eficiencia energética y exergética de un horno de baldosas cerámicas.
- Analizar las opciones para mejorar la eficiencia energética y exergética del horno.

2.2.2 **Alcance**

En cuanto al **alcance** del trabajo:

- Las composiciones cerámicas estudiadas cubren una amplia variedad de productos cerámicos que se cuecen a temperaturas máximas de entre 850 °C a 1200 °C. En el presente estudio, se ha determinado el calor de reacción en siete productos cerámicos tradicionales: baldosas de gres rojo esmaltado, baldosas de gres porcelánico, azulejo poroso rojo y azulejo poroso blanco, ladrillo blanco, teja blanca y porcelana de mesa.
- Se desarrolla la metodología para realizar balances energéticos, entrópicos y exergéticos en hornos continuos industriales de rodillos utilizando gas natural como combustible. El estudio del horno se ha realizado produciendo baldosas de gres porcelánico.
- El consumo de energía eléctrica en el horno no se incluye en el estudio.

2.3 Estructura de la tesis

La memoria de la tesis se presenta con la siguiente estructura:

- El primer capítulo presenta una amplia introducción sobre el proceso de fabricación de productos cerámicos, las materias primas utilizadas, la importancia de la etapa de cocción. Gran parte de este capítulo se centra en las baldosas cerámicas, donde se indica también el consumo y emisiones de CO₂ asociadas al proceso, así como el marco legal normativo de estas a nivel europeo, nacional y autonómico. Por otra parte se explican los fundamentos teóricos en que se basan los análisis energéticos, entrópicos y exergéticos que se llevan a cabo en la tesis.
- El segundo capítulo muestra la revisión realizada sobre la entalpía de reacción en la cocción de composiciones cerámicas tradicionales así como la aplicación de análisis energéticos y exergéticos en hornos de baldosas cerámicas. También se recogen los objetivos de la investigación, el alcance y, finalmente, la estructura del presente documento.
- En el tercer capítulo se indican los materiales, equipos y técnicas de análisis utilizados. También se indica la metodología específica utilizada para llevar a cabo los balances de materia, energía, entropía y exergía en un horno de baldosas cerámicas.
- En el cuarto capítulo se presenta un extenso resumen de los resultados alcanzados, dichos resultados se han dividido en seis bloques diferenciados que se corresponden con cada uno de los análisis realizados y que describen el presente trabajo de investigación.
- En el quinto y sexto capítulo se muestran las conclusiones de los resultados obtenidos en la tesis, así como las futuras líneas de investigación, respectivamente.
- En el séptimo capítulo se ha incluido un listado de los artículos publicados en diferentes revistas de carácter científico y las participaciones en congresos que recogen la investigación desarrollada durante la presente tesis doctoral.
- Finalmente, en el octavo capítulo, se recoge la bibliografía utilizada en el desarrollo de la presente tesis doctoral.
- Se ha creído conveniente añadir tres capítulos adicionales con el fin de simplificar la lectura de la memoria de la tesis, dedicados a glosario de términos, nomenclatura y a anexos, respectivamente.

3 MATERIALES Y METODOLOGÍA

3 Materiales y metodología

3.1 Materiales y metodologías en el estudio de las transformaciones físico químicas de las composiciones

3.1.1 Características de los productos finales

El trabajo se ha desarrollado para siete composiciones cerámicas tradicionales: cuatro de baldosas cerámicas (gres rojo, gres porcelánico, azulejo rojo y azulejo blanco), dos de cerámica estructural (ladrillo blanco y teja blanca) y una composición de vajilla de porcelana. Las baldosas cerámicas y la composición de vajilla fueron preparadas industrialmente por molienda vía húmeda y secado de las suspensiones por atomización. Mientras que las composiciones de ladrillo blanco y teja blanca fueron preparadas por molienda vía seca. En la tabla 3.1 se resumen los principales detalles de proceso, así como algunas propiedades del producto final obtenido con cada una de estas composiciones.

Tabla 3.1. Principales detalles de proceso y del producto final obtenido con las composiciones de materias primas estudiadas.

Referencia	Producto final	Detalles de proceso		
		Conformado	Cocción	
			Temperatura máxima (°C)	Ciclo total (h)
GR	Baldosa de gres rojo	Prensado semiseco	1143	0,46
GP	Baldosa de gres porcelánico	Prensado semiseco	1190	0,57
AR	Azulejo rojo	Prensado semiseco	1126	0,40
AB	Azulejo blanco	Prensado semiseco	1140	0,51
LB	Ladrillo blanco	Extrusión	850	24
TJ	Teja blanca	Prensado en plástico	1019	18
VP	Vajilla de porcelana	Colado	1000	22

3.1.2 Análisis mineralógico y químico de las composiciones cerámicas tradicionales estudiadas

El análisis mineralógico así como el contenido en materia orgánica de las siete composiciones ensayadas antes de su cocción, se detallan en la tabla 3.2.

Tabla 3.2. Resultados del análisis mineralógico y contenido en materia orgánica de los componentes principales de las siete composiciones ensayadas (% en peso).

	Componentes	Composición						
		GR	GP	AR	AB	LB	TJ	VP
Minerales arcillosos	Caolinita	15±2	19±2	13±2	18±2	6±2	4±2	50±2
	Illita/Mica muscovita	19±2	8±2	21±2	13±2	23±2	13±2	10±2
	Clorita	4±1	--	5±1	--	3±1	--	--
	Paragonita	--	--	--	--	6±1	--	--
Carbonatos	Calcita	2±1	--	11±1	11±1	10±1	21±1	--
	Dolomita	1,0±0,5	--	1,0±0,5	--	12±1	3±1	--
Feldespatos	Feldespato potásico	12±1	6±1	8,0±0,5	7±1	3±1	6±1	4±1
	Albita	--	36±1	1±0,5	--	--	4±1	6±1
Óxidos	Cuarzo	44±3	31±3	37±3	51±3	22±3	29±3	30±3
	Hematita	3,0±0,5	--	3,0±0,5	--	1,0±0,5	--	--
Fase amorfa	-	--	--	--	--	13,3±4,0	20±4	--
Materia orgánica (*)	Biomasa (hueso de aceituna)	--	--	--	--	0,70±0,05	--	--
	Alcohol de polivinilo (PVA)	--	--	--	--	--	--	0,61±0,05
	Polietilen glicol (PEG)	--	--	--	--	--	--	0,20±0,05
	Total	100	100	100	100	100	100	100,81

(*) Datos facilitados por los fabricantes

El comportamiento en cocción de los productos cerámicos depende de su composición, formulada para obtener las propiedades finales deseadas (porosidad, resistencia mecánica, etc.) (Venturelli et al., 2007). Las composiciones de baldosas cerámicas se cocieron en hornos industriales continuos de rodillos, las otras composiciones en hornos industriales tipo túnel. Las composiciones GR y GP usadas para producir baldosas de gres rojo y gres porcelánico, respectivamente, así como la composición de vajilla de porcelana (VP), forman fase líquida alrededor de los 900 °C, lo que conduce a una reducción progresiva de la porosidad del soporte con el aumento de temperatura (Orts et al., 1993). Por otra parte, las composiciones de AR, AB, LB y TJ muestran una porosidad bastante elevada y estable en el intervalo de temperaturas analizado, debido a la cristalización de silicatos de calcio y aluminosilicatos (gelenita, anortita y wollastonita) a partir de la reacción del CaO obtenido a partir de la descomposición de calcita y dolomita con Al₂O₃ y SiO₂ provenientes de la deshidroxilación de los minerales

arcillosos (Cultrone et al., 2001; González-García et al., 1990; Peters et al., 1978; Riccardi et al., 1999). El análisis mineralógico de las muestras cocidas se detalla en la tabla 3.3.

Tabla 3.3. Resultado del análisis mineralógico de los productos cocidos obtenidos a partir de las composiciones estudiadas (% en peso).

Componentes	Composición						
	GR	GP	AR	AB	LB	TJ	VP
Cuarzo	35±3	24±3	28±3	41±3	19±3	25±3	30±3
Hematita	3,0±0,5	--	2,0±0,5	--	1,0±0,5	--	--
Anortita	--	--	26±2	18±2	--	--	--
Wollastonita	--	--	--	3±1	--	5±1	--
Enstantita	--	--	1,0±0,5	--	--	--	--
Diópsido	--	--	4,0±0,5	--	4,0±0,5	4,0±0,5	--
Gelenita	--	--	--	1,0±0,5	--	6,0±0,5	--
Mullita	9±1	8±1	--	4±1	--	--	--
Feldespatopotásico	6,0±0,5	--	--	--	3,0±0,5	6,0±0,5	4,0±0,5
Albita	--	6,0±0,5	--	--	--	3,0±0,5	6,0±0,5
Illita/Mica muscovita	--	--	--	--	7,0±0,5	--	--
Akermanita	--	--	--	--	5,0±0,5	--	--
Periclasa	--	--	--	--	1,0±0,5	--	--
Fase amorfa	47±4	62±4	39±4	33±4	60±4	51±4	60±4
Total	100	100	100	100	100	100	100

El análisis químico de las siete composiciones ensayadas se detalla en la tabla 3.4. El contenido en azufre fue despreciable en todas las composiciones.

Tabla 3.4. Composición química y pérdida por calcinación (PPC) (%) de las siete composiciones ensayadas (% en peso).

Óxidos	Composición						
	GR	GP	AR	AB	LB	TJ	VP
SiO ₂	72,02	73,84	65,63	72,12	55,74	62,54	67,05
Al ₂ O ₃	16,91	19,59	17,21	16,46	19,99	11,44	29,84
Fe ₂ O ₃	3,79	<0,50	4,11	1,24	1,98	3,10	0,40
TiO ₂	--	--	--	0,71	--	--	0,12
CaO	1,50	0,40	7,10	7,15	12,62	17,56	0,18
MgO	1,30	---	1,63	0,23	4,62	0,96	0,15
K ₂ O	2,36	0,97	2,72	1,95	3,70	2,25	0,80
Na ₂ O	2,13	5,20	1,61	0,15	1,36	2,15	1,46
PPC	5,21	3,74	9,11	9,10	13,44	13,55	8,60
Total	100	100	100	100	100	100	100

3.1.3 Técnicas experimentales de laboratorio

3.1.3.1 Determinación de la entalpía de reacción por el equipo DSC

La entalpía de reacción de las composiciones cerámicas se ha determinado en el laboratorio, mediante un equipo de Calorimetría de Análisis Diferencial (DSC), modelo Netzch STA 449. Con este equipo es posible cuantificar el calor implicado en el proceso de cocción de un producto por unidad de masa, a lo largo de un ciclo térmico de cocción (Hatakeyama y Zhenhai, 2000) y permite medir a alta temperatura, llegando hasta 1350 °C, con un error entre el 5-10%. Además el equipo está asociado a un equipo de análisis termogravimétrico, que permite registrar la pérdida de masa en función de la temperatura. A continuación se describe el método utilizado para determinar el calor de reacción.

Una muestra de la composición a analizar y una muestra patrón se introducen en el horno, y se someten a un ciclo térmico controlado, cuya temperatura alcanza la temperatura máxima de cocción, que depende de cada composición. El patrón utilizado es un disco de zafiro de espesor y capacidad calorífica conocida, que no sufre ninguna transformación físico-química en el intervalo de temperaturas ensayado. La muestra a analizar necesita estar en forma de polvo fino, perfectamente homogénea y con un tamaño de partícula inferior a los 100 µm. Para obtener los polvos a ensayar, las muestras se secan en una estufa a 110 °C un mínimo de 2 horas y posteriormente, se someten a un proceso de molturación en un molino de anillos de carburo de wolframio. Los tratamientos térmicos se llevan a cabo en crisoles de platino y sus respectivas tapas, en una atmósfera dinámica de aire y gas protector argón.

En cada ensayo en el equipo de DSC, se eleva la temperatura desde temperatura ambiente hasta la temperatura máxima de cocción, usando este procedimiento de cuatro etapas:

- 1) Desde la temperatura ambiente hasta 40 °C ($v=3^{\circ}\text{C}/\text{minutos}$)
- 2) 10 minutos a 40 °C
- 3) desde 40 °C a la temperatura máxima de cocción de cada composición, detallada en la tabla 3.1 ($v=5^{\circ}\text{C}/\text{minutos}$)
- 4) isoterma a temperatura máxima (5 minutos).

En la figura 3.1 se muestra un esquema del equipo utilizado, así como del portamuestras donde se sitúan los crisoles a ensayar. La figura 3.2 es una fotografía del equipo de análisis térmico utilizado en el laboratorio.

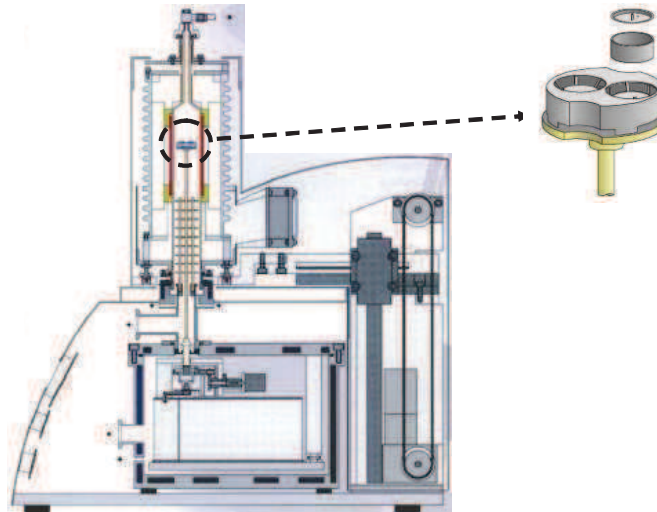


Figura 3.1. Esquema del equipo utilizado para determinar el calor de reacción, y del portamuestras.



Figura 3.2. Fotografía del equipo de análisis térmico utilizado para determinar el calor de reacción.

Durante el ciclo térmico, se determina la masa, la temperatura de la muestra y del patrón, y el calor que es necesario aportar a la muestra para mantenerla a la misma temperatura que el patrón.

A partir de esta información, y haciendo uso de un calibrado previo (que proporciona los coeficientes de transmisión de calor) se determina el flujo de calor hacia y desde la muestra al horno.

Del ensayo se obtiene la siguiente información:

- El calor específico de la muestra en función de la temperatura (J/kg K). Integrando esta curva en cada intervalo de temperatura, y multiplicando por la masa ensayada, se obtiene el calor de reacción en cada intervalo.
- El flujo de calor de la muestra en función de la temperatura (W/kg). Esta curva muestra el intercambio de calor de la muestra con el entorno, esto es, si las reacciones químicas que se producen son endotérmicas o exotérmicas.
- La pérdida de masa de la muestra en función de la temperatura (mg).

La interpretación conjunta de las tres curvas permite identificar las reacciones químicas que sufre la muestra durante el ciclo térmico al que es sometida, la pérdida de masa asociada a cada una de ellas, el calor cedido o absorbido, así como delimitar de manera aproximada cuándo empieza y termina cada reacción. La suma del calor de reacción de cada una de las reacciones químicas identificadas proporciona el valor global de la entalpía de reacción (ΔH_r).

3.1.3.2 Determinación de las fases mineralógicas por DRX

El análisis mineralógico de las composiciones estudiadas se ha determinado por difracción de rayos X (Brindley et al., 1984; Klein et al., 1985). Para determinar los componentes cristalinos en las composiciones cerámicas crudas y cocidas, los ensayos se realizan con muestras representativas del material procesado. El equipamiento utilizado es un difractómetro de rayos X BRUKER Theta-Theta modelo D8 Advance (con radiación con tubo de Cu ($\lambda = 1.54183\text{\AA}$ Ka), geometría Bragg-Brentano y detector en estado sólido modelo Bruker Vantec). Las condiciones experimentales de medida fueron 5 a 90° (2θ) con un tamaño de paso de 0,015 y 1,2 s/paso.

La técnica de difracción de rayos X consiste en hacer incidir un haz de rayos X, de longitud de onda conocida, sobre una muestra en polvo. El haz de rayos se difracta y se refleja con ángulos característicos de los planos de los cristales, obteniéndose el correspondiente difractograma, a partir del cual se identifican las especies mineralógicas presentes utilizando las fichas JCPDS para fases cristalinas puras. La cuantificación de estructuras cristalinas se realizó mediante el método de Rietveld (Zevin et al., 1995) utilizando el software TOPAS versión 4.2 (Bruker). Las fases cristalinas de las muestras en polvo se han identificado a partir de las posiciones e intensidades de los picos difractados utilizando los archivos de base de datos de difracción en polvo de ICDD (<http://www.icdd.com/>, 2014). Las estructuras resueltas utilizadas en el estudio para llevar a cabo la cuantificación se han obtenido de la base de datos ICDD PDF 4 de estructuras inorgánicas.

La fase amorfa se determina añadiendo, a las muestras en polvo, una concentración de masa conocida de fluorita como patrón interno. La diferencia entre el porcentaje en peso de la adición de fluorita y la cantidad determinada por el método de Rietveld permitió la estimación de la fase amorfa.

Preparación de muestras

Para determinar las fases mineralógicas presentes en las composiciones cerámicas cocidas, para cada una de ellas se prepara por prensado uniaxial en una prensa de laboratorio, una probeta sin cocer, de unos 40 mm de diámetro y 6 mm de espesor. La densidad aparente en seco promedio de estas piezas fue de $2,000 \pm 0,005 \text{ g / cm}^3$. Posteriormente, cada probeta se cuece en un horno de laboratorio, hasta la temperatura máxima de cocción de cada composición (tabla 3.1), a una velocidad de calentamiento de 5 °C por minuto.

Para el análisis de difracción de rayos X en las composiciones sin cocer, se secan en una estufa, entre 10 y 30 g, durante al menos 2 horas. Para las muestras cocidas, se pesa la misma cantidad. Cada composición, cocida y sin cocer se molidura en un molino de anillos de carburo de tungsteno hasta un tamaño de partícula inferior a 100 μm .

3.1.3.3 Análisis químico de las muestras sólidas por FRX

La composición química de las composiciones cerámicas se determina mediante la técnica de espectrometría de fluorescencia de rayos X, usando un espectrómetro de Fluorescencia de Rayos X, por dispersión de longitudes de onda, modelo AXIOS de la firma PANALYTICAL, con tubo de rodio y 4 kW de potencia. Se utilizan materiales de referencia para garantizar la trazabilidad de las medidas.

Las muestras se prepararon como perlas fundidas y pastillas prensadas.

Para la preparación de perlas fundidas, cada una de las muestras se añade a una mezcla 50:50 de LiBO_2 / $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ como fundente en un crisol de Pt/Au. Se añadió una solución de Lil como agente antiadherente, para reducir la adherencia de la perla en el crisol.

Posteriormente se lleva a cabo la fusión de cada mezcla usando una perladora automática de la marca PHILIPS modelo Perl'X3, a una temperatura máxima de 1100 °C. Las pastillas prensadas se preparan mediante una solución de metacrilato de n-butilo en acetona como aglutinante y se conformaron en una prensa hidráulica modelo CASMON.

3.1.4 Determinación de la entalpía de reacción mediante el método analítico

Los pasos a seguir para calcular el calor de reacción mediante este método son los siguientes:

1. Determinar y cuantificar las fases mineralógicas presentes en la composición cerámica inicial y en la pieza final cocida.
2. Identificar las reacciones más significativas, desde el punto de vista energético, que tendrán lugar al tratar la composición térmicamente.

3. Calcular la entalpía de reacción de cada una de las transformaciones planteadas a partir de los valores de entalpía de formación de sus productos y reactivos.
4. Calcular, a partir de las fracciones en peso de cada constituyente presente en la composición, la energía con la que contribuye cada reacción. La suma de todas las contribuciones nos dará el calor de reacción total de la composición.

Una vez determinadas y cuantificadas las fases mineralógicas presentes en las composiciones crudas y cocidas, se deben plantear las posibles reacciones que tendrán lugar al tratar la composición térmicamente. En este trabajo, según la bibliografía consultada y la identificación de las fases presentes tras llevar a cabo los análisis, las reacciones más significativas desde el punto de vista energético se indican en la tabla 4.1 del apartado 4.1 de resultados.

En este método también tiene en cuenta las cristalizaciones de las fases cálcicas (proceso exotérmico), y la formación de fase vítrea en el proceso de sinterización (proceso endotérmico). Estos procesos son complejos y dependen, además de la composición, de la temperatura máxima y del tiempo de permanencia a máxima temperatura. Debido a su complejidad y su relativo bajo valor energético en el proceso global, el cálculo de la contribución energética de la fusión de la fase vítrea se ha reducido al cálculo energético de la fusión de los fundentes, sin tener en cuenta los demás componentes de la composición cerámica que formarán la fase vítrea.

Algunas de las composiciones cerámicas estudiadas pueden presentar materia orgánica en su composición, por lo que para el cálculo de la entalpía de reacción también se debe tener en cuenta la combustión de esta materia orgánica durante el tratamiento térmico de las composiciones.

Una vez obtenidos los valores de las entalpías de reacción, que se definirán según su componente clave, la entalpía de reacción total de la composición cerámica, será la suma de la contribución de cada una de las reacciones, teniendo en cuenta la cantidad del componente clave.

Por tanto, la entalpía de reacción total de la composición cerámica se calculará mediante la ecuación:

$$\Delta H_r = \sum x_j \Delta h_j \quad (57)$$

donde x_j es la fracción másica de cada uno de los componente clave j y Δh_j la entalpía de reacción de cada transformación individual (kJ/kg j).

En el apartado 11.2 del anexo se muestra el procedimiento de cálculo de la entalpía de reacción para cada una de las reacciones planteadas en la tesis. Un resumen de la contribución energética de cada una de las transformaciones se muestra en el apartado de resultados 4.1 (tabla 4.1 y tabla 4.2).

3.2 Materiales, equipos y metodologías en el estudio energético y exergético del horno

3.2.1 Horno industrial estudiado

El horno estudiado es un horno monoestrato de rodillos, de 112,71 metros de longitud, constituido por 51 unidades constructivas (denominadas comúnmente módulos) de 2,21 metros cada una. El plano formado por los rodillos, sobre los que circulan las piezas, divide el horno en dos cámaras, superior e inferior, donde se pueden establecer diferentes temperaturas de cocción. Durante la realización de este trabajo, el producto fabricado eran baldosas cerámicas de gres porcelánico.

El aporte de calor se realiza mediante la combustión de gas natural en quemadores, en los que el aire y el gas se introducen por orificios diferentes. Los productos de la combustión se lanzan a gran velocidad (superior a 100 m/s) a través de la tobera del quemador hacia el horno, lo que facilita la transmisión de calor por convección hacia el producto (Agrafiotis et al., 2001).

Los quemadores se encuentran agrupados en anillos; un anillo está constituido por un grupo de quemadores cuya regulación y control depende de la temperatura registrada por uno de los termopares de control del horno. Así, el ciclo térmico de cocción está controlado por una serie de termopares, que regulan el aporte energético de los diferentes anillos de quemadores del horno.

El número total de quemadores en el horno estudiado es de 168, agrupados en 22 anillos, 20 constituidos por 8 quemadores, y 2 anillos de 4 quemadores cada uno.

El comburente utilizado en los quemadores es aire ambiente. El aporte de aire comburente a los anillos del horno se realiza a través de una conducción, cuya presión se mantiene constante gracias a la regulación ejercida por un variador de frecuencia instalado en el ventilador de impulsión. El caudal de aire de combustión puede regularse manualmente en todos los quemadores mediante el accionamiento de una válvula situada en el conducto de suministro de aire a cada quemador. Sin embargo, lo más habitual es trabajar con una presión de aire prácticamente constante en todos los quemadores del horno.

Los humos generados por la combustión del gas natural en los quemadores son extraídos del horno a través de la chimenea de humos situada en la entrada del mismo. En la zona de máxima temperatura existe un transductor de presión que permite conocer en todo momento la presión estática en esa zona del horno. El ventilador encargado de la extracción de humos está dotado de un variador de frecuencia y de un sistema de control que regula automáticamente la velocidad de giro del ventilador para mantener la presión estática en la zona de máxima temperatura en un valor de consigna determinado.

En la chimenea de humos existe una entrada de aire ambiente, para reducir la temperatura de los gases y proteger el ventilador. Además, en los primeros módulos del horno también hay entradas de aire para reducir la temperatura de los gases, y favorecer así que el calentamiento de las piezas se produzca de manera gradual para facilitar la evaporación del agua que contienen. Si

esta evaporación se realiza de manera brusca, existe el riesgo de que exploten las piezas.

La zona de cocción se encuentra separada de la zona de enfriamiento mediante una separación denominada en el argot industrial "cortafuegos". Un cortafuego es una barrera física instalada de manera integrada en los módulos del horno, que secciona el canal de cocción hasta el límite del plano de rodillos, tanto por encima como por debajo. En el canal inferior del horno, se trata de un muro realizado con ladrillos refractarios, mientras que en el canal superior está formado por placas rígidas de fibra aislante.

La función de estos elementos es doble, por una parte, evitar el paso de gases de unas zonas a otras (caso de los cortafuegos situados al final de la zona de cocción y principio de la de enfriamiento) y por otra, reducir las diferencias transversales de temperatura en una determinada zona, al aumentar la presión estática de los gases en la misma.

El enfriamiento de las piezas en el horno se realiza en tres etapas; dos de ellas (la primera y la última) mediante la inyección directa de aire ambiente en el interior del horno, y una etapa intermedia, entre 600 °C y 500 °C de forma indirecta haciendo circular aire ambiente a través de unos tubos metálicos situados en el interior del horno. Esto es debido a que alrededor de 573 °C, se produce la transformación alotrópica del cuarzo, transformación que conlleva un cambio de volumen en las piezas. Para evitar la rotura de piezas el enfriamiento de las mismas en este intervalo de temperaturas debe realizarse de una forma mucho más suave. Los gases de enfriamiento salen del horno a través de la chimenea de enfriamiento. En la Figura 3.3 puede verse un esquema del horno estudiado.

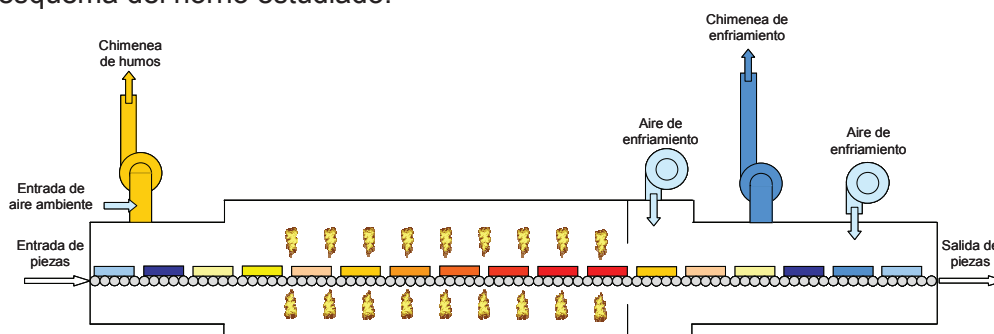


Figura 3.3. Esquema del horno monoestrato de rodillos estudiado.

Para llevar a cabo los balances de masa, energía, entropía y exergía en el horno continuo de rodillos industrial, éste se considera, termodinámicamente, como un volumen de control (sistema abierto) y durante la realización de las medidas experimentales, se ha considerado que:

- El horno opera en régimen estacionario.
- Los cambios en la energía cinética y potencial en los flujos de entrada y salida se consideran despreciables. Además, la energía eléctrica no se tiene en cuenta en el balance porque, comparada con el consumo de energía térmica, es muy reducida (Monfort et al., 2010).
- El aire, gas natural y los gases de combustión se comportan como gases ideales.
- En el interior del horno no suele realizarse trabajo, o cuando se realiza (movimiento del material mediante rodillos o vagonetas) su magnitud es tan reducida que puede considerarse despreciable.

Para realizar el balance de una propiedad en una instalación industrial, en este caso un horno, es necesario, en primer lugar, definir el entorno en el que se va a realizar dicho balance. A continuación se deben identificar todos los flujos que entran o salen del entorno señalado. Finalmente se realiza la determinación experimental de las variables a partir de las cuales se calcula la cantidad de la propiedad deseada en cada una de las corrientes.

En esta tesis, para llevar a cabo un análisis más detallado del horno, se ha considerado, ya que el diseño de un horno lo permite, dividirlo en 2 zonas que operan de manera independiente, según muestra la figura 3.4.

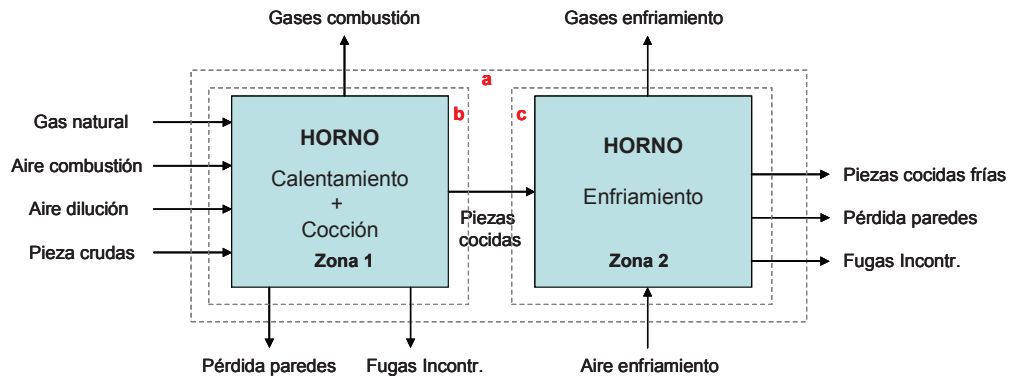


Figura 3.4. Esquema de las partes consideradas del horno estudiado.

Por tanto, según se observa en figura 3.4, las zonas corresponden a:

- **Zona 1:** Calentamiento+Cocción. En esta zona tiene lugar la combustión del gas natural y las transformaciones físico-químicas del material.
- **Zona 2:** Enfriamiento. Donde se lleva a cabo el enfriamiento del material, una vez cocido, desde la temperatura máxima de cocción, hasta temperatura ambiente. Esta zona se puede considerar como un intercambiador de calor aire-piezas calientes.

Para comprobar que es posible dividir de esta manera el horno, se han realizado unas medidas experimentales para comprobar que, aunque existe trasiego de gases entre la zona de enfriamiento (zona 2) y la zona de cocción (zona 1), ésta puede considerarse despreciable.

Por tanto, los balances de masa, energía, entropía y exergía se han estudiado para 2 casos:

- 2) **Caso 1:** Horno completo. Teniendo en cuenta el horno como un equipo que incluye el calentamiento, la cocción y el enfriamiento. El entorno estudiado en este caso es el señalado como *entorno a* en la figura 3.3.
- 3) **Caso 2:** Horno dividido en 2 zonas.

Zona 1: Calentamiento+Cocción. (*Entorno b*).

Zona 2: Enfriamiento. (*Entorno c*).

3.2.2 Composición y propiedades del gas natural alimentado al horno

La composición del gas natural varía de unos países a otros según su origen, y puede presentar ligeras variaciones en el tiempo. La composición considerada durante el desarrollo de este trabajo es la mostrada en la tabla 3.5, que corresponde a la composición media del gas natural distribuido en la provincia de Castellón (Mallol et al., 2001).

Tabla 3.5. Composición media del gas natural distribuido en la provincia de Castellón.

Componente	Cantidad (% en volumen)
Metano	90
Etano	7,5
Propano	1,5
Butano	0,40
Nitrógeno	0,60
Azufre en el odorizante	6,6 mg/m _n ³

La composición del gas natural determina sus propiedades: densidad, poder calorífico, así como los parámetros característicos de la combustión. Todos estos valores se muestran en la tabla 3.6.

Tabla 3.6. Propiedades del gas natural.

Propiedad	Símbolo	Valor
Densidad a 25 °C (kg/m _n ³)	ρ_g	0,726
Peso molecular (kg/kmol)	M_g	17,76
Poder Calorífico Superior (kWh/m _n ³)	PCS	11,80
Poder Calorífico Inferior (kWh/m _n ³)	PCI	10,75
Calor específico (kJ/kgK)	c_{pg}	2,15
Volumen de aire seco mínimo (m _n ³ /m _n ³ gas natural)	V_{asm}	10,30
Volumen de humos secos mínimo (m _n ³ /m _n ³ gas natural)	V_{hsm}	9,26
Volumen de humos húmedos mínimo (m _n ³ /m _n ³ gas natural)	V_{hhm}	11,36
V_{hsm}/V_{asm}	α	0,89

3.2.3 Técnicas experimentales en la caracterización del horno

3.2.3.1 Determinación de la temperatura

Para cuantificar la energía de las corrientes que intervienen en horno es necesario determinar su temperatura. En las medidas experimentales que se llevaron a cabo en el horno, la determinación de la temperatura se llevó a cabo mediante un termopar tipo K (Cromel-Alumel). Este tipo de termopar abarca un rango de temperaturas de 0 a 1200 °C. Los termopares son dispositivos para medir temperatura, cuyo funcionamiento se basa en la diferencia de potencial que se genera cuando hay un gradiente de temperatura entre la unión soldada de dos metales y los extremos libres (figura 3.5). La diferencia de potencial es función de la diferencia de temperatura ($T - T_{\text{ambiente}}$). En la figura 3.6 se muestra una imagen de un termopar y un indicador, que es el dispositivo utilizado para tomar la lectura del valor de la temperatura medido por el termopar.

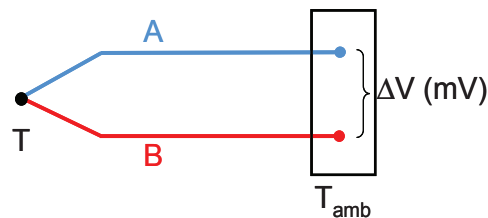


Figura 3.5. Esquema del principio de funcionamiento de un termopar.

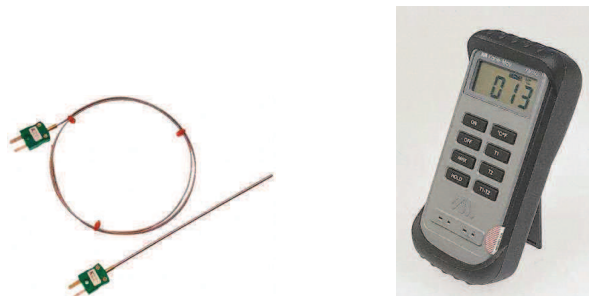


Figura 3.6. Imagen un termopar y un indicador de temperatura.

3.2.3.2 Determinación de la temperatura en paredes y bóveda mediante cámara termográfica

En todos los hornos se producen pérdidas de energía a través de paredes, conducciones, ventiladores, etc. En la realización del balance de energía se intentaron cuantificar estas pérdidas de energía a través de las paredes del horno. El horno se dividió en tantas superficies como módulos tiene, de manera que en cada módulo se determinó, en la pared y en la bóveda, la temperatura de la superficie y su emisividad. Estas mediciones se realizaron haciendo uso de la tecnología de infrarrojos, mediante la utilización de una cámara termográfica modelo Flir ThermaCAM E25, como el que se muestra en la figura 3.7.



Figura 3.7. Cámara termográfica modelo Flir ThermoCAM™ E25.

Estos dispositivos son capaces de medir la radiación infrarroja emitida por una superficie o volumen. Cualquier objeto que tenga una temperatura por encima del cero absoluto ($-273,15\text{ °C}$ ó 0 K) emite una radiación que para temperaturas inferiores a unos 5000 K tiene su máxima intensidad en la zona de infrarrojos. Para poder medir la temperatura por infrarrojos es necesario conocer la emisividad de la superficie.

Para determinar la emisividad de las superficies del horno se utilizó, junto con la cámara termográfica, cinta aislante negra. La emisividad de la cinta aislante negra es conocida y tiene un valor de $0,95$. En una superficie plana del horno, una de las paredes, se pegó un trozo de cinta aislante negra, se ajustó la emisividad de la cámara termográfica a un valor de $0,95$ y se mide la temperatura de la superficie donde se pegó la cinta. A continuación se midió la temperatura en un punto de la pared muy próximo a la cinta aislante utilizando una cámara termográfica y se ajustó la emisividad de la cámara hasta que las dos lecturas de temperatura coincidían. Este valor de emisividad se tomó como emisividad de la superficie objeto de estudio.

Una vez ajustada la emisividad en la cámara termográfica, se realizó una termografía de cada área en la que se dividió el horno, es decir, en cada una de las paredes laterales de los módulos del horno, así como en la bóveda de cada uno de ellos. A partir de cada imagen obtenida fue posible determinar a posteriori, mediante un software específico, la temperatura media de cada superficie analizada. El valor de temperatura obtenido de este modo corresponde a la media ponderada de los valores de temperatura registrados en la termografía.

3.2.3.3 Determinación del caudal en corrientes gaseosas

En el horno existen tres tipos de corrientes gaseosas: Las corrientes de aire, de los gases de combustión, y del gas natural.

Corrientes de aire y gases de combustión

El caudal de las corrientes de **aire** y de los **gases de combustión** que circulan a través de las conducciones del horno se determina siguiendo la norma UNE 77225:2000.

La velocidad media de las corrientes gaseosas se determina utilizando un tubo de Pitot, equipo que proporciona la velocidad puntual, v , en los puntos seleccionados de la sección transversal del conducto a medir. El caudal volumétrico, Q_v , se calcula multiplicando el área de la sección transversal por la velocidad media de la corriente de gas en dicha sección.

El procedimiento general seguido consiste en:

- determinar las dimensiones, D , del conducto en la localización donde se lleva a cabo la medida;
- determinar el número, n , y localización, x , de los puntos de medida en la sección transversal, necesarios para determinar adecuadamente el perfil de velocidad;
- medir la presión diferencial, Δp , entre las tomas del tubo de Pitot cuando éste está situado en esos puntos de medida;
- determinar la velocidad en cada punto de medida con las fórmulas dadas sobre la base de estas medidas de presión diferencial; y
- calcular el caudal volumétrico a partir del producto de la velocidad media y el área de la sección transversal.

Las medidas de presión dinámica y temperatura se realizan en el máximo número de puntos situados sobre la línea de muestreo seleccionada. Su situación se determina según explica la norma citada anteriormente.

Las medidas en las conducciones del horno se realizan con un tubo de Pitot tipo S, donde el extremo marcado como positivo con un signo + en el tubo de Pitot, se debe situar en el sentido de circulación de los gases, tal y como se indica en la figura 3.8.

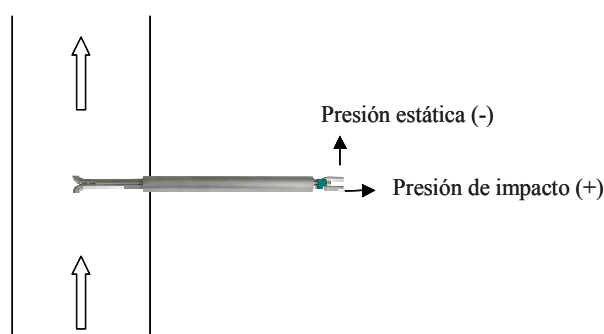


Figura 3.8. Colocación del tubo de Pitot tipo S.

Normalmente es necesario tapar con lana de vidrio el espacio existente entre el tubo de Pitot y el orificio de la pared, para evitar la entrada de aire exterior al conducto. A continuación, se conecta la goma de silicona correspondiente a la toma de presión estática en la posición negativa del manómetro, y el correspondiente a la toma de presión de impacto, en la posición positiva. Seguidamente se sitúa el tubo de Pitot en los puntos de medida seleccionados, leyendo en cada punto el valor de presión dinámica (ΔP_i) y la temperatura (T_{Cond}), anotándolos junto a la posición del punto de medidas. A continuación, se mide la presión estática de la chimenea, que es suficiente medirla en un solo punto. La forma de determinarla dependerá del tubo de Pitot utilizado. Como en este caso se utilizó un tubo de Pitot S, se desconectó del tubo una de las gomas que estaba conectada al manómetro para dejarla abierta a la atmósfera. Posteriormente se insertó el tubo de Pitot en la conducción posicionándolo en el punto central y alineándolo con la dirección del flujo de gas. Posteriormente se giró 90° . La presión indicada en el manómetro es la presión estática de la conducción.

Caudal de gas natural

Por otra parte, en los hornos continuos de combustión, la totalidad de la energía necesaria para realizar el proceso proviene de la combustión de **gas natural** en quemadores, por lo que es necesaria la determinación experimental de los siguientes parámetros:

- Tipo y composición del combustible.
- Temperatura del combustible.
- Presión manométrica en la conducción del combustible en el punto donde se encuentra el caudalímetro.
- Volumen de combustible utilizado en un periodo de tiempo determinado.

Es importante realizar la lectura del contador durante el mayor intervalo de tiempo posible, siempre que el equipo esté en estado estacionario y no se produzcan alteraciones en su funcionamiento. La lectura del contador se debe repetir varias veces para asegurar una correcta lectura y obtener un consumo representativo del equipo.

La unidad del caudal de combustible en el contador suele ser m^3 . Para cálculos posteriores es necesario conocer las condiciones de presión y temperatura del combustible y así calcular el caudal de combustible normalizado. Los caudalímetros suelen tener un termómetro y un manómetro incorporados. Cuando no se dispone de lectura de temperatura, se toma como temperatura del combustible la temperatura ambiente.

Normalmente, el valor del poder calorífico del combustible es proporcionado por el suministrador o por el cliente. En el caso de no disponer de este dato, el valor se puede obtener de la web del suministrador. Otra opción, que es la que se ha llevado a cabo en la tesis, es la obtención de poder calorífico, o entalpía de combustión, a partir de la composición del combustible.

3.2.3.4 Determinación de caudales máscos

Para determinar la entalpía de entrada y salida del material procesado es necesario determinar los siguientes parámetros:

- Caudal máscico de entrada y salida del material
- Humedad del material a la entrada y a la salida
- Temperatura del material a la entrada y a la salida

La determinación del caudal máscico del material procesado se realiza experimentalmente contando las piezas que entran al horno. Posteriormente se determina la masa, de un mínimo de tres piezas, a la entrada y a la salida del horno y, para cada caso, se realiza un promedio.

La humedad de las piezas a la entrada del horno se determina por diferencia de peso entre la pieza húmeda y secada en estufa a más de 105 °C hasta peso constante. La temperatura de entrada y salida de las piezas se puede determinar mediante un termopar tipo K de contacto.

3.2.4 Metodologías de cálculo de los balances

3.2.4.1 Balance de materia en un horno continuo de rodillos

El horno continuo monoestrato de rodillos caracterizado en este trabajo se considera, termodinámicamente, un sistema abierto. Para un sistema abierto bajo condiciones de estado estacionario, la ecuación del balance de materia se puede expresar de la siguiente manera:

$$\sum_e \dot{m}_{e,i} = \sum_s \dot{m}_{s,j} \quad (58)$$

donde \dot{m}_e y \dot{m}_s son los flujos másicos de entrada y salida del horno, respectivamente. Los subíndices i y j se refieren a los componentes de los productos de entrada y salida, respectivamente.

Como se ha comentado previamente, el balance de materia se realiza para dos casos, por una parte considerando en horno como un conjunto, y por otra, dividiéndolo en 2 zonas. En la figura 3.9 se muestran los entornos elegidos para el análisis en cada uno de los dos casos.

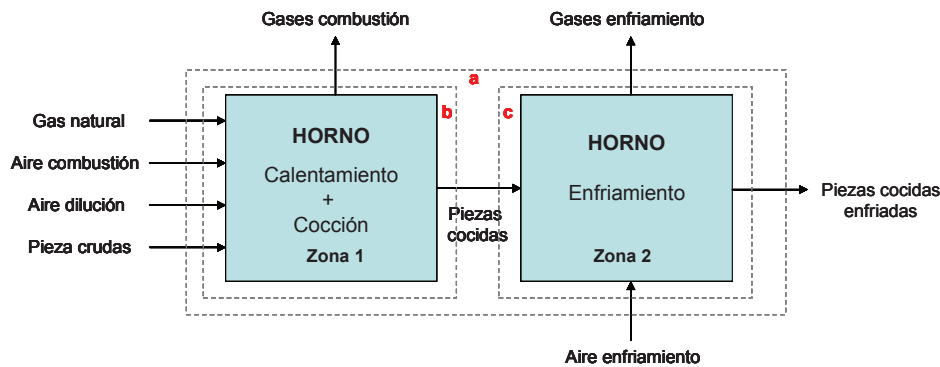


Figura 3.9. Corrientes que intervienen en el balance de materia, y entorno del balance.

Caso 1: Balance de materia al horno completo

En la figura 3.9 (entorno a) se presenta un esquema de los flujos de materia que entran y salen del horno. En el balance de masa del horno completo, se incluyen los flujos de entrada de gas natural (\dot{m}_g), aire de combustión (\dot{m}_{ac}), aire de enfriamiento (\dot{m}_{ae}), aire de dilución (\dot{m}_{ad}) y las piezas crudas (\dot{m}_{cr}), por otra parte, los flujos de salida son las piezas cocidas (\dot{m}_{cc}), los gases de enfriamiento (\dot{m}_{ge}), y los gases de combustión (\dot{m}_{gc}). Por tanto, el balance de materia al horno completo resulta:

$$\dot{m}_g + \dot{m}_{ac} + \dot{m}_{ae} + \dot{m}_{ad} + \dot{m}_{cr} = \dot{m}_{cc} + \dot{m}_{ge} + \dot{m}_{gc} \quad (59)$$

Caso 2: Balance de materia del horno dividido en 2 zonas

Por otra parte, en la figura 3.9 (entorno b y c) se muestra el horno separado en 2 zonas, y se indican los flujos de materia que entran y salen en cada una de ellas.

Zona 1:

En el balance de masa al entorno b (calentamiento+cocción), se incluyen los flujos de entrada de gas natural (\dot{m}_g), aire de combustión (\dot{m}_{ac}), aire de dilución (\dot{m}_{ad}) y las piezas crudas (\dot{m}_{cr}). Los flujos de salida son las piezas cocidas calientes (\dot{m}_{cc}) tras abandonar la zona de máxima temperatura del horno, y los gases de combustión (\dot{m}_{gc}). En este caso, el balance de materia del entorno b será:

$$\dot{m}_g + \dot{m}_{ac} + \dot{m}_{ad} + \dot{m}_{cr} = \dot{m}_{cc} + \dot{m}_{gc} \quad (60)$$

A la corriente de las piezas cocidas (\dot{m}_{cc}) se le aplican las pérdidas por calcinación que tienen lugar durante la cocción del material.

Zona 2:

El entorno c del horno (enfriamiento) incluye la entrada de las piezas calientes (\dot{m}_{cc}), y el aire de enfriamiento (\dot{m}_{ae}), por otra parte, los flujos de salida serán las piezas cocidas enfriadas (\dot{m}_{cc}), y los gases de enfriamiento (\dot{m}_{ge}). El balance de materia queda como sigue:

$$\dot{m}_{cc} + \dot{m}_{ae} = \dot{m}_{cc} + \dot{m}_{ge} \quad (61)$$

3.2.4.2 Balance de energía en un horno continuo de rodillos

El balance de energía en un horno de baldosas cerámicas, operando en régimen estacionario, puede expresarse mediante la ecuación (21), deducida en el apartado 1.4.3.2, que se reescribe para tenerla presente:

Energía aportada = Energía consumida y/o disipada

$$\sum_e \dot{m}_e \Delta h_{m,e} - \Delta \dot{H}_g^0 = \sum_s \dot{m}_s \Delta h_{m,s} + \Delta \dot{H}_r^0 - \dot{Q} \quad (21)$$

A continuación se describen las ecuaciones para realizar el balance de energía para dos los dos casos considerados, donde en la figura 3.10 se muestran los entornos elegidos para cada uno de ellos, así como las corrientes que intervienen en el análisis.

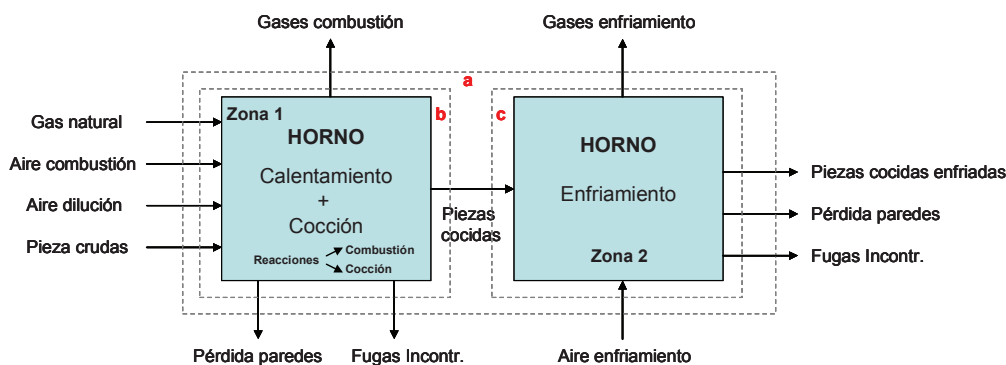


Figura 3.10. Corrientes que intervienen en el balance de energía en un horno de rodillos de cocción de baldosas, y entorno del balance.

Caso 1: Balance de energía en el horno completo

La ecuación (21), adecuándola a las corrientes del horno, y aplicándola al entorno a, queda del siguiente modo:

$$\begin{aligned} \text{Energía aportada} &= \text{Energía disipada} \\ \sum_e \dot{m}_e \Delta h_e - \Delta \dot{H}_g^0 &= \sum_s \dot{m}_s \Delta h_s + \Delta \dot{H}_r^0 - \dot{Q}_p - \dot{Q}_f \end{aligned} \quad (62)$$

donde \dot{m}_e y \dot{m}_s son los flujos másicos de entrada y salida al horno, respectivamente. Los subíndices e y s se refieren a los componentes de los productos de entrada y salida, respectivamente.

El primer término de la ecuación (62) corresponde a los flujos materiales de entrada al horno, y está constituido por cinco corrientes, que son: el combustible, el comburente, el aire empleado en el enfriamiento de las baldosas, la entrada de piezas y el aire empleado en la dilución de los gases de combustión, antes de salir al exterior por la chimenea de humos. La ecuación (63) agrupa todos estos aportes energéticos.

$$\sum_e \dot{m}_e \Delta h_e = \dot{H}_g + \dot{H}_{ac} + \dot{H}_{ae} + \dot{H}_{cr} + \dot{H}_{ad} \quad (63)$$

Donde:

\dot{H}_g : Entalpía del combustible (kW)

\dot{H}_{ac} : Entalpía del comburente (kW)

\dot{H}_{ae} : Entalpía de entrada del aire de enfriamiento (kW)

\dot{H}_{cr} : Entalpía de las piezas crudas (kW)

\dot{H}_{ad} : Entalpía de entrada del aire ambiente de dilución (kW)

El segundo término de la ecuación (62) corresponde a la reacción exotérmica de combustión del gas natural ($\Delta \dot{H}_g^0$).

El primer término de la segunda parte de la ecuación (62), corresponde a las salidas de energía ligadas a flujos de materiales, que son las constituidas por los gases de combustión, los gases de enfriamiento y las piezas cocidas enfriadas. La ecuación (64) abarca todas estas corrientes.

$$\sum_s \dot{m}_s \Delta h_s = \dot{H}_{gc} + \dot{H}_{ge} + \dot{H}_{ccf} \quad (64)$$

Donde:

\dot{H}_{gc} : Entalpía de los gases de combustión (kW)

\dot{H}_{ge} : Entalpía de los gases de enfriamiento (kW)

\dot{H}_{ccf} : Entalpía de las piezas cocidas enfriadas (kW)

El término \dot{Q}_p en la ecuación (62) corresponde a las pérdidas de energía por convección y por radiación a través de las superficies calientes del horno. Por otra parte, el término \dot{Q}_f engloba las fugas incontroladas de energía, constituidas por las salidas de energía que no se pueden cuantificar de manera sencilla, como las pérdidas que se producen a través de la entrada y salida del horno, de orificios y fisuras, de la superficie de conducciones, ventiladores, quemadores, etc.

Durante el proceso de cocción suceden una serie de reacciones químicas que implican consumo de energía. Estas son el conjunto de transformaciones físico-químicas que ocurren en el material durante el ciclo térmico al que es sometido (globalmente es un proceso endotérmico). Es el término $\Delta\dot{H}_r^0$, en la ecuación (62) el que agrupa estas reacciones.

A partir de las ecuaciones (62) (63) y (64), el balance de energía en el horno completo queda del siguiente modo:

$$\dot{H}_g + \dot{H}_{ac} + \dot{H}_{ae} + \dot{H}_{cr} + \dot{H}_{ad} - \Delta\dot{H}_g^0 = \dot{H}_{gc} + \dot{H}_{ge} + \dot{H}_{ccf} - \dot{Q}_p - \dot{Q}_f + \Delta\dot{H}_r^0 \quad (65)$$

Caso 2: Balance de energía en el horno dividido en 2 zonas

Por otra parte, en la figura 3.10 (entorno b y c) se muestra el horno separado en 2 zonas, y se indican los flujos que entran y salen en cada una de ellas.

Zona 1:

En el balance de energía al entorno b (calentamiento+cocción), se incluyen las entradas de energía ligadas a los flujos materiales, que son el combustible, el comburente, la entrada de piezas y el aire empleado en la dilución de los gases de combustión. Las salidas corresponden a los gases de combustión, a las piezas cocidas, nada más finalizar la cocción (\dot{H}_{ccc}), las pérdidas por las paredes (\dot{Q}_{pb}), y las pérdidas incontroladas (\dot{Q}_{fb}), en el entorno b. La corriente de las piezas cocidas se considera que sale de la zona de cocción a la temperatura máxima programada en el ciclo. El término $\Delta\dot{H}_g^0$ corresponde a la reacción exotérmica de combustión del gas natural, y el término $\Delta\dot{H}_r^0$ a las transformaciones físico-químicas que ocurren en el material durante el ciclo térmico. La ecuación del balance de energía en la zona b queda:

$$\dot{H}_g + \dot{H}_{ac} + \dot{H}_{cr} + \dot{H}_{ad} - \Delta\dot{H}_g^0 = \dot{H}_{gc} + \dot{H}_{ccc} - \dot{Q}_{pb} - \dot{Q}_{fb} + \Delta\dot{H}_r^0 \quad (66)$$

Zona 2:

El entorno c del horno (enfriamiento) incluye la entrada de las piezas cocidas calientes (a la temperatura máxima de cocción programada) y el aire de enfriamiento. Por otra parte, se contempla la salida de los gases de enfriamiento, las piezas cocidas enfriadas (\dot{H}_{ccf}), las pérdidas por paredes (\dot{Q}_{pc}) y las fugas de energía incontroladas (\dot{Q}_{fc}) en el entorno c. La ecuación del balance de energía en la zona c resulta:

$$\dot{H}_{ccc} + \dot{H}_{ae} = \dot{H}_{ge} + \dot{H}_{ccf} - \dot{Q}_{pc} - \dot{Q}_{fc} \quad (67)$$

A continuación se indica cómo determinar cada uno de estos términos.

Aunque las variaciones de entalpía específicas pueden calcularse por integración a partir de las expresiones de los calores específicos, para un cierto número de gases comunes, los cálculos de cambios en la entalpía específica se pueden obtener con el manejo de las tablas de gas ideal, que dan h en función de la temperatura (Moran y Shapiro, 2004). En el caso del horno estudiado en la tesis, estos gases son el aire, CO₂, H₂O, O₂ y N₂. La entalpía para cada temperatura se puede obtener mediante la siguiente expresión:

$$h(T) = \int_{T_{ref}}^T c_p(T) dT + h(T_{ref}) \quad (68)$$

donde T_{ref} es una temperatura de referencia arbitraria y $h(T_{ref})$ un valor arbitrario de la entalpía a la temperatura de referencia. Las tablas se basan en la selección: $h = 0$ a $T_{ref} = 0$ K. Por tanto, la tabulación de la entalpía frente a la temperatura se desarrolla utilizando la integral.

$$h(T) = \int_0^T c_p(T) dT \quad (69)$$

Normalmente, las unidades de h vienen dadas en kJ/kg.

En ocasiones, si el rango de temperatura es reducido, se pueden considerar los calores específicos constantes, y la ecuación (68) se reduce a

$$h(T_2) - h(T_1) = c_p(T_2 - T_1) \quad (70)$$

En el presente trabajo, las entalpías de las corrientes gaseosas compuestas por aire, así como los gases de combustión, compuestos por CO_2 , H_2O , O_2 y N_2 , se han calculado mediante la ecuación (68). En el caso de la corriente de gas natural, y las corrientes sólidas, se ha utilizado la ecuación (70).

Por otra parte, se han introducido varios apartados que incluyen el cálculo del calor perdido por las paredes, las fugas incontroladas, así como la entalpía de las reacciones que tienen lugar en el proceso.

3.2.4.2.1 Determinación de la entalpía de las corrientes gaseosas del horno

- Corrientes de aire

Para determinar la entalpía de las **corrientes de aire**, se ha utilizado la siguiente expresión:

$$\dot{H}_i = \dot{m}_i [h_i(T_i) - h_0(T_0)] \quad (71)$$

Donde:

\dot{H}_i : Entalpía del aire (kW)

\dot{m}_i : Flujo másico de la corriente de aire (kg/s)

$h_i(T_i)$: Entalpía específica a la temperatura de la corriente (kJ/kg i)

$h_0(T_0)$: Entalpía específica de referencia (kJ/kg i), a 298 K

Los valores de entalpía específica para el aire se pueden obtener de las tablas de gas ideal, que dan h en función de la temperatura (Çengel y Boles, 2006).

• Corriente de gas natural

La entalpía aportada por la corriente de gas natural se ha calculado a partir del caudal consumido y de su temperatura, conocida la densidad y calor específico medio del gas natural. La expresión utilizada, que viene de la ecuación (70), es la siguiente:

$$\dot{H}_g = \dot{Q}_{vg} \cdot \rho_g \cdot c_g \cdot (T_g - T_0) \quad (72)$$

Donde:

\dot{H}_g : Entalpía del combustible (kW)

\dot{Q}_{vg} : Caudal volumétrico de gas natural (m_n^3/s)

ρ_g : Densidad del gas natural, (kg/m_n^3)

c_g : Calor específico medio del gas natural, entre T_g y T_0 (J/(kg K))

T_g : Temperatura del gas natural (K)

T_0 : Temperatura de referencia (298 K)

• Gases de combustión

La entalpía de los **gases de combustión** (\dot{H}_{gc}), se ha calculado de la siguiente manera:

$$\dot{H}_{gc} = \frac{\dot{m}_{gc}}{M_{gc}} \sum_i y_i [h_i(T_{gc}) - h_0(T_0)] \quad (73)$$

Donde:

\dot{H}_{gc} : Entalpía de los gases de combustión (kW)

\dot{m}_{gc} : Flujo másico de la corriente de los gases de combustión (kg/s)

M_{gc} : Peso molecular de la corriente de los gases de combustión (kg/kmol)

y_i : Fracción molar del componente i de los gases de combustión

h_0 y h_i Datos tabulados de la entalpía de los componentes de los gases de combustión (CO_2 , H_2O , O_2 y N_2) a la temperatura T_{gc} y T_0 , respectivamente (Çengel y Boles, 2006).

3.2.4.2.2 Determinación de la entalpía de las corrientes sólidas del horno

La entalpía de las piezas crudas a la entrada del horno (\dot{H}_{cr}) se calcula como la suma de la entalpía del sólido seco más la entalpía del agua contenida en las piezas. La expresión utilizada, que viene de la ecuación (70), es la siguiente:

$$\dot{H}_{cr} = \dot{m}_{cr} \cdot c_{cr} \cdot (T_{cr} - T_0) + \dot{m}_{cr} \cdot X_p \cdot c_{pw} \cdot (T_{cr} - T_0) \quad (74)$$

Donde:

\dot{m}_{cr} : Caudal másico de sólido crudo seco (kg sólido seco/s)

c_{cr} : Calor específico medio del sólido seco crudo entre T_{cr} y T_0 (kJ/(kg K))

X_p : Humedad de las piezas a la entrada del horno (kg agua/kg sólido seco)

T_{cr} : Temperatura de las piezas en la entrada del horno (K)

c_{pw} : Calor específico medio del agua entre T_{cr} y T_0 (kJ/(kg K)).

La entalpía de las piezas cocidas en la salida de la zona de máxima temperatura (\dot{H}_{ccc}) se determina:

$$\dot{H}_{ccc} = \dot{m}_{cc} \cdot c_{cc} \cdot (T_{ccc} - T_0) \quad (75)$$

Donde:

\dot{m}_{cc} : Caudal másico de las piezas cocidas (kg coc/s)

c_{cc} : Calor específico medio del sólido cocido entre T_{cc} y T_0 (kJ/(kg K))

T_{ccc} : Temperatura de las piezas cocidas tras abandonar la zona de máxima temperatura (K), se considera la temperatura máxima del ciclo de cocción.

La entalpía de las piezas cocidas en la salida del horno (\dot{H}_{ccf}) se determina utilizando la ecuación (76):

$$\dot{H}_{ccf} = \dot{m}_{cc} \cdot c_{cc} \cdot (T_{ccf} - T_0) \quad (76)$$

Donde:

\dot{m}_{cc} : Caudal másico de las piezas cocidas (kg coc/s)

c_{cc} : Calor específico medio del sólido cocido entre T_{cc} y T_0 (kJ/(kg K))

T_{ccf} : Temperatura de las piezas cocidas en la salida del horno (K)

3.2.4.2.3 Determinación de las pérdidas de energía por las paredes del horno

Las pérdidas de energía a través de las superficies calientes del horno representadas por los términos \dot{Q}_p , \dot{Q}_{pb} y \dot{Q}_{pc} , se producen por convección y por radiación. Estos flujos de energía se pueden cuantificar mediante la expresión (77).

$$\dot{Q}_p = c_c \cdot (T_p - T_0)^{1,25} \cdot A_{conv} + \varepsilon \cdot c_R \cdot \left[\left(\frac{T_p}{100} \right)^4 - \left(\frac{T_0}{100} \right)^4 \right] \cdot A_{rad} \quad (77)$$

Donde:

c_c : es el coeficiente de transmisión de calor por convección. Su valor depende de la orientación de la pared a través de la cual se produce la pérdida de calor:

Pared vertical, $c_c = 1,85 \text{ J}/(\text{m}^2\text{sK}^{1,25})$

Bóveda, $c_c = 2,50 \text{ J}/(\text{m}^2\text{sK}^{1,25})$

Solera, $c_c = 1,31 \text{ J}/(\text{m}^2\text{sK}^{1,25})$

T_p : Temperatura de la superficie (K)

T_0 : Temperatura ambiente (K)

A_{conv} : Área a través de la cual se pierde calor por convección (m^2).

ε : Emisividad de la superficie.

c_R : Coeficiente de transmisión de calor por radiación ($5,67 J/(m^2sK^4)$).

A_{rad} : Área a través de la cual se pierde calor por radiación (m^2).

En el cálculo de la pérdida de calor por las paredes, se ha tenido en cuenta el área correspondiente a cada una de las zonas en la que se ha dividido el horno. Para el cálculo de las pérdidas por las paredes en el caso 1, horno completo, se ha tenido en cuenta toda la superficie del horno. En el caso 2, donde se ha dividido el horno en zonas, se han calculado las pérdidas por las paredes en cada una de estas zonas, teniendo en cuenta su superficie y temperatura. Puesto que se trata de un calor perdido por el horno, \dot{Q}_p , \dot{Q}_{pb} y \dot{Q}_{pc} son negativos.

3.2.4.2.4 Determinación de las fugas de energía del horno

Las fugas de energía están constituidas por las salidas de energía que no se pueden cuantificar de manera sencilla. Son las pérdidas que se producen a través de la entrada y salida del horno, de orificios y fisuras, de la superficie de conducciones, ventiladores, quemadores, etc. Las fugas se determinan por diferencia entre las corrientes del balance que sí se pueden determinar, despejando la variable \dot{Q}_f de la ecuación (65), en el caso del balance en el horno completo. Y para el caso del horno dividido en 2 zonas, despejando las variables \dot{Q}_{fb} , y \dot{Q}_{fc} de las ecuaciones (66) y (67), respectivamente. Puesto que se trata de un calor perdido por el horno, \dot{Q}_f , \dot{Q}_{fb} y \dot{Q}_{fc} son negativos.

3.2.4.2.5 Entalpía involucrada en las reacciones

Entalpía de combustión

La energía aportada por la combustión del gas natural ($\Delta\dot{H}_g^0$) se ha calculado a partir del consumo de combustible, y de la entalpía de combustión (h_g). La ecuación utilizada es la siguiente:

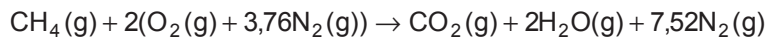
$$\Delta\dot{H}_g^0 = \dot{Q}_{vg}\rho_g h_g \quad (78)$$

Donde \dot{Q}_{vg} es el caudal volumétrico del gas natural (m_n^3/s) medido experimentalmente, ρ_g es la densidad del gas natural (kg/m_n^3), y la entalpía de combustión h_g es la diferencia entre la entalpía de los productos y reactivos para una combustión completa a una temperatura y presión dadas. Es decir

$$h_g = \sum_P \nu_s h_s - \sum_R \nu_e h_e \quad (79)$$

donde los ν son los coeficientes estequiométricos de los componentes que intervienen en la reacción.

Por ejemplo, para la reacción de combustión del metano, a 25 °C y 1 atm, con aire estequiométrico:



Asignando a los coeficientes los valores que toman en la ecuación de la combustión y evaluando las entalpías específicas en términos de sus entalpías de formación específicas, la ecuación (79) tomaría la siguiente forma:

$$\begin{aligned} h_{\text{CH}_4} &= h_{\text{CO}_2} + 2h_{\text{H}_2\text{O}} + 7,56h_{\text{N}_2} - h_{\text{CH}_4} - 2h_{\text{O}_2} - 7,56h_{\text{N}_2} \\ &= (h_f^0 + \Delta h)_{\text{CO}_2} + 2(h_f^0 + \Delta h)_{\text{H}_2\text{O}} - (h_f^0 + \Delta h)_{\text{CH}_4} - 2(h_f^0 + \Delta h)_{\text{O}_2} \end{aligned} \quad (80)$$

Para el nitrógeno, los términos de entalpía en reactivos y productos se anulan. También, la entalpía de formación del oxígeno es cero, por definición. Reagrupando términos, la expresión de la entalpía de combustión resulta

$$\begin{aligned} h_{\text{CH}_4} &= (h_f^0)_{\text{CO}_2(\text{g})} + 2(h_f^0)_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})} - (h_f^0)_{\text{CH}_4(\text{g})} + \\ &\quad \left[(\Delta h)_{\text{CO}_2(\text{g})} + 2(\Delta h)_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})} - (\Delta h)_{\text{CH}_4(\text{g})} - 2(\Delta h)_{\text{O}_2(\text{g})} \right] \\ &= h_c^0 + \left[(\Delta h)_{\text{CO}_2(\text{g})} + 2(\Delta h)_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})} - (\Delta h)_{\text{CH}_4(\text{g})} - 2(\Delta h)_{\text{O}_2(\text{g})} \right] \end{aligned} \quad (81)$$

El **poder calorífico** del gas natural será un número positivo igual a la magnitud de su entalpía de combustión. En este caso, h_g en la ecuación (79) corresponderá al **poder calorífico inferior (PCI)**, que se obtiene cuando toda el agua formada en la combustión se considera en fase gas.

Entalpía de las reacciones químicas

La entalpía de reacción (ΔH_r^0) puede determinarse por cualquiera de los dos métodos expuestos en este trabajo según la metodología descrita en el apartado 3.1.3.1, mediante la determinación por DSC, o la metodología descrita en el apartado 3.1.4, que es el método analítico desarrollado en la tesis.

En el balance de energía realizado en el horno, se ha aplicado el método analítico, donde la entalpía de reacción se ha determinado teniendo en cuenta los componentes presentes en la composición cruda y cocida. La entalpía de reacción total de la composición cerámica se ha calculado mediante la ecuación:

$$\Delta H_r^0 = \dot{m}_{\text{cr}} \Delta H_r \quad (82)$$

donde \dot{m}_{cr} es el flujo másico de la composición estudiada (kg/s) y ΔH_r la entalpía de reacción obtenida de la ecuación (57).

3.2.4.3 Balance de entropía en un horno continuo de rodillos

Para realizar el balance de entropía, se ha calculado la entropía generada en cada una de las corrientes identificadas en el proceso, dentro de los entornos definidos en la figura 3.11.

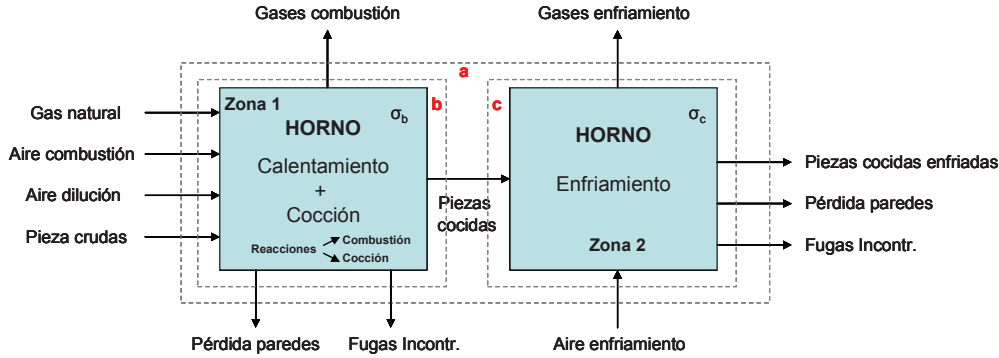


Figura 3.11. Corrientes que intervienen en el balance de entropía en un horno de rodillos de cocción de baldosas, y entorno del balance.

Al igual que en el balance de energía, en el balance de entropía se ha realizado con el horno operando en las consideraciones indicadas en el apartado 3.2.1. La entropía generada en el horno se ha calculado mediante la expresión (31), que se reproduce de nuevo:

$$\dot{\sigma}_{vc} = \sum_s \dot{m}_s s_s - \sum_j \frac{\dot{Q}_j}{T_j} - \sum_e \dot{m}_e s_e \quad (31)$$

El primer término de la ecuación (31) corresponde a la generación de entropía ($\dot{\sigma}_{vc}$), y mide las irreversibilidades que se generan en el interior del horno. En la segunda parte de la ecuación (31), los dos primeros términos corresponden a la entropía transferida con las corrientes de entrada y de salida, mientras que el término $\sum_j \dot{Q}_j/T_j$ corresponde a la entropía transferida por pérdidas de

calor a través de las superficies calientes del horno, o por fugas incontroladas de energía.

A continuación se describen las ecuaciones para realizar el balance de entropía para los dos casos considerados, el horno como un conjunto, y el horno dividido en 2 zonas. La figura 3.11 muestra los entornos considerados en cada uno de los dos casos, así como las corrientes que intervienen en el análisis.

Caso 1: Balance de entropía en el horno completo

Partiendo de la ecuación (31), y desglosando cada uno de sus términos para adecuarlos a las corrientes entrantes y salientes del entorno a.

El primer término, correspondiente a la entropía que acompaña a las corrientes de salida, se desglosa como sigue:

$$\sum_s \dot{m}_s s_s = \dot{S}_{gc} + \dot{S}_{ge} + \dot{S}_{ccf} + \Delta \dot{S}_r^0 \quad (83)$$

Donde:

\dot{S}_{gc} : Entropía de los gases de combustión (kW/K)

\dot{S}_{ge} : Entropía de los gases de enfriamiento (kW/K)

\dot{S}_{ccf} : Entropía de las piezas cocidas enfriadas (kW/K)

$\Delta\dot{S}_r^0$: Cambio de entropía en las transformaciones del material (kW/K)

El término que corresponde a las corrientes de entrada al horno comprende: el combustible, el comburente, el aire empleado en el enfriamiento de las baldosas, la entrada de piezas y el aire empleado en la dilución de los gases de combustión. La ecuación (84) agrupa todos estos aportes.

$$\sum_e \dot{m}_e s_e = \dot{S}_g + \dot{S}_{ac} + \dot{S}_{ae} + \dot{S}_{cr} + \dot{S}_{ad} \quad (84)$$

Donde:

\dot{S}_g : Entropía del combustible (kW/K)

\dot{S}_{ac} : Entropía del comburente (kW/K)

\dot{S}_{ae} : Entropía del aire de enfriamiento (kW/K)

\dot{S}_{cr} : Entropía de las piezas crudas (kW/K)

\dot{S}_{ad} : Entropía de entrada del aire ambiente de dilución (kW/K)

A partir de las ecuaciones (83) y (84), y teniendo en cuenta que el término $\sum_j \dot{Q}_j/T_j$ corresponde a la entropía transferida por pérdidas de calor a

través de las superficies calientes del horno, y por fugas incontroladas de energía, el balance de entropía en el horno queda del siguiente modo:

$$\dot{\sigma}_{vc} = \dot{S}_{gc} + \dot{S}_{ge} + \dot{S}_{ccf} + \Delta\dot{S}_r^0 - \sum \frac{\dot{Q}_p}{T_p} - \frac{\dot{Q}_f}{T_f} - (\dot{S}_g + \dot{S}_{ac} + \dot{S}_{ae} + \dot{S}_{cr} + \dot{S}_{ad}) \quad (85)$$

Caso 2: Balance de entropía en el horno dividido en 2 zonas

En la figura 3.11 (entorno b y c) se muestra el horno separado en 2 zonas y los flujos que entran y salen en cada una de ellas.

Zona 1:

El balance de entropía en el entorno b (calentamiento+cocción) incluye la entropía contenida en las entradas de los flujos materiales, que son el combustible, el comburente, la entrada de piezas y el aire empleado en la dilución de los gases de combustión. Las salidas corresponden a los gases de combustión, a las piezas cocidas una vez terminada la cocción (a una temperatura que corresponde a la temperatura máxima de cocción programada), las pérdidas por las paredes, y las pérdidas incontroladas.

$$\dot{\sigma}_b = \dot{S}_{gc} + \dot{S}_{ccc} + \Delta\dot{S}_r^0 - \sum \frac{\dot{Q}_{pb}}{T_{pb}} - \frac{\dot{Q}_{fb}}{T_{fb}} - (\dot{S}_g + \dot{S}_{ac} + \dot{S}_{cr} + \dot{S}_{ad}) \quad (86)$$

Zona 2:

El entorno c del horno (enfriamiento) incluye la entrada de las piezas cocidas calientes (a la temperatura máxima de cocción programada) y el aire de enfriamiento. Por otra parte, se contempla la salida de los gases de enfriamiento, las piezas cocidas frías, las pérdidas por paredes y las fugas de energía incontroladas. La entropía generada en la zona c resulta:

$$\dot{\sigma}_c = \dot{S}_{ccf} + \dot{S}_{ge} - \sum \frac{\dot{Q}_{pc}}{T_{pc}} - \frac{\dot{Q}_{fc}}{T_{fc}} - \dot{S}_{ccc} - \dot{S}_{ae} \quad (87)$$

A continuación se indica como determinar la entropía de cada uno de estos términos.

La entropía de cada una de las corrientes que intervienen en el proceso se ha calculado mediante las siguientes expresiones:

$$\dot{S}_i = \frac{\dot{m}_i}{M_i} \sum y_i s_i \quad (88)$$

$$s_i = s_i^0 + \bar{c}_{pi} \ln \frac{T_i}{T_0} - R \ln y_i \quad (89)$$

Donde s_i es la entropía molar del componente i. El superíndice 0 en s_i^0 indica la presión y temperatura del estado normal (aparecen tabulada como entropía absoluta), \bar{c}_{pi} es el calor molar, T_i es la temperatura del componente (K), T_0 es 298 K, R es la constante universal de los gases, y_i es la fracción molar del componente.

3.2.4.3.1 Determinación de la entropía de las corrientes gaseosas del horno

• Corrientes de aire

El aire se considera formado por una mezcla al 21% de oxígeno y 79 % de nitrógeno. Por tanto, su entropía se calcula:

$$\dot{S}_i = \frac{\dot{m}_i}{M_i} [y_{O_2} s_{O_2} + y_{N_2} s_{N_2}] \quad (90)$$

Donde \dot{S}_i es la entropía de la corriente de aire (kW/K), \dot{m}_i es el flujo másico de la corriente de aire (kg/s), M_i es la masa molecular del aire (kg/kmol), s_{O_2} y s_{N_2} son las entropías del oxígeno y nitrógeno a la temperatura T de la corriente (kJ/kmolK). La entropía del oxígeno y del nitrógeno se obtiene mediante las expresiones:

$$s_{O_2} = s_{O_2}^0 - R \ln y_{O_2} + \bar{c}_{pO_2} \ln \frac{T_{O_2}}{T_0} \quad (91)$$

$$s_{N_2} = s_{N_2}^0 - R \ln y_{N_2} + \bar{c}_{pN_2} \ln \frac{T_{N_2}}{T_0} \quad (92)$$

Donde $s_{O_2}^0$ y $s_{N_2}^0$ son las entropías estándar del oxígeno y nitrógeno a la temperatura de referencia (kJ/kmolK), y_{O_2} y y_{N_2} son las fracciones molares respectivas, y finalmente c_{pO_2} y c_{pN_2} son los calores molares. Los valores de entropía estándar a la temperatura de referencia se encuentran tabulados (Çengel y Boles, 2006).

- Corriente de gas natural

La entropía generada por la corriente de **gas natural** (\dot{S}_g) se ha calculado a partir de la siguiente expresión:

$$\dot{S}_g = \frac{\dot{m}_g}{M_g} \left[y_{CH_4} s_{CH_4} + y_{C_2H_6} s_{C_2H_6} + y_{C_3H_8} s_{C_3H_8} + y_{C_4H_{10}} s_{C_4H_{10}} + y_{N_2} s_{N_2} \right] \quad (93)$$

Donde \dot{S}_g es la entropía del gas natural (kW/K), \dot{m}_g es el flujo másico de la corriente de gas (kg/s), M_g es la masa molecular del gas natural (kg/kmol). Las entropías indicadas en la ecuación son las entropías de cada uno de los componentes que forman parte de la composición del gas natural a la temperatura T de la corriente (kJ/kmolK).

Estas entropías se calculan:

$$s_{CH_4} = s_{CH_4}^0 - R \ln y_{CH_4} + \bar{c}_{pCH_4} \ln \frac{T_{CH_4}}{T_0} \quad (94)$$

$$s_{C_2H_6} = s_{C_2H_6}^0 - R \ln y_{C_2H_6} + \bar{c}_{pC_2H_6} \ln \frac{T_{C_2H_6}}{T_0} \quad (95)$$

$$s_{C_3H_8} = s_{C_3H_8}^0 - R \ln y_{C_3H_8} + \bar{c}_{pC_3H_8} \ln \frac{T_{C_3H_8}}{T_0} \quad (96)$$

$$s_{C_4H_{10}} = s_{C_4H_{10}}^0 - R \ln y_{C_4H_{10}} + \bar{c}_{pC_4H_{10}} \ln \frac{T_{C_4H_{10}}}{T_0} \quad (97)$$

$$s_{N_2} = s_{N_2}^0 - R \ln y_{N_2} + \bar{c}_{pN_2} \ln \frac{T_{N_2}}{T_0} \quad (98)$$

Donde los términos s_i^0 son las entropías estándar de cada uno de los componentes a la temperatura de referencia (kJ/kmolK), R es la constante de los gases ideales, y_i sus fracciones molares, y finalmente \bar{c}_{pi} son los calores molares. Los valores de entropía se encuentran tabulados (Çengel y Boles, 2006).

- Gases de combustión

La entropía de los **gases de combustión** (\dot{S}_{gc}) se ha calculado mediante la expresión:

$$\dot{S}_{gc} = \frac{\dot{m}_{gc}}{M_{gc}} \left[y_{CO_2} s_{CO_2} + y_{H_2O} s_{H_2O} + y_{N_2} s_{N_2} + y_{O_2} s_{O_2} \right] \quad (99)$$

Donde \dot{S}_{gc} es la entropía de los gases de combustión (kW/K), \dot{m}_{gc} es el flujo másico de la corriente de los gases de combustión (kg/s), M_{gc} es su masa molecular (kg/kmol). Las entropías indicadas en la ecuación son las entropías

de cada uno de los componentes que forman parte de los gases de combustión la temperatura T de la corriente (kJ/kmolK). Estas entropías se calculan:

$$s_{\text{CO}_2} = s_{\text{CO}_2}^0 - R \ln y_{\text{CO}_2} + \bar{c}_{p\text{CO}_2} \ln \frac{T_{\text{CO}_2}}{T_0} \quad (100)$$

$$s_{\text{H}_2\text{O}} = s_{\text{H}_2\text{O}}^0 - R \ln y_{\text{H}_2\text{O}} + \bar{c}_{p\text{H}_2\text{O}} \ln \frac{T_{\text{H}_2\text{O}}}{T_0} \quad (101)$$

$$s_{\text{N}_2} = s_{\text{N}_2}^0 - R \ln y_{\text{N}_2} + \bar{c}_{p\text{N}_2} \ln \frac{T_{\text{N}_2}}{T_0} \quad (102)$$

$$s_{\text{O}_2} = s_{\text{O}_2}^0 - R \ln y_{\text{O}_2} + \bar{c}_{p\text{O}_2} \ln \frac{T_{\text{O}_2}}{T_0} \quad (103)$$

Donde los términos s_i^0 son los datos tabulados de entalpía a la temperatura de referencia para cada uno de los componentes de los gases de combustión, que son el CO_2 , H_2O , O_2 y N_2 (Çengel y Boles, 2006), R es la constante de los gases ideales, y_i sus fracciones molares, y finalmente \bar{c}_{pi} son los calores específicos molares.

3.2.4.3.2 Determinación de la entropía de las corrientes sólidas del horno

La entropía de las piezas crudas en la entrada del horno (\dot{S}_{cr}) se calcula como la suma de la entropía del sólido seco más la entropía del agua contenida en las piezas. La expresión utilizada es la siguiente:

$$\dot{S}_{\text{cr}} = \dot{m}_{\text{cr}} c_{\text{cr}} \ln \left(\frac{T_{\text{cr}}}{T_0} \right) + \dot{m}_{\text{cr}} X_{\text{cr}} c_{\text{pw}} \cdot \ln \left(\frac{T_{\text{cr}}}{T_0} \right) \quad (104)$$

donde \dot{m}_{cr} es el caudal másico de sólido crudo seco (kg sólido seco/s), c_{cr} es el calor específico medio del sólido seco crudo entre T_{cr} y T_0 (kJ/(kg K)), X_{cr} es la humedad de las piezas a la entrada del horno (kg agua/kg sólido seco), T_{cr} es temperatura de las piezas en la entrada del horno (K) y c_{pw} el calor específico del agua entre T_{cr} y T_0 (kJ/(kg K)).

La expresión utilizada para el cálculo de la entropía de las piezas cocidas en la salida de la zona b del horno (\dot{S}_{ccc}) es la siguiente:

$$\dot{S}_{\text{ccc}} = \dot{m}_{\text{cc}} c_{\text{cc}} \ln \left(\frac{T_{\text{ccc}}}{T_0} \right) \quad (105)$$

donde \dot{m}_{cc} es el caudal másico de las piezas cocidas (kg coc/s), c_{cc} es el calor específico medio del sólido cocido entre T_{ccc} y T_0 (kJ/(kg K)) y T_{ccc} es la temperatura de las piezas cocidas tras abandonar de la zona de máxima temperatura (K).

Y la expresión utilizada para el cálculo de la entropía de las piezas cocidas enfriadas de la zona c, que corresponde a la salida del horno (\dot{S}_{ccf}) es la siguiente:

$$\dot{S}_{\text{ccf}} = \dot{m}_{\text{cc}} c_{\text{cc}} \ln \left(\frac{T_{\text{ccf}}}{T_0} \right) \quad (106)$$

Esta ecuación solo se diferencia de la anterior en la temperatura T_{ccf} , que es la temperatura de las piezas cocidas en la salida del horno (K).

3.2.4.3.3 Determinación de la entropía generada en las transformaciones físico-químicas del material cerámico

La variación de entropía en las transformaciones físico-químicas del material cerámico se calcula mediante la expresión:

$$\Delta\dot{S}_r^0 = \dot{m}_{cr} \sum x_j \Delta s_j \quad (107)$$

donde \dot{m}_{cr} es el caudal másico en seco (kg ss/s), x_j es la fracción másica de cada uno de los componentes clave considerados, que reaccionan durante la cocción en el material crudo y cocido, y Δs_j es la entropía de reacción correspondiente a cada uno de ellos (kJ/kg). La entropía de cada una de las reacciones se calculará aplicando la ecuación (32), a cada una de las transformaciones físico-químicas identificadas para el gres porcelánico, teniendo en cuenta las fases mineralógicas presentes en la composición cruda y cocida. En la tabla 11.3 del Anexo se muestran los valores de entalpía, entropía y energía libre de Gibbs para cada uno de los componentes considerados en la ecuación anterior. Mientras que en la tabla 11.10 se muestran los valores de entalpía, entropía y energía libre de Gibbs para la cada una de las reacciones consideradas.

3.2.4.3.4 Determinación de la entropía transferida a través de las paredes

La variación de entropía asociada al calor perdido a través de las superficies calientes del horno se cuantifica mediante la expresión:

$$\dot{S}_p = \sum \frac{\dot{Q}_p}{T_p} \quad (108)$$

Dónde el término \dot{Q}_p es la suma del calor transferido a través de las paredes del horno completo, calculado a partir de la ecuación (77), y T_p es la temperatura media de la superficie total considerada. En el caso del horno dividido por zonas, el calor transferido a través de las paredes y la correspondiente temperatura se ha calculado para el área que abarca dicha división. Puesto que se trata de calor perdido, \dot{S}_p es negativo.

3.2.4.3.5 Determinación de la transferencia de entropía asociada a las fugas de energía

La variación de entropía asociada a las fugas de calor incontroladas se calcula a partir de la siguiente ecuación:

$$\dot{S}_f = \frac{\dot{Q}_f}{T_f} \quad (109)$$

Donde \dot{Q}_f es la suma de las pérdidas de calor incontroladas, determinadas en el apartado 3.2.4.2.4, y T_f la temperatura media considerada en las fugas incontroladas. En el caso del horno dividido por zonas, las pérdidas de calor incontroladas se han determinado para el área que abarca cada división. Igual que en el caso anterior, puesto que se trata de calor perdido, \dot{S}_f es negativo.

3.2.4.4 Balance de exergía en un horno continuo de rodillos

Teniendo en cuenta las consideraciones indicadas en el apartado 3.2.1, la ecuación (36), que expresa la ecuación general del balance de exergía, puede escribirse del siguiente modo:

$$\sum_i \dot{A}_{e,i} = \sum_j \dot{A}_{s,j} + \dot{A}_r - \dot{A}_{Qp} - \dot{A}_{Qf} + \dot{A}_D \quad (110)$$

Donde $\dot{A}_{e,i}$ es la exergía de los flujos entrantes, $\dot{A}_{s,j}$ la exergía de los flujos salientes, \dot{A}_r es la exergía consumida en las transformaciones físico-químicas del material durante la cocción, y los términos \dot{A}_{Qp} y \dot{A}_{Qf} corresponden a la exergía asociada a los flujos de calor que se pierden por las superficies del horno, y las pérdidas incontroladas, respectivamente. El término \dot{A}_D corresponde a la exergía destruida en el proceso asociada a las irreversibilidades. Las unidades de exergía son kW.

A continuación se describen las ecuaciones para realizar el balance de exergía para los dos casos considerados. En la figura 3.12 se muestran los entornos elegidos para el análisis en cada uno de los dos casos, así como las corrientes que intervienen en el análisis.

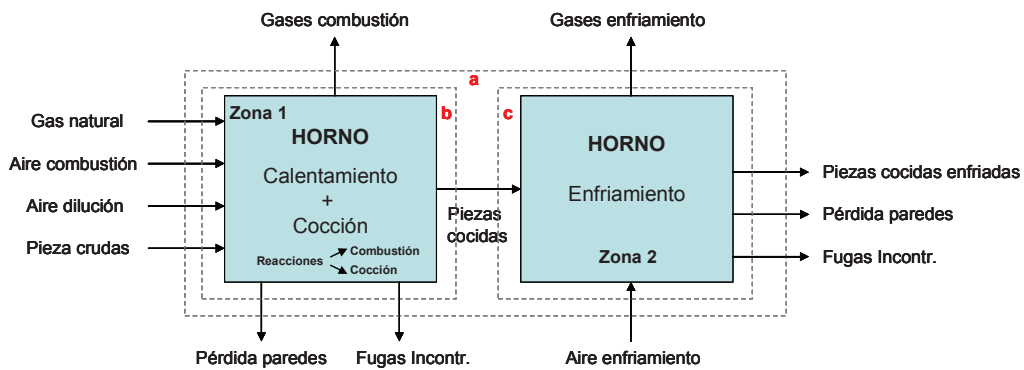


Figura 3.12. Corrientes que intervienen en el balance de exergía en un horno de rodillos de cocción de baldosas, y entorno del balance.

Caso 1: Balance de exergía en el horno completo

Los flujos exergéticos a la entrada que incluye el balance de exergía del horno completo son los de: el combustible, el aire comburente, el aire empleado en el enfriamiento de las baldosas, la entrada de piezas y el aire empleado en la dilución de los gases de combustión, antes de salir al exterior por la chimenea de humos. Los flujos de salida corresponden a los humos de combustión, los gases de enfriamiento, las piezas cocidas y su exergía de reacción, las pérdidas exergéticas de calor a través de las superficies del horno, las pérdidas incontroladas, y finalmente, la exergía destruida.

La expresión general del balance de exergía puede escribirse de la siguiente manera:

$$\dot{A}_g + \dot{A}_{ac} + \dot{A}_{ae} + \dot{A}_{ad} + \dot{A}_{cr} = \dot{A}_{gc} + \dot{A}_r + \dot{A}_{ccf} + \dot{A}_{ge} - \dot{A}_{Qp} - \dot{A}_{Qf} + \dot{A}_D \quad (111)$$

Caso 2: Balance de exergía al horno dividido en 2 zonas

En la figura 3.12 (entorno b y c) se muestra el horno separado en 2 zonas, donde se indica los flujos que entran y salen en cada una de ellas.

Zona 1:

El balance de exergía en el entorno b (calentamiento+cocción) incluye las exergías de entrada del combustible y del comburente, la exergía de las piezas y del aire empleado en la dilución de los gases de combustión, antes de salir al exterior por la chimenea de humos. Los flujos de salida corresponden a los humos de combustión, las piezas cocidas tras abandonar la zona de máxima temperatura del horno, su exergía de reacción, las pérdidas exergéticas de calor a través de las superficies del horno, las pérdidas incontroladas, y finalmente, la exergía destruida.

La expresión que resulta del balance de exergía en el entorno b, puede escribirse de la siguiente manera:

$$\dot{A}_g + \dot{A}_{ac} + \dot{A}_{ad} + \dot{A}_{cr} = \dot{A}_{gc} + \dot{A}_{ccc} + \dot{A}_r - \dot{A}_{Qpb} - \dot{A}_{Qfb} + \dot{A}_{Db} \quad (112)$$

Zona 2:

El entorno c del horno (enfriamiento) incluye la entrada de exergía de las piezas calientes tras abandonar la zona de cocción y el aire del enfriamiento. Los flujos de exergía en la salida corresponden a los gases de enfriamiento, las piezas cocidas frías, las pérdidas exergéticas de calor a través de las superficies del horno, las pérdidas incontroladas, y finalmente, la exergía destruida.

La expresión que resulta del balance de exergía en el entorno b puede escribirse de la siguiente manera:

$$\dot{A}_{ccc} + \dot{A}_{ae} = \dot{A}_{ccf} + \dot{A}_{ge} - \dot{A}_{Qpc} - \dot{A}_{Qfc} + \dot{A}_{Dc} \quad (113)$$

A continuación se indica cómo determinar cada uno de estos términos.

La exergía contenida en los flujos de materia se calcula mediante la expresión:

$$\dot{A}_i = \dot{A}_f + \dot{A}_q \quad (114)$$

Donde \dot{A}_f corresponde a la exergía física y \dot{A}_q a la exergía química. La exergía física de flujo viene dada por:

$$\dot{A}_f = (\dot{H} - \dot{H}_0) - T_0(\dot{S} - \dot{S}_0) \quad (115)$$

donde $(\dot{H} - \dot{H}_0)$ es la diferencia de entalpía entre el flujo en las condiciones reales y las condiciones del ambiente, que en algunos casos se ha obtenido mediante tablas termodinámicas (Çengel y Boles, 2006), aplicando la ecuación (68). Y en otros casos, cuando el calor específico se ha considerado constante, se ha calculado aplicando la ecuación (70). El cambio de entropía $(\dot{S} - \dot{S}_0)$ se ha obtenido mediante tablas termodinámicas (Çengel y Boles, 2006) a su correspondiente temperatura T y presión. En los casos que se ha

considerado el calor específico constante, el cambio de entropía ha sido calculado a partir de la ecuación:

$$(\dot{S} - \dot{S}_0) = \dot{m}_i \left[c_{pi} \cdot \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) - \frac{R}{M_i} \cdot \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) \right] \quad (116)$$

donde \dot{m}_i (kg/s) es el flujo másico, c_{pi} (kJ/kg K) el calor específico, T (K) y T_0 (K) son las temperaturas del flujo másico, y la temperatura del ambiente de referencia, respectivamente. M_i es el peso molecular del componente i . El término presión de la derecha de la ecuación se utiliza para el cálculo de la entropía cuando el fluido es un gas ideal. Éste término se anula para líquidos y sólidos. De todas formas, para los gases el término presión tampoco se ha tenido en cuenta ya que todos los gases que intervienen en el proceso de cocción se pueden considerar que están a presión atmosférica ($p = p_0$).

La exergía química contenida en los flujos de materia se ha calculado mediante la ecuación:

$$\dot{A}_q = \frac{\dot{m}_i}{M_i} \cdot a_{qi} \quad (117)$$

Donde \dot{m}_i es el caudal másico del flujo (kg/s), y a_{qi} es la exergía química estándar de la mezcla de los componentes presentes en el flujo de materia, que se calcula mediante la expresión (44), es decir:

$$a_{qi} = \sum y_i (a_{q,i} + RT_0 \ln y_i) \quad (44)$$

Donde y_i es la fracción molar de la sustancia química i y $a_{q,i}$ su exergía química estándar.

Como se ha comentado en el apartado 1.4.5.3.1, en un sistema abierto, la exergía química de los componentes que no reaccionan es nula, por tanto, en el horno se ha calculado la exergía química del combustible y los productos de combustión, y la del material cerámico.

3.2.4.4.1 Determinación de la exergía de las corrientes gaseosas del horno

- Corrientes de aire

La exergía de las **corrientes de aire** se ha calculado a partir de la ecuación (115), conociendo para cada una de ellas el flujo másico, temperatura y densidad. Adecuando dicha ecuación a las corrientes de aire queda:

$$\dot{A}_i = \dot{m}_i \left[(h_i(T_i) - h_0(T_0)) - T_0 (s_i(T_i) - s_0(T_0)) \right] \quad (118)$$

Donde h_i y h_0 , así como s_i y s_0 son los datos tabulados de entalpía y entropía a la temperatura de referencia, y a la temperatura medida experimentalmente, para cada una de las corrientes de aire (Çengel y Boles, 2006).

- Corriente de gas natural

La exergía contenida en la corriente de gas natural se ha calculado mediante la expresión:

$$\dot{A}_g = \dot{A}_{fg} + \dot{A}_{qg} \quad (119)$$

La componente física de la exergía aportada por el **gas natural** (\dot{A}_{fg}) se puede calcular a partir del caudal de gas consumido y de su temperatura, conocida su densidad y su calor específico medio, entre T_g y T_0 . La expresión utilizada, que viene de la ecuación (115), considerando el calor específico constante, es la siguiente:

$$\dot{A}_{fg} = \dot{Q}_{vg} \cdot \rho_g \cdot c_g \cdot (T_g - T_0) - T_0 \left[\dot{Q}_{vg} \cdot \rho_g \cdot c_g \cdot \ln \left(\frac{T_g}{T_0} \right) \right] \quad (120)$$

La exergía química aportada por la combustión del gas natural (\dot{A}_{qg}) se ha calculado mediante la ecuación:

$$\dot{A}_{qg} = \frac{\dot{Q}_{vg} \cdot \rho_g}{M_g} \cdot a_{qg} \quad (121)$$

Donde a_{qg} es la exergía química estándar del gas natural que se obtiene a partir de la exergía química estándar de cada uno de sus componentes, aplicando la ecuación (44) o bien puede calcularse mediante la ecuación (Moran y Shapiro, 2004):

$$a_{qg} = \left[g_c + \left(a + \frac{b}{4} \right) g_{O_2} - a g_{CO_2} - \frac{b}{2} g_{H_2O(g)} \right] (T_0, p_0) + RT_0 \ln \left[\frac{(y_{O_2})^{a+\frac{b}{4}}}{(y_{CO_2})^a (y_{H_2O})^{\frac{b}{2}}} \right] \quad (122)$$

donde g_c es la energía libre de Gibbs de los reactivos y productos (kJ/kmol) que participan en cada una de las reacciones de combustión de los componentes del gas natural, e y_i es la fracción molar del componente i en el ambiente de referencia (Szargut, 2005). La ecuación (44) y la (122) son equivalentes, por lo que conducen al mismo resultado.

- Gases de combustión

La exergía contenida en los gases de combustión se ha calculado mediante la expresión:

$$\dot{A}_{gc} = \dot{A}_{fgc} + \dot{A}_{qgc} \quad (123)$$

Para determinar la componente física de la exergía de los **gases de combustión** (\dot{A}_{fgc}), la ecuación (115) se escribe:

$$\dot{A}_{fgc} = \frac{\dot{m}_{gc}}{M_{gc}} \sum_i y_i [(h_i(T_{gc}) - h_0(T_0)) - T_0(s_i(T_{gc}) - s_0(T_0))] \quad (124)$$

Donde:

\dot{m}_{gc} : es el flujo másico de la corriente de los gases de combustión (kg/s)

M_{gc} : es el peso molecular de la corriente de los gases de combustión (kg/kmol)

y_i : es la fracción molar de cada uno de los componentes presentes en los gases de combustión (moles i/moles totales)

Además h_0 y h_i , así como s_0 y s_i son los datos tabulados de entalpía y entropía a la temperatura de referencia (T_0), y a la temperatura medida experimentalmente (T_{gc}), para cada uno de los componentes de los gases de combustión, que son el CO_2 , H_2O , O_2 y N_2 (Çengel y Boles, 2006).

La exergía de la componente química contenida en los gases de combustión, considerándolos como una mezcla de gases ideales, se calcula con la siguiente expresión:

$$\dot{A}_{qgc} = \frac{\dot{m}_{gc}}{M_{gc}} a_{qgc} \quad (125)$$

siendo a_{qgc} la exergía química estándar de la mezcla de los componentes presentes en los gases de combustión, que se obtiene así:

$$a_{qgc} = \sum_i (y_i \cdot a_{q,i}) + R \cdot T_0 \cdot \sum_i (y_i \cdot \ln(y_i)) \quad (126)$$

En la expresión anterior y_i es la fracción molar de componente de la mezcla de gases de combustión, R es la constante universal de los gases (8,3143 J/mol·K), T_0 es la temperatura del ambiente de referencia y, $a_{q,i}$ es la exergía química estándar de cada uno de los componentes, calculada mediante la ecuación (43).

3.2.4.4.2 Determinación de la exergía de las corrientes sólidas del horno

La exergía de las piezas crudas en la entrada del horno (\dot{A}_{cr}) se calcula como la suma de la exergía del sólido seco más la exergía del agua contenida en las piezas. La expresión utilizada es la siguiente:

$$\begin{aligned} \dot{A}_{cr} = & (\dot{m}_{cr} c_{cr} (T_{cr} - T_0) + (\dot{m}_{cr} X_p c_{pw} (T_{cr} - T_0) \\ & - T_0 \left[m_{cr} c_{cr} \ln\left(\frac{T_{cr}}{T_0}\right) + \dot{m}_{cr} X_p c_{pw} \ln\left(\frac{T_{cr}}{T_0}\right) \right]) \end{aligned} \quad (127)$$

La exergía de las piezas cocidas, tras abandonar la zona de máxima temperatura, (\dot{A}_{ccc}) se determina mediante la expresión:

$$\dot{A}_{ccc} = (\dot{m}_{cc} c_{cc} (T_{ccc} - T_0) - T_0 \left[m_{cc} c_{cc} \ln \left(\frac{T_{ccc}}{T_0} \right) \right]) \quad (128)$$

La exergía de las piezas cocidas en la salida del horno (\dot{A}_{ccf}) se determina utilizando la ecuación (129). La expresión utilizada es la siguiente:

$$\dot{A}_{ccf} = (\dot{m}_{cc} c_{cc} (T_{ccf} - T_0) - T_0 \left[m_{cc} c_{cc} \ln \left(\frac{T_{ccf}}{T_0} \right) \right]) \quad (129)$$

El significado de cada uno de los términos de estas dos ecuaciones, ha sido descrito anteriormente.

La exergía química de concentración de las composiciones crudas y cocidas se ha calculado mediante la ecuación:

$$\dot{A}_q = \frac{\dot{m}_i}{M_i} a_{qi} \quad (130)$$

donde a_{qi} es la exergía química estándar de la mezcla de los óxidos elementales presentes en la composición, es decir:

$$a_{qi} = \sum_i (y_i \cdot a_{qi}) + R \cdot T_0 \cdot \sum_i (y_i \cdot \ln(x_i)) \quad (131)$$

En la ecuación anterior y_i es la fracción molar de cada uno de los óxidos presentes en la composición, T_0 es la temperatura del ambiente de referencia y, a_{qi} es la exergía química estándar tabulada de cada uno de los óxidos, que se muestra en la tabla 11.9 del apartado 11.4 del anexo.

3.2.4.4.3 Exergía consumida en las reacciones químicas

La exergía consumida en las transformaciones físico-químicas que tienen lugar durante el tratamiento térmico del gres porcelánico se calcula mediante la expresión:

$$\dot{A}_r = \dot{m}_{cr} \sum x_j \cdot \Delta g_j \quad (132)$$

donde \dot{m}_{cr} es el caudal másico en seco (kg ss/s), x_j es la fracción másica de cada uno de los componentes clave considerados que reaccionan durante la cocción en el material crudo y cocido y Δg_j es el cambio en la energía libre de Gibbs de reacción correspondiente a cada uno de ellos (kJ/kg).

En la tabla 11.3 del Anexo se muestran los valores de entalpía, entropía y energía libre de Gibbs para cada uno de los componentes considerados en la ecuación anterior. Mientras que en la tabla 11.10 se muestran los valores de entalpía, entropía y energía libre de Gibbs para la cada una de las reacciones consideradas.

3.2.4.4.4 Determinación de las pérdidas de exergía por las paredes

Las pérdidas de exergía a través de las superficies calientes del horno se pueden cuantificar a partir de la ecuación (133).

$$\dot{A}_p = \sum \left(1 - \frac{T_0}{T_p} \right) \dot{Q}_p \quad (133)$$

donde \dot{Q}_p son las pérdidas de calor a través de las paredes del horno, obtenidas en el apartado 3.2.4.2.3. Las temperaturas, T_p y T_0 corresponden a la temperatura media de la superficie y temperatura de referencia, respectivamente (ambas en K). En el caso del horno dividido por zonas, el calor transferido a través de las paredes y la correspondiente temperatura se ha calculado para el área que abarca dicha división. Puesto que se trata de calor perdido, \dot{A}_p es negativo.

3.2.4.4.5 Determinación de las fugas de exergía

Las pérdidas de exergía debidas a las fugas de exergía se calculan a partir de la ecuación:

$$\dot{A}_f = \left(1 - \frac{T_0}{T_f} \right) \dot{Q}_f \quad (134)$$

donde \dot{Q}_f son las pérdidas de calor incontroladas, determinadas en el apartado 3.2.4.2.4. T_f es la temperatura media estimada de las pérdidas incontroladas, obtenido a partir de la temperatura media de las paredes, bóveda y solera. T_0 es la temperatura ambiente. En el caso del horno dividido por zonas, las pérdidas de calor incontroladas se han determinado para el área que abarca cada división. Puesto que se trata de calor perdido, \dot{A}_f es negativo.

4 RESULTADOS OBTENIDOS

4 Resultados obtenidos

4.1 Estudio de del calor de reacción

Es este apartado se analizan y discuten los resultados obtenidos en la obtención del calor de reacción mediante los dos métodos expuestos en la presente tesis. Para aplicar el método analítico son necesarios los valores de la entalpía de reacción individual de cada una de las transformaciones más significativas en el tratamiento térmico de composiciones cerámicas tradicionales. Estos resultados se indican en el apartado 4.1.1. En el siguiente apartado, se muestran los resultados obtenidos al determinar el calor de reacción mediante la técnica de calorimetría diferencial. Y por último, los resultados obtenidos para cada una de las composiciones estudiadas con la entalpía de reacción de cada transformación individual.

4.1.1 Entalpía de reacción de las principales transformaciones físico-químicas

En la tabla 4.1 se muestran los resultados obtenidos de la entalpía de reacción de cada una de las reacciones más significativas en el tratamiento térmico de composiciones cerámicas tradicionales, desde el punto de vista energético, planteadas en el estudio.

Tabla 4.1. Reacciones consideradas durante el tratamiento térmico y entalpías de reacción calculadas a partir de las entalpías de formación.

Fases mineralógicas y/o componente clave		Reacciones	Δh_i (kJ/kg j)
Evaporación del agua libre			
Agua libre	r_1	$H_2O(l) \rightarrow H_2O(g)$	2500
Deshidroxilación de minerales arcillosos			
Caolinita	r_2	$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O(s) \rightarrow Al_2O_3 \cdot 2SiO_2(s) + 2H_2O(g)$	1158 (*)
Illita/Mica muscovita	r_3	$(1/2)K_2O \cdot (3/2)Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot H_2O(s) \rightarrow (1/2)K_2O \cdot (1/2)Al_2O_3 \cdot 3SiO_2(s) + Al_2O_3(s) + H_2O(g)$	374 (*)
Clorita	r_4	$(Mg, Fe, Al)_6(Si, Al)_4O_{10}(OH)_8 \rightarrow (Mg, Fe, Al)_6(Si, Al)_4O_6(s) + 4H_2O(g)$	323 (*)
Paragonita	r_5	$(1/2)Na_2O \cdot (3/2)Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot H_2O(s) \rightarrow (1/2)Na_2O \cdot (1/2)Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 + Al_2O_3(s) + H_2O(g)$	236
<i>(Continúa en la siguiente página)</i>			

<i>(Continuación de la tabla 4.1)</i>			
Transformación alotrópica			
Cuarzo	r_6	$\alpha\text{-SiO}_2(\text{s}) \rightarrow \beta\text{-SiO}_2(\text{s})$	11,7
Descomposición de los carbonatos			
Calcita	r_7	$\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$	1796
Dolomita	r_8	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2(\text{s}) \rightarrow \text{CaO}(\text{s}) + \text{MgO}(\text{s}) + 2\text{CO}_2(\text{g})$	1641
Cristalización de fases cálcicas-Formación de nuevas fases cristalinas			
Anortita	r_9	$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) + \text{SiO}_2(\text{s}) + \text{CaOSiO}_2(\text{s}) \rightarrow \text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2(\text{s})$	-46
Wollastonita	r_{10}	$\text{CaO}(\text{s}) + \text{SiO}_2(\text{s}) \rightarrow \text{CaO}.\text{SiO}_2(\text{s})$	-761
Enstantita	r_{11}	$2\text{MgO}(\text{s}) + 2\text{SiO}_2(\text{s}) \rightarrow 2\text{MgO}.\text{SiO}_2(\text{s})$	-327
Diópsido	r_{12}	$\text{CaO}(\text{s}) + \text{MgO}(\text{s}) + 2\text{SiO}_2(\text{s}) \rightarrow \text{CaO}.\text{MgO}.\text{SiO}_2(\text{s})$	-666
Akermanita	r_{13}	$2\text{CaO}(\text{s}) + \text{MgO}(\text{s}) + 2\text{SiO}_2(\text{s}) \rightarrow 2\text{CaO}.\text{MgO}.\text{SiO}_2(\text{s})$	-636
Gelenita	r_{14}	$2\text{CaO}(\text{s}) + \text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) + \text{SiO}_2(\text{s}) \rightarrow 2\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2(\text{s})$	-500
Mullita	r_{15}	$\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2(\text{s}) \rightarrow (1/3) 3\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2(\text{s}) + (4/3) \text{SiO}_2(\text{s})$	-280
Formación de fase vítrea por fusión de fases cristalinas			
Feldespatopotásico	r_{16}	$\text{K}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.6\text{SiO}_2(\text{s}) \rightarrow \text{K}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.6\text{SiO}_2(\text{l})$	207
Albita	r_{17}	$\text{Na}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.6\text{SiO}_2(\text{s}) \rightarrow \text{Na}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.6\text{SiO}_2(\text{l})$	226

(*) Cuando no se han encontrado valores de las entalpías de formación de los minerales, se han usado valores bibliográficos (Hirono et al., 2011; Ratzenberger et al., 1993; Vogt et al., 2004 and 2012).

Los valores de la entalpía de formación de las fases mineralógicas y componentes utilizados para los cálculos han sido obtenidos de una base de datos termodinámicos de minerales elaborada por Holland y Powell (2011), mientras que la entalpía de formación de la metacaolinita se ha obtenido de diversas fuentes bibliográficas (Schieltz y Soliman, 1964; Vaughan, 1955). En los minerales en los que no ha sido posible encontrar su entalpía de formación, como en el caso de las arcillas illita y clorita, se han utilizado valores obtenidos de la bibliografía (Hirono et al., 2011; Ratzenberger y Vogt, 1993; Vogt y Vogt, 2004; Vogt y Thomas, 2012). En el caso de la fusión de los fundentes, los valores se han extraído de la bibliografía (Richet, 1986).

Algunas de las composiciones cerámicas estudiadas, como la composición de ladrillo blanco (LB), y la de vajilla de porcelana (VP), presentan materia orgánica en su composición.

- La materia orgánica presente en el LB es biomasa (hueso de aceituna, conocido como “orujillo”), que en ocasiones es añadido a este tipo de composiciones con el objetivo de:
 - i) Ser una fuente de calor durante la cocción, debido al calor desprendido en la combustión de la materia orgánica,
 - ii) Dar porosidad al material, de modo que aumente la capacidad de aislamiento térmico del producto.
- La materia orgánica presente en la composición de VP, el alcohol de polivinilo y el poli etilenglicol, se añaden a la formulación para actuar como aglutinantes y plastificantes.

En la tabla 4.2 se muestran los valores de entalpía de las reacciones de combustión de la materia orgánica presente en las composiciones de LB y VP, y que han sido utilizados para los cálculos de la entalpía de reacción de estas composiciones. Los valores han sido obtenidos de varias fuentes bibliográficas (Walters et al., 2000; <http://www.dow.com/>, 2014).

Tabla 4.2. Materia orgánica considerada durante el tratamiento térmico junto a su entalpía de combustión.

Materia orgánica		Reacciones de combustión	Δh_f (kJ/kg j)
Orujillo	r_{18}	$C_xH_yO_z(s) + O_2(g) \rightarrow aCO_2(g) + bH_2O(g)$	-16663
Alcohol de polivinilo (PVA)	r_{19}	$(CH_2CH(OH))_n(l) + O_2(g) \rightarrow xCO_2(g) + yH_2O(g)$	-21310
Polietilenglicol (PEG 200)	r_{20}	$H-(O-CH_2CH_2)_4-OH(l) + 10O_2(g) \rightarrow 8CO_2(g) + 9H_2O(g)$	-26753

Para aplicar el método analítico, el componente clave de la reacción ha sido la fase mineralógica o componente identificado en el análisis mineralógico de la mezcla inicial (reacciones r_1 a r_8) o la nueva fase formada (reacciones r_8 a r_{15}).

En las reacciones r_{16} a r_{17} , la cantidad de componente clave considerada ha sido la diferencia del porcentaje en peso entre la composición inicial y final.

En las reacciones r_{18} a r_{20} , la cantidad de materia orgánica considerada ha sido la indicada por el fabricante. Se ha supuesto un grado de conversión igual a la unidad para todas las reacciones.

En el apartado 11.2 del anexo se muestra el procedimiento de cálculo de la entalpía de reacción para cada una de las reacciones planteadas en la tabla 4.1 y en la tabla 4.2.

Observando los valores de entalpía mostrados en la tabla 4.1 y en la tabla 4.2, desde el punto de vista energético cabe destacar que:

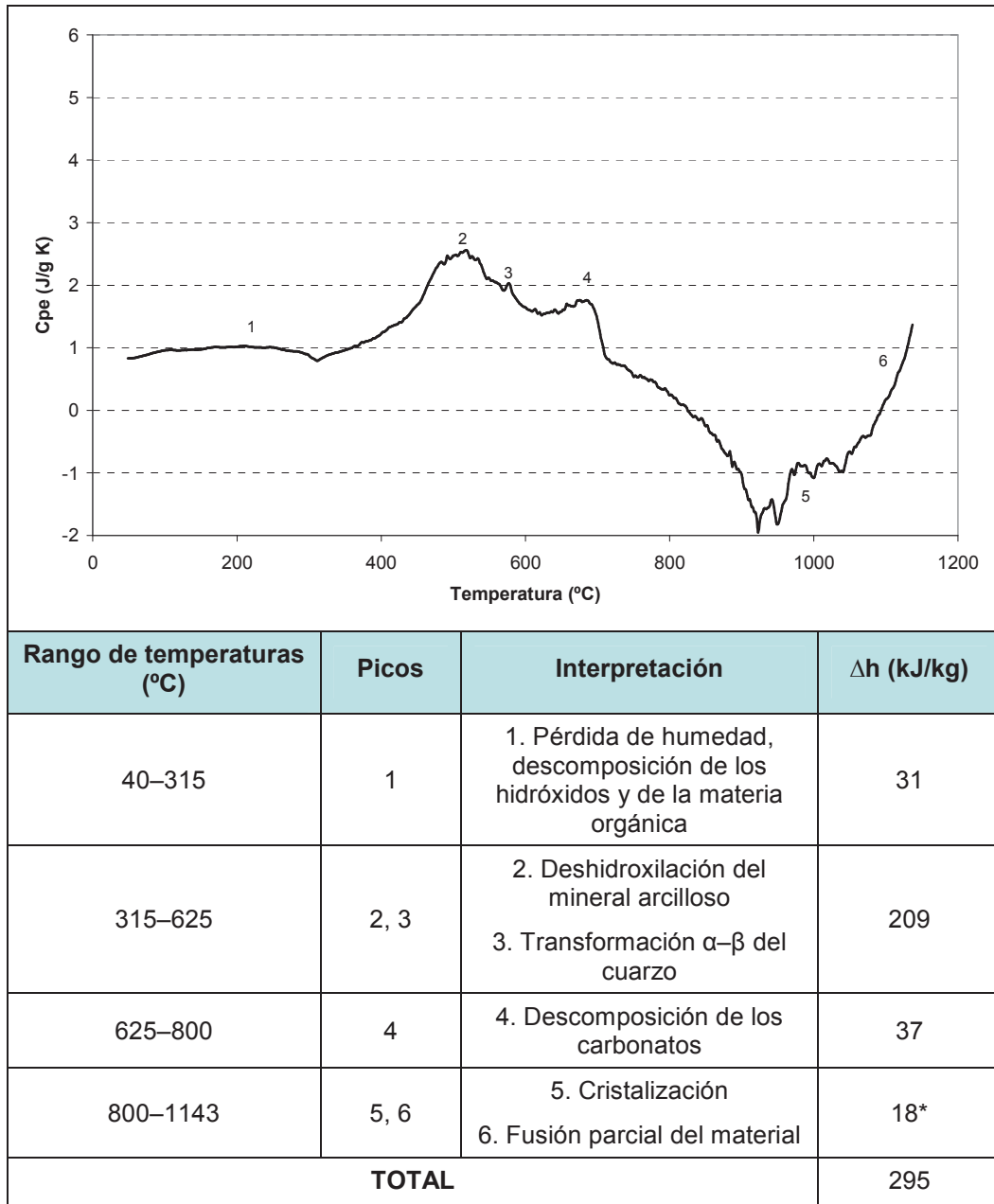
- Las principales reacciones endotérmicas son: la deshidroxilación de los minerales arcillosos, principalmente la de la caolinita, y la descomposición de los carbonatos. Por otra parte, la de menor contenido energético es la transformación alotrópica del cuarzo, que apenas influye en el calor de reacción.
- Las principales reacciones exotérmicas son la combustión de materia orgánica, presentando incluso valores un 40% superiores a las cristalizaciones de las fases cálcicas. La presencia de materia orgánica aparentemente puede disminuir el consumo de energía por dar lugar a una combustión, pero en ciclos rápidos la cinética de la combustión (no estudiada en la tesis) puede provocar un aumento en el ciclo programado y aumentar globalmente el consumo energético.
- En las cristalizaciones, la formación de anortita es la reacción exotérmica con menor contenido energético.
- Los fundentes requieren poca energía para pasar a fase vítrea.

4.1.2 Entalpía de reacción de composiciones cerámicas tradicionales

En este apartado se muestran los resultados obtenidos al determinar el calor de reacción necesario para llevar a cabo las transformaciones físico-químicas de las siete composiciones estudiadas. Para el cálculo se ha considerado que las composiciones están secas, es decir, exentas de humedad, debido a que el resultado que se obtiene mediante la técnica de calorimetría diferencial no contempla el valor de la humedad, porque el ensayo se realiza con la muestra completamente seca. Así se pueden comparar los resultados obtenidos en cada uno de los métodos. A continuación se exponen los cálculos de energía de cada una de las composiciones utilizadas, comparándolos con los dos métodos utilizados, y descritos en la metodología.

4.1.2.1 Método DSC

Las curvas mostradas a continuación, obtenidas mediante calorimetría diferencial de barrido, identifican las transformaciones físicas y químicas que ocurren durante la cocción de las composiciones estudiadas. Las curvas relacionan la capacidad calorífica efectiva del material en función de la temperatura y los números identifican los picos observados. Las transformaciones observadas en las siete composiciones estudiadas, así como el rango de temperatura y la energía intercambiada en cada una de ellas, se desglosan en cada una de las tablas que acompañan a las curvas.



* Si bien la cristalización es un proceso exotérmico y la fusión del material es endotérmica se han agrupado y en la tabla anterior se muestra el global

Figura 4.1. Curva de DSC y transformaciones físico-químicas identificadas en la composición de gres rojo (GR).

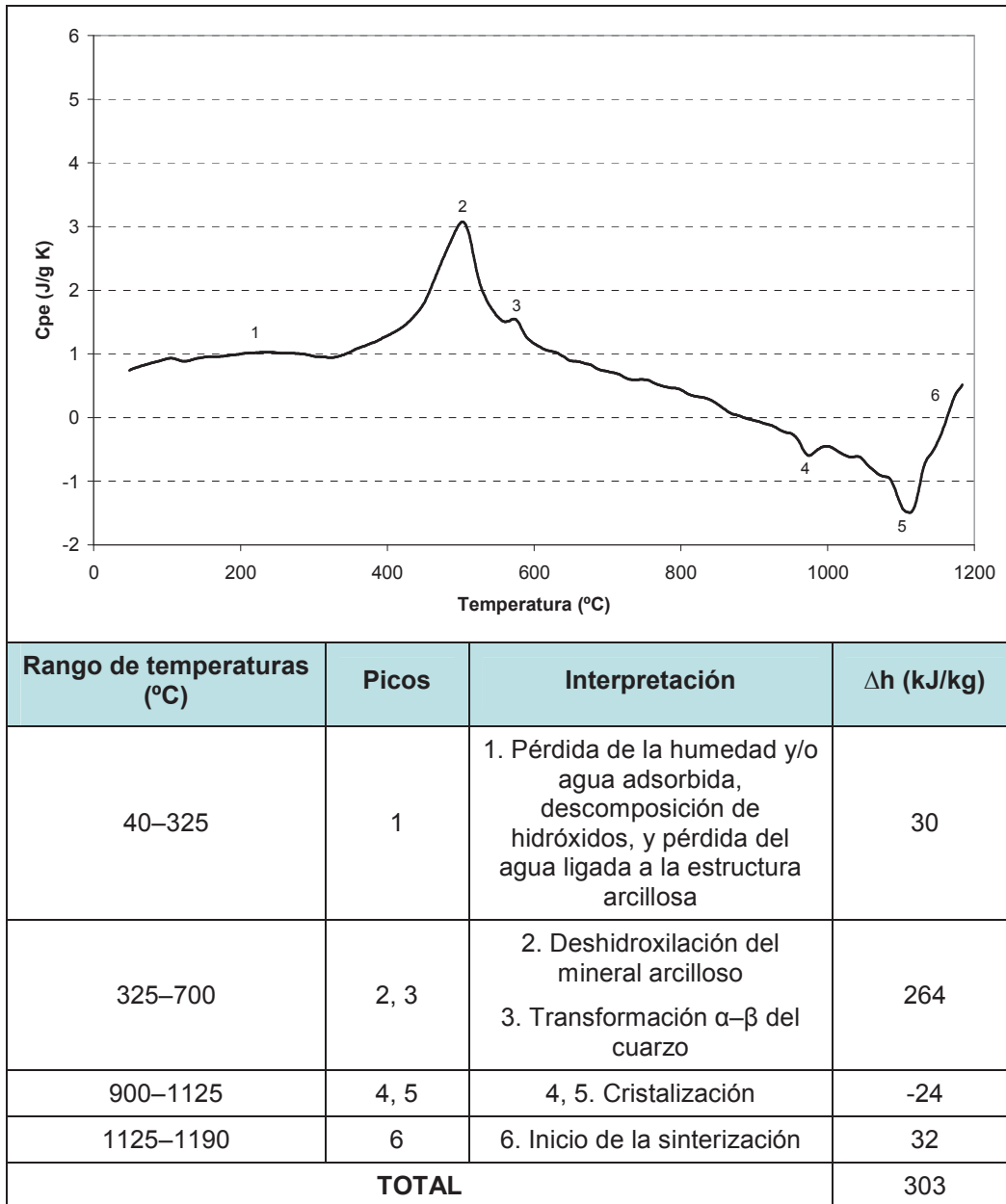


Figura 4.2. Curva de DSC y transformaciones físico-químicas identificadas en la composición de gres porcelánico (GP).

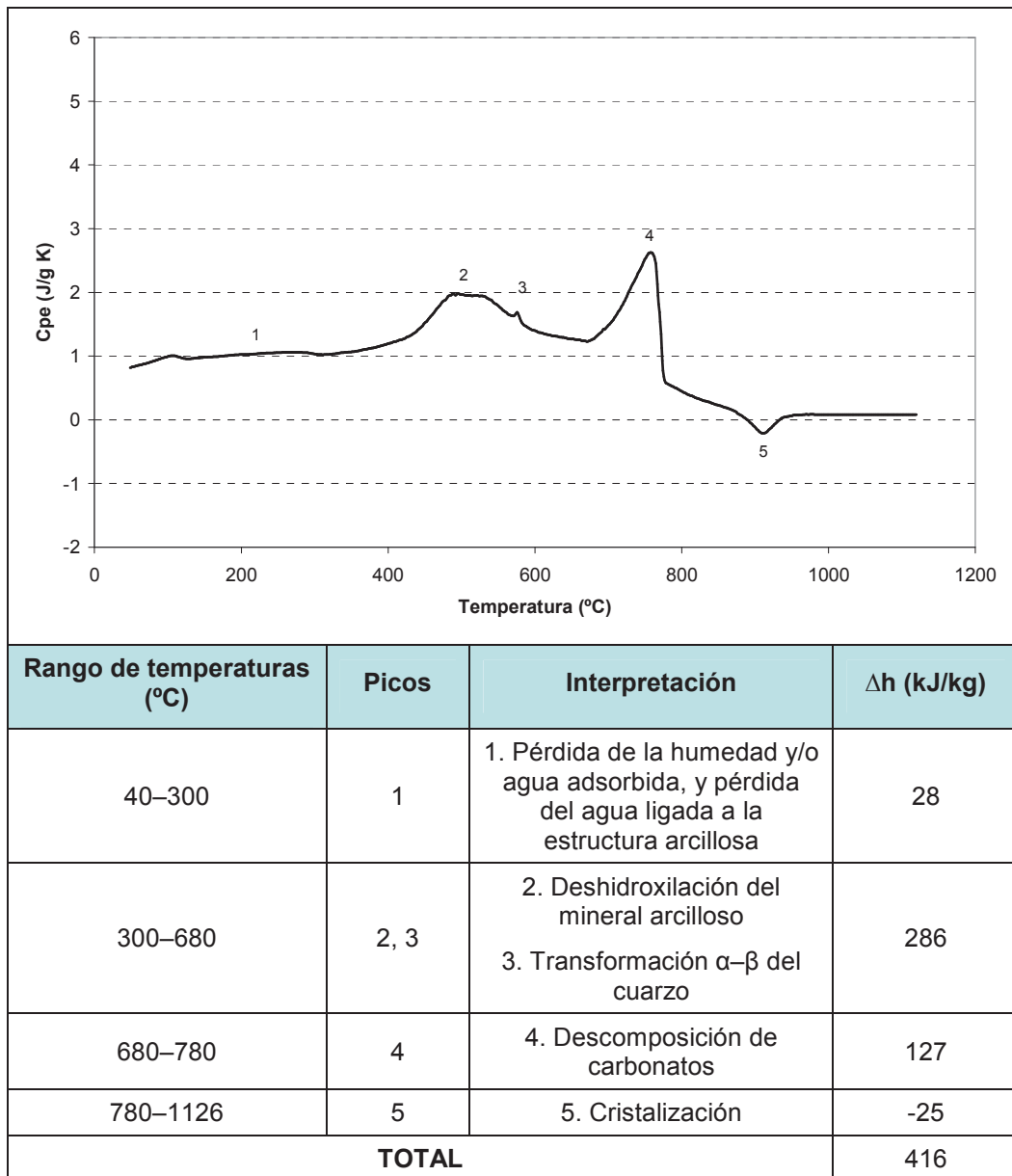


Figura 4.3. Curva de DSC y transformaciones físico-químicas identificadas en la composición de azulejo rojo (AR).

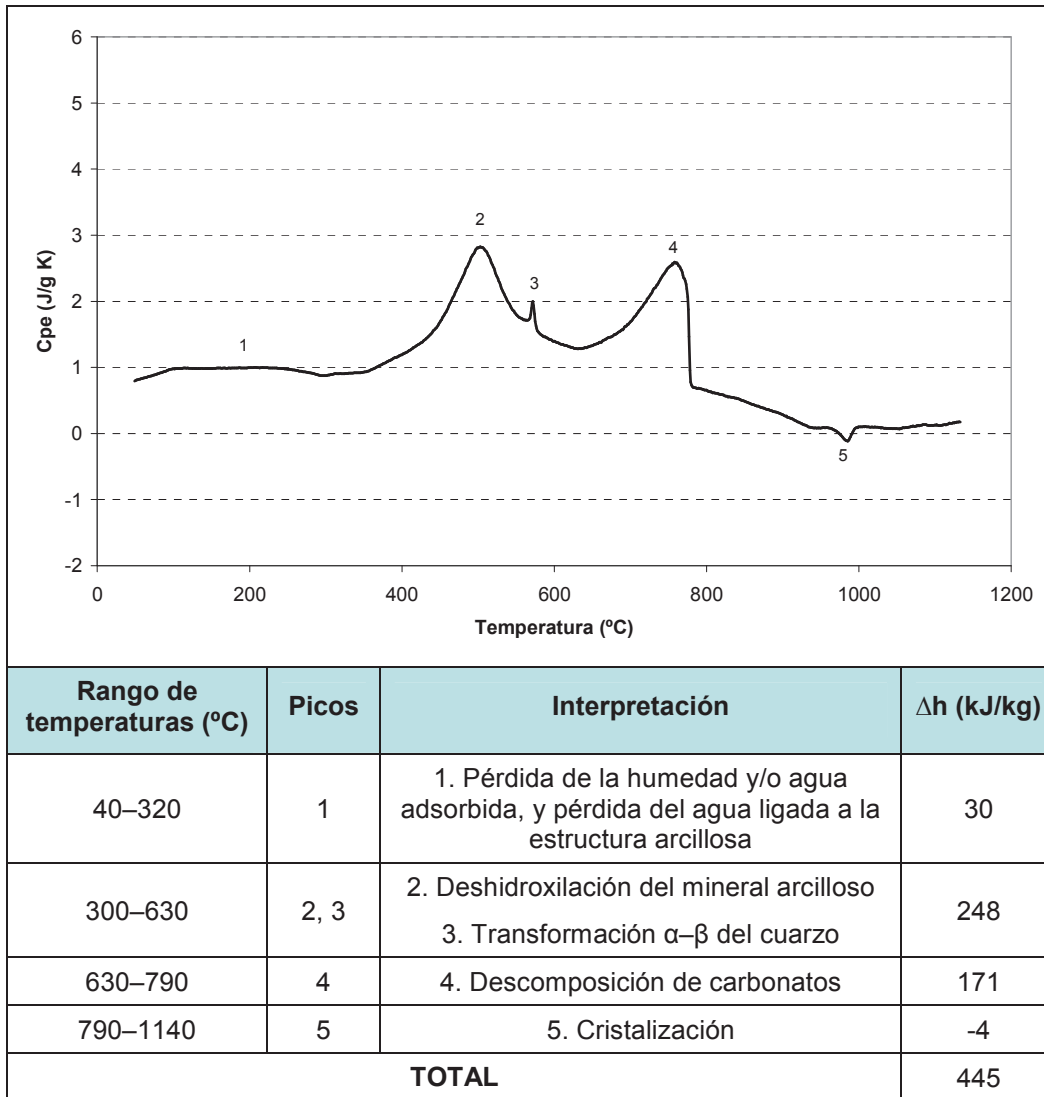


Figura 4.4. Curva de DSC y transformaciones físico-químicas identificadas en la composición de azulejo blanco (AB).

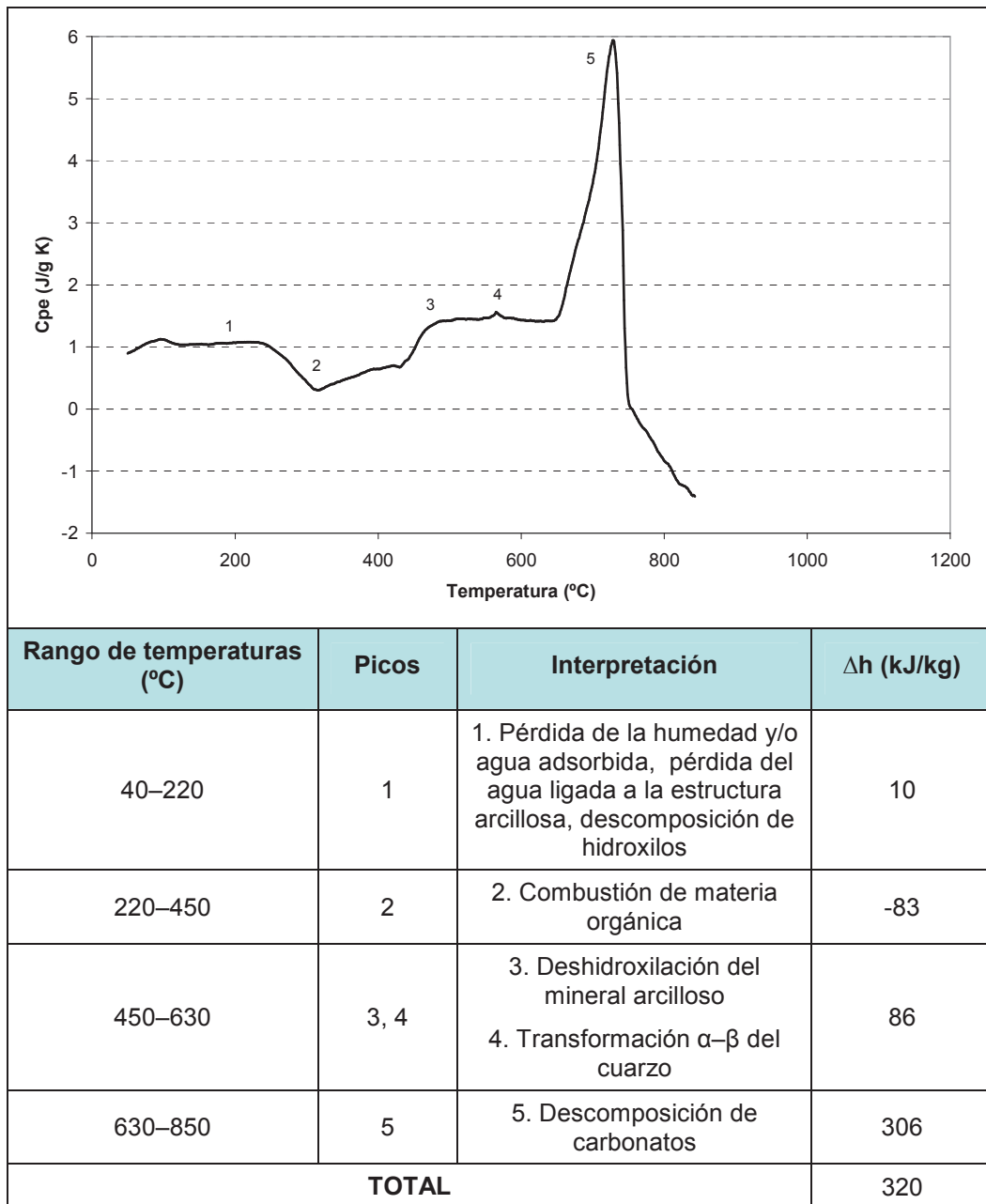


Figura 4.5. Curva de DSC y transformaciones físico-químicas identificadas en la composición de ladrillo blanco (LB).

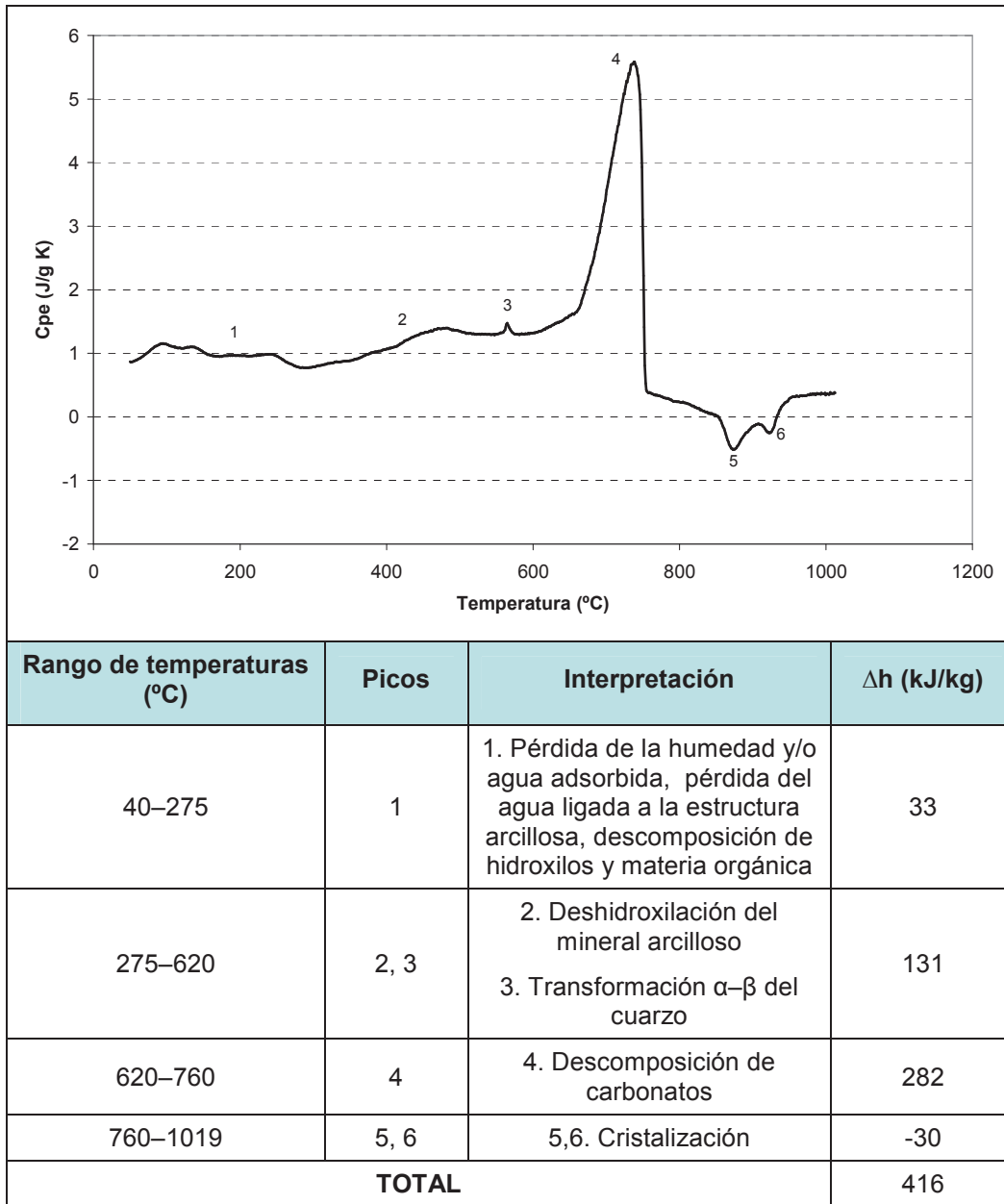


Figura 4.6. Curva de DSC y transformaciones físico-químicas identificadas en la composición de teja blanca (TJ).

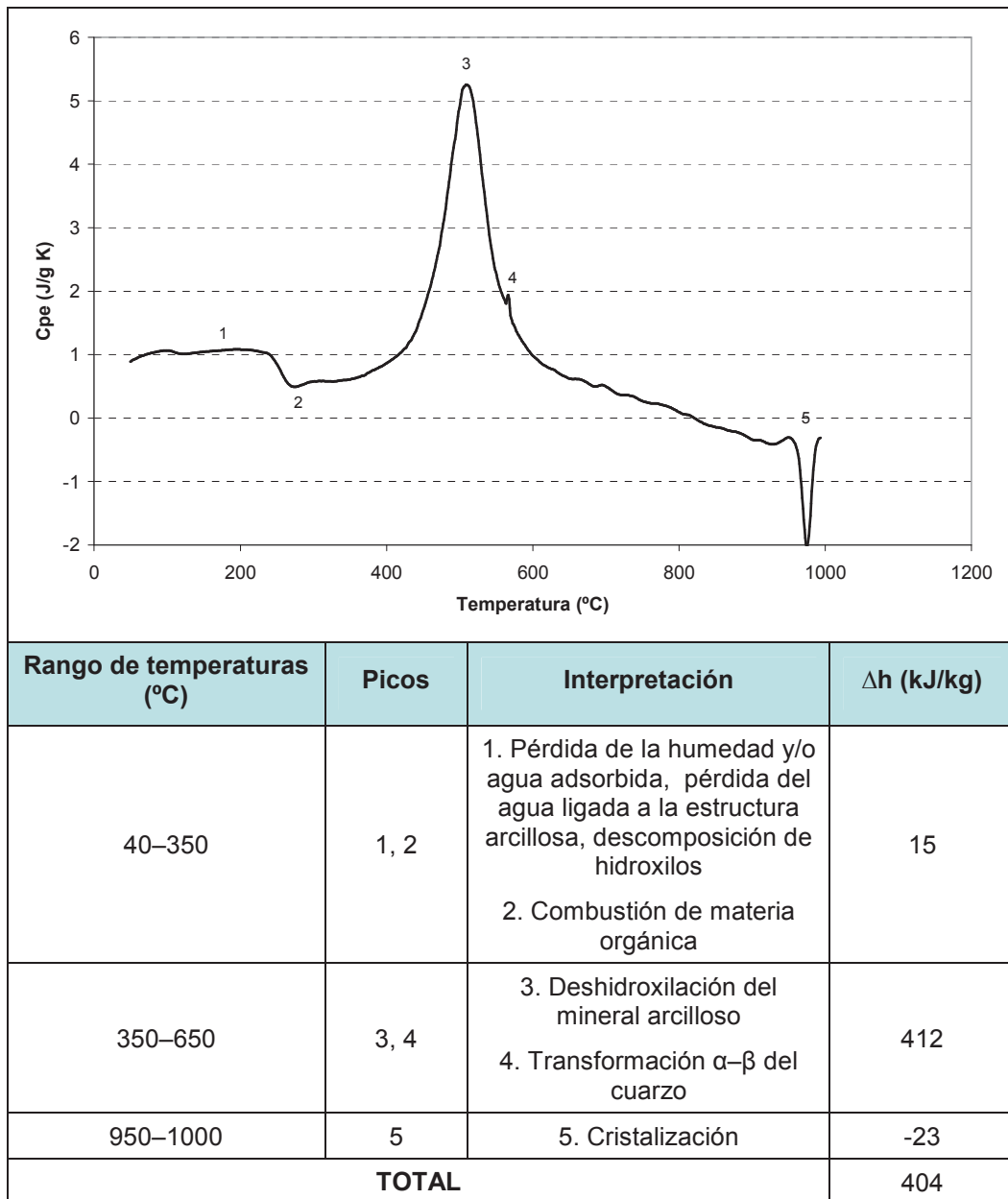


Figura 4.7. Curva de DSC y transformaciones físico-químicas identificadas en la composición de vajilla de porcelana (VP).

4.1.2.2 Método analítico

En este apartado se muestran los resultados obtenidos, aplicando la metodología descrita en el apartado 3.1.4, para cada una de las composiciones estudiadas. Con la entalpía de reacción de cada transformación individual, la cantidad de fases mineralógicas presentes en cada composición cerámica (tabla 3.2 y tabla 3.3), y aplicando la ecuación (57), se obtienen los valores de entalpía de reacción para cada una de las composiciones cerámicas estudiadas. Cuando un componente aparece en la composición inicial y final, su contribución (% en peso) a la entalpía de reacción se obtiene por diferencia entre la fracción másica inicial y final. El cálculo del error se indica en los anexos.

4.1.2.2.1 Gres rojo

Los resultados obtenidos para el gres rojo se muestran en la tabla 4.3.

Tabla 4.3. Resultados de la entalpía de reacción obtenidos para el gres rojo.

Fase	Transformaciones	Entalpía de reacción (kJ/kg i)	Fracción másica (%)	Entalpía (kJ/kg)	σ (Error) (kJ/kg)
Caolinita	Deshidroxilación	1158	15±2	174	23
Illita/ M. muscovita	Deshidroxilación	374	19±2	71	7
Clorita	Deshidroxilación	327	4±1	13	3
Cuarzo	Transformación alotrópica	11,65	24±3	3	0,7
Calcita	Descomposición térmica	1796	2±1	36	18
Dolomita	Descomposición térmica	1641	1±1	16	8
Feldespatos potásico	Fusión	207	6±2	12	3
Mullita	Cristalización	-280	9±1	-28	3
			Total	298	35

4.1.2.2.2 Gres porcelánico

Los resultados obtenidos para el gres porcelánico se muestran en la tabla 4.4.

Tabla 4.4. Resultados de la entalpía de reacción obtenidos para el gres porcelánico.

Fase	Transformaciones	Entalpía de reacción (kJ/kg i)	Fracción másica (%)	Entalpía (kJ/kg)	σ (Error) (kJ/kg)
Caolinita	Deshidroxilación	1158	19±2	220	23
Illita/ M. muscovita	Deshidroxilación	374	8±2	30	7
Cuarzo	Transformación alotrópica	11,65	7±3	1	0,7
Feldespato potásico	Fusión	207	6±2	12	3
Albita	Fusión	226	30±2	67	3
Mullita	Cristalización	-280	8±1	-23	3
			Total	307	28

4.1.2.2.3 Azulejo rojo

Los resultados obtenidos para el azulejo rojo se muestran en la tabla 4.5.

Tabla 4.5. Resultados de la entalpía de reacción obtenidos para el azulejo rojo.

Fase	Transformaciones	Entalpía de reacción (kJ/kg i)	Fracción másica (%)	Entalpía (kJ/kg)	σ (Error) (kJ/kg)
Caolinita	Deshidroxilación	1158	13±2	151	23
Illita/ M. muscovita	Deshidroxilación	374	21±2	78	7
Clorita	Deshidroxilación	327	5±1	16	3
Cuarzo	Transformación alotrópica	11,65	9±3	1	0,7
Calcita	Descomposición térmica	1796	11±1	198	18
Dolomita	Descomposición térmica	1641	1±1	16	16
Feldespatopotásico	Fusión	207	8±0,5	17	1
Albita	Fusión	226	1±0,5	2	1
Diopsido	Cristalización	-666	4±0,5	-29	3
Anortita	Cristalización	-46	26±2	-13	1
Enstantita	Cristalización	-327	1±0,5	-4	2
Total				433	35

4.1.2.2.4 Azulejo blanco

Los resultados obtenidos para el azulejo blanco se muestran en la tabla 4.6.

Tabla 4.6. Resultados de la entalpía de reacción obtenidos para el azulejo blanco.

Fase	Transformaciones	Entalpía de reacción (kJ/kg i)	Fracción másica (%)	Entalpía (kJ/kg)	σ (Error) (kJ/kg)
Caolinita	Deshidroxilación	1158	18±2	208	23
Illita/ M. muscovita	Deshidroxilación	374	13±2	49	7
Cuarzo	Transformación alotrópica	11,65	10±3	1	0,7
Calcita	Descomposición térmica	1796	11±1	198	18
Feldespatopotásico	Fusión	207	7±0,5	15	2
Wollastonita	Cristalización	-761	3±0,5	-25	4
Anortita	Cristalización	-46	26±2	-9	1
Gelenita	Cristalización	-500	1±0,5	-5	3
Mullita	Cristalización	-280	4±1	-12	3
			Total	418	36

4.1.2.2.5 Ladrillo blanco

Los resultados obtenidos para el ladrillo blanco se muestran en la tabla 4.7.

Tabla 4.7. Resultados de la entalpía de reacción obtenidos para el ladrillo blanco.

Fase	Transformaciones	Entalpía de reacción (kJ/kg i)	Fracción másica (%)	Entalpía (kJ/kg)	σ (Error) (kJ/kg)
Caolinita	Deshidroxilación	1158	6±2	69	23
Illita/ M. muscovita	Deshidroxilación	374	16±2	56	11
Clorita	Deshidroxilación	327	3±1	10	3
Paragonita	Deshidroxilación	236	6±1	14	2
Calcita	Descomposición térmica	1796	10±1	180	18
Dolomita	Descomposición térmica	1641	12±1	197	16
Orujillo	Combustión	-16663	0,7±0,05	-117	8
Diópsido	Cristalización	-666	4±0,5	-31	3
Akermanita	Cristalización	-636	26±2	-37	3
Total				341	42

4.1.2.2.6 Teja blanca

Los resultados obtenidos para la teja blanca se muestran en la tabla 4.8.

Tabla 4.8. Resultados de la entalpía de reacción obtenidos para la teja blanca.

Fase	Transformaciones	Entalpía de reacción (kJ/kg i)	Fración másica (%)	Entalpía (kJ/kg)	σ (Error) (kJ/kg)
Caolinita	Deshidroxilación	1158	4±2	46	23
Illita/ M. muscovita	Deshidroxilación	374	13±2	49	7
Calcita	Descomposición térmica	1796	21±1	377	18
Dolomita	Descomposición térmica	1641	3±1	49	16
Albita	Fusión	226	1±0,5	1	1
Wollastonita	Cristalización	-761	5±0,5	-44	4
Gelenita	Cristalización	-500	6±1	-35	5
Diopsido	Cristalización	-666	4±4	-31	27
Total				411	62

4.1.2.2.7 Vajilla de porcelana

Los resultados obtenidos para la vajilla de porcelana se muestran en la tabla 4.9.

Tabla 4.9. Resultados de la entalpía de reacción obtenidos para la vajilla de porcelana.

Fase	Transformaciones	Entalpía de reacción (kJ/kg i)	Fración másica (%)	Entalpía (kJ/kg)	σ (Error) (kJ/kg)
Caolinita	Deshidroxilación	1158	50±2	579	23
Illita/ M. muscovita	Deshidroxilación	374	10±2	37	7
PVA	Combustión	-21310	0,61±0,05	-130	11
PEG	Combustión	-26753	0,20±0,05	-53	13
Total				430	33

Un resumen de los resultados obtenidos mediante el método analítico se muestra en la tabla 4.10.

Tabla 4.10. Calor de reacción de las siete composiciones cerámicas estudiadas.

Composición		Método analítico (kJ/kg producto crudo)
Gres rojo	GR	298±35
Gres porcelánico	GP	307±28
Azulejo rojo	AR	433±35
Azulejo blanco	AB	418±36
Ladrillo blanco	LB	341±42
Teja blanca	TJ	411±62
Vajilla de porcelana	VP	430±33

4.1.2.3 Comparativa

En la tabla 4.11 se presenta un resumen de los calores de reacción determinados en las siete composiciones de cerámica tradicional, obtenidos por el método experimental y por el método analítico, así como la diferencia en el resultado obtenida por los dos métodos. En este caso se han expresado los resultados en cifras significativas.

Tabla 4.11. Comparativa del calor de reacción de las composiciones estudiadas.

Composición		Calor de reacción		
		Método experimental (kJ/kg producto crudo)	Método analítico (kJ/kg producto crudo)	Diferencia (%)
Gres rojo	GR	300±30	300±35	0
Gres porcelánico	GP	300±30	310±28	-1
Azulejo rojo	AR	420±42	430±35	-3
Azulejo blanco	AB	440±44	420±36	5
Ladrillo blanco	LB	320±32	340±42	6
Teja blanca	TJ	420±42	410±62	3
Vajilla de porcelana	VP	400±40	430±30	8

De los resultados mostrados en las figuras 5.1 a 5.7 y en la tabla 4.11, se pueden extraer las siguientes observaciones:

- Las figuras muestran que, en todas las composiciones, tienen lugar varias transformaciones en el material cuando los productos crudos se calientan desde temperatura ambiente hasta alrededor de los 800 °C. Las transformaciones identificadas como más importantes han sido la eliminación del agua libre (humedad), la combustión de la materia orgánica, la transformación alotrópica del α - β -cuarzo, la pérdida de los grupos OH⁻ en las arcillas, y la descomposición de los carbonatos en las composiciones que los contienen.
- Entre los 800 °C hasta la temperatura máxima de cocción programada (entre 850 °C y 1200 °C, dependiendo de la composición) se desarrollan las transformaciones físico-químicas que determinan las propiedades finales del producto y los cambios dimensionales más importantes (contracción) en los productos de baja porosidad (gres rojo, gres porcelánico y porcelana), y la formación de fases cristalinas estables (silicatos de calcio) en el caso de los productos con soporte poroso (azulejos porosos y cerámicas estructurales).
- Desde el punto de vista energético, la deshidroxilación de los minerales arcillosos y la descomposición de los carbonatos son las principales reacciones endotérmicas, mientras la combustión de materia orgánica es el mayor proceso exotérmico. Por lo tanto, el calor total de reacción depende principalmente de estas transformaciones.
- La tabla 4.11 muestra que la diferencia entre los valores del calor de reacción obtenidos por el método analítico y los obtenidos por el método experimental para todas las composiciones ha sido menor del 10%, y el valor se encuentra dentro del intervalo de incertidumbre. Por tanto, los valores obtenidos por el método analítico muestra buena concordancia con los datos experimentales.
- Los resultados obtenidos muestran que en la composición en la que se introduce materia orgánica es necesario tener en cuenta su contenido. En la composición VP, por ejemplo, los aditivos orgánicos utilizados como aglutinante y plastificante modifican significativamente el calor de reacción. Obviamente este efecto es mayor en la composición LB, porque en esta composición la materia orgánica se introduce específicamente como combustible para reducir el consumo de energía del horno.
- El consumo por unidad de masa muestra que el AB, AR y la composición de TJ consumen mayor cantidad de energía, seguidas por la composición de VP, las primeras debido a su mayor contenido en carbonatos y esta última por su alto contenido en caolinita. Aunque la composición LB presenta el mayor contenido en carbonatos, su consumo de energía se encuentra en una situación intermedia. Esto probablemente esté relacionado con la cantidad de materia orgánica añadida en la composición y la relativamente baja temperatura de cocción. Las composiciones del GP y GR presentan el menor consumo específico de energía, principalmente debido a su bajo contenido en carbonatos.

Finalmente se ha realizado una representación de los resultados obtenidos (tabla 4.11) para poder llevar a cabo una comparación visual (figura 4.8), donde las entalpías de reacción de las siete composiciones calculadas por el método analítico se han representado gráficamente frente a aquellas obtenidas experimentalmente.

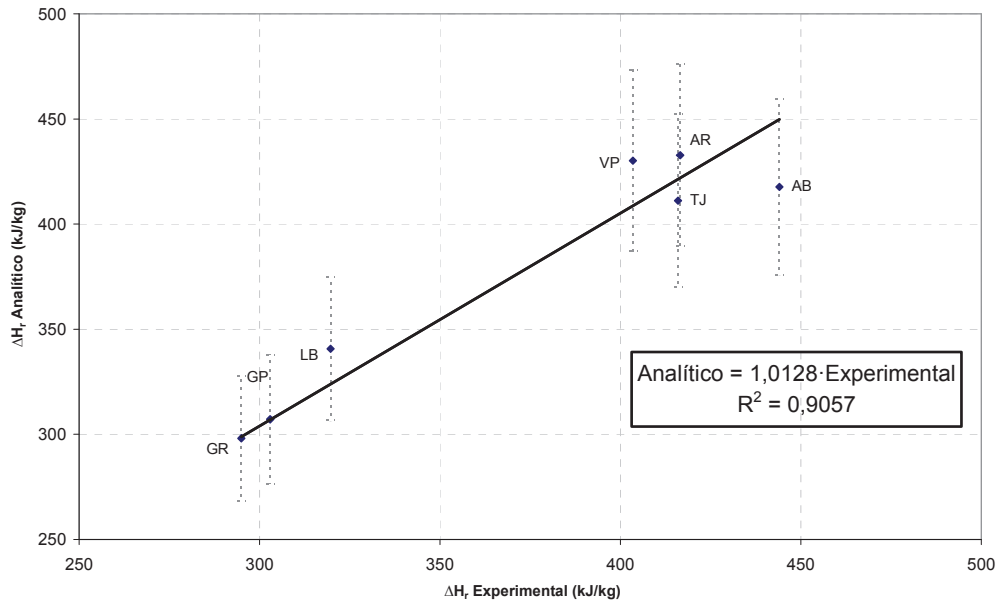


Figura 4.8. Datos experimentales del calor de reacción frente los obtenidos mediante el método analítico.

La figura 4.8 muestra que, efectivamente, hay una marcada relación entre los dos conjuntos de valores, y que ésta es lineal, obteniéndose un coeficiente de regresión de 0,9057, y una pendiente próxima a 1.

Por ello, a partir de estos resultados se concluye que el método analítico propuesto basado en el análisis mineralógico de la composición antes y después, es apropiado para realizar la estimación del calor de transformación de composiciones cerámicas, en el rango estudiado de calor de reacción.

4.2 Estudio energético en un horno continuo de rodillos

A continuación se exponen los resultados obtenidos en los balances de materia, energía, entropía y exergía llevados a cabo en este trabajo.

El horno estudiado es un horno monoestrato de rodillos de la marca Siti, y el producto procesado durante la realización de este estudio era gres porcelánico. Las características del horno estudiado han sido descritas en el apartado 3.2.1. Las principales características del producto fabricado y algunos parámetros de funcionamiento del horno se indican en la tabla 4.12.

Tabla 4.12. Características del producto y parámetros funcionales del horno.

PRODUCTO	Tipo	Gres porcelánico
	Dimensiones	60 cm x 60 cm
	Peso específico	25,5 kg coc/m ²
	Espesor	11,31 mm
PARÁMETROS FUNCIONALES	Duración total del ciclo (frío a frío)	50 min.
	Temperatura máxima de cocción	1190 °C
	Producción	185242 kg coc/día
		2,144 kg coc/s
7264 m ² /día		
CONSUMO	Caudal de gas natural	455 m ³ /h
		0,092 kg/s

Los ciclos de temperatura programados en las cámaras superior e inferior del horno se han representado en la figura 4.9. La línea negra continua vertical indica el punto de separación entre la zona de cocción, y la zona de enfriamiento.

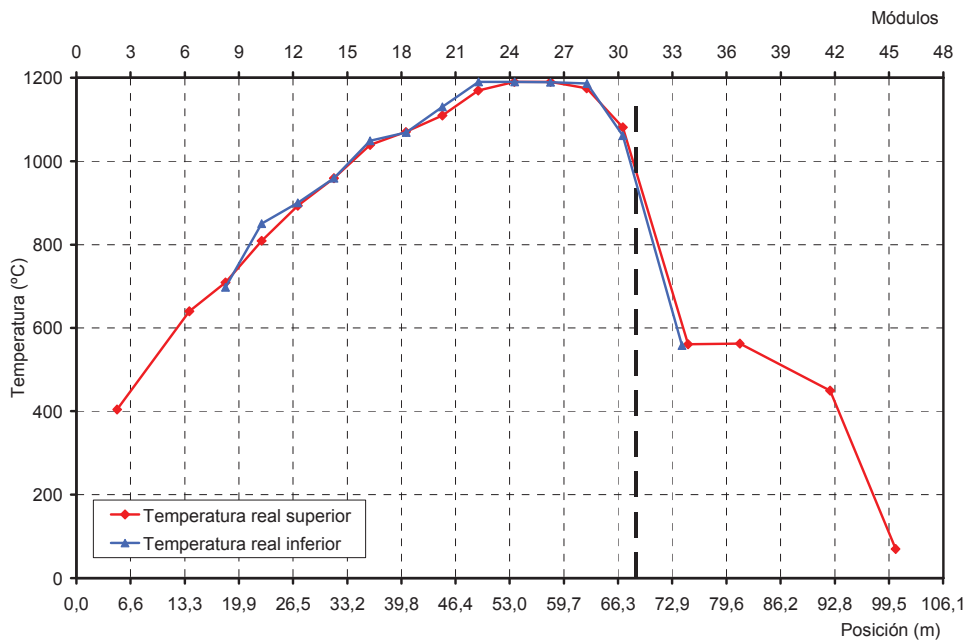


Figura 4.9. Ciclo de cocción establecido en el horno estudiado.

4.2.1 Balance de materia

En este apartado se muestran los resultados obtenidos en el balance de materia realizado en el horno en los dos casos explicados previamente, es decir, el balance del horno completo (caso 1), y dividiéndolo en dos zonas (caso 2), tal como se muestra en la figura 4.10.

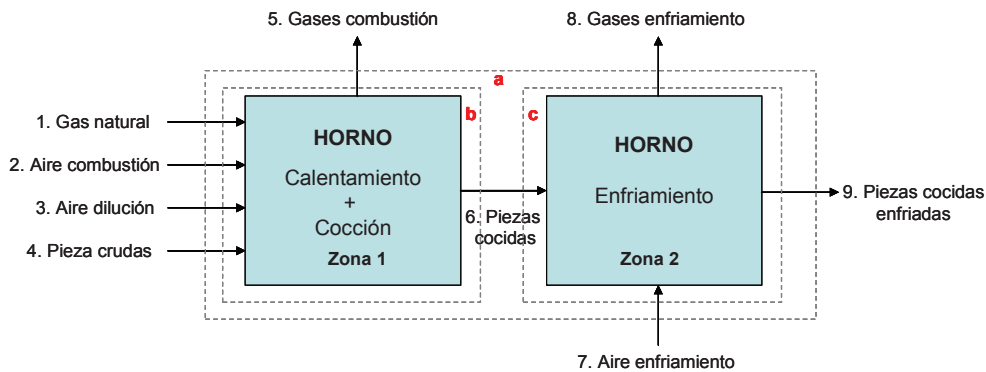


Figura 4.10. Corrientes que intervienen en el balance de materia, y entorno del balance.

Antes de analizar los resultados del balance de materia en el horno, es necesario realizar los siguientes comentarios:

- El caudal de **entrada de gases de enfriamiento** a la parte final del horno se ha cuantificado considerando que el caudal total de aire ambiente que entra al horno como aire de enfriamiento, es el mismo que sale del horno por la chimenea de enfriamiento.
- El caudal de **entrada de aire comburente** se ha determinado experimentalmente, en la conducción general que lo introduce al sistema de combustión.

- El caudal másico de las **piezas cocidas**, tras pasar la zona de máxima temperatura, es el mismo que el de las piezas cocidas enfriadas. Es decir, se considera que en el enfriamiento no existen pérdidas por calcinación en el material procesado.

Para realizar los balances se considera que las dos zonas se comportan como dos unidades independientes, lo que puede no ser estrictamente correcto (Mezquita et al., 2014), ya que parte de los gases de enfriamiento que circulan por el interior del horno pueden pasar a la zona de cocción, o viceversa.

Para considerar si esta suposición se cumple en el horno estudiado, se determinó experimentalmente la presión estática y el contenido de oxígeno en su interior. Así se puede obtener información acerca de la circulación de los gases en el interior del horno y saber si existe intercambio de gases entre las zonas de cocción y enfriamiento. Se comprobó que, efectivamente, no hay intercambio entre dichas zonas, o si lo hay es poco significativo y, por tanto se pueden considerar de manera independiente.

Las medidas se realizaron introduciendo una sonda a través de las mirillas situadas a lo largo de la pared lateral derecha del horno, según el sentido de avance de las piezas.

En la tabla 4.13 se muestran los puntos de presión estática (en milímetros de columna de agua, mm.c.a.) y contenido en oxígeno (% en volumen) medidos en la cámara superior del horno.

Tabla 4.13. Puntos de presión estática y oxígeno. Cámara superior del horno.

Parámetro	Presión estática (mm.c.a.)	Oxígeno (% en volumen)
Final de cocción	0,5	10,3
Inicio de enfriamiento	0,5	20,9

La presencia de un punto de máxima presión en el inicio de la zona de enfriamiento determinaría dos sentidos de circulación de los gases: uno hacia la entrada del horno y otro hacia la salida. Dado que en ambas zonas están a la misma presión estática, el paso de gases de una zona a la otra debe ser nulo o muy reducido, por lo que en el balance se considera que no hay trasvase de gases entre ambas zonas.

Una vez realizadas las aclaraciones anteriores, los resultados obtenidos tras la realización del balance de materia en el horno son los que se muestran a continuación.

4.2.1.1 Balance de materia en el horno completo

En la tabla 4.14 se muestran los resultados obtenidos en las medidas experimentales del balance de materia en el horno completo (caso 1), indicando los flujos másicos de entrada y salida al horno y la temperatura de cada corriente. El número entre paréntesis indica la referencia dada en la figura 4.10 para cada flujo másico involucrado en el balance.

Tabla 4.14. Características de las corrientes másicas de entrada y salida en el horno.

Flujos	Corriente	Símbolo	T(K)	\dot{m}_i (kg/s)	Contribución porcentual (%)	
Flujos de entrada	(1) Gas natural	\dot{m}_g	306,3	0,092	0,45	
	(2) Aire comburente	\dot{m}_{ac}	306,3	2,159	10,48	
	(7) Aire de enfriamiento	\dot{m}_{ae}	306,3	13,272	64,41	
	(3) Aire de dilución	\dot{m}_{ad}	306,3	2,860	13,88	
	(4) Piezas crudas	Sólido seco	\dot{m}_{cr}	306,3	2,215	10,75
		H ₂ O	$\dot{m}_{cr} \cdot X_p$	306,3	0,0068	0,03
TOTAL				20,60	100	
Flujos de salida	(5) Gases de combustión	\dot{m}_{gc}	511,8	5,189	25,19	
	(9) Piezas cocidas enfriadas	\dot{m}_{cc}	387,4	2,144	10,41	
	(8) Gases de enfriamiento	\dot{m}_{ge}	425,0	13,272	64,41	
TOTAL				20,60	100	

4.2.1.2 Balance de materia en el horno dividido en 2 zonas

En la tabla 4.15 se muestran los resultados del balance de materia realizado en la zona 1 (entorno b) del horno, mientras que en la tabla 4.16 se muestran los resultados del balance de materia en la zona 2 (entorno c). El número entre paréntesis indica la referencia dada en la figura 4.10 para cada flujo másico involucrado en el balance.

Tabla 4.15. Características de las corrientes másicas de entrada y salida. Zona 1.

Flujos	Corriente	Símbolo	T(K)	\dot{m}_i (kg/s)	Contribución porcentual (%)	
Flujos de entrada	(1) Gas natural	\dot{m}_g	306,3	0,092	1,25	
	(2) Aire comburente	\dot{m}_{ac}	306,3	2,159	29,44	
	(3) Aire de dilución	\dot{m}_{ad}	306,3	2,860	39,01	
	(4) Piezas sin cocer	Sólido seco	\dot{m}_{cr}	306,3	2,215	30,21
		H ₂ O	$\dot{m}_{cr} \cdot X_p$	306,3	0,0068	0,09
TOTAL				7,33	100	
Flujos de salida	(5) Gases de combustión	\dot{m}_{gc}	511,8	5,189	70,76	
	(6) Piezas cocidas calientes	\dot{m}_{cc}	1463	2,144	29,24	
TOTAL				7,33	100	

Tabla 4.16. Características de las corrientes másicas de entrada y salida. Zona 2.

Flujos	Corriente	Símbolo	T(K)	\dot{m}_i (kg/s)	Contribución porcentual (%)
Flujos de entrada	(6) Piezas cocidas calientes	\dot{m}_{cc}	1463	2,144	14,00
	(7) Aire de enfriamiento	\dot{m}_{ae}	306,3	13,27	86,00
TOTAL				15,41	100
Flujos de salida	(8) Gases de enfriamiento	\dot{m}_{ge}	425,0	13,27	86,00
	(9) Piezas cocidas (enfriadas)	\dot{m}_{cc}	387,4	2,144	14,00
TOTAL				15,41	100

4.2.1.3 Discusión de los resultados obtenidos en ambos casos

De la tabla 4.14, tabla 4.15 y tabla 4.16, cabe destacar que:

- En el horno circula un flujo másico total de 20,60 kg/s, siendo la relación 9:1 entre gaseosos y sólidos. Es decir, las piezas representan sólo un 10% del flujo másico en el global del horno.
- La cantidad de aire total (combustión, dilución y enfriamiento) utilizado en estos hornos supone el mayor flujo másico. Destaca el caudal másico que se introduce como aire de enfriamiento del material, que llega a ser hasta el 64%. Concretamente, la relación aire de enfriamiento-piezas es de 6,2 kg de aire por kg de producto cocido.
- Cabe destacar el elevado valor del caudal másico de aire de dilución en la zona del horno 1, que se introduce en varias partes fundamentalmente por dos razones: 1) incrementar el contenido en oxígeno en el horno y 2) reducir la temperatura de los gases de salida para no superar la temperatura máxima de operación del ventilador (que suele ser de 250 °C).

4.2.2 Balance de energía

A continuación se exponen las principales características de la composición utilizada, así como los resultados del balance de energía realizado.

La composición de gres porcelánico procesada durante la realización de este estudio, es la que ha sido analizada en la primera parte de esta memoria (tabla 3.1, tabla 3.2, tabla 3.3, tabla 3.4). Por tanto, el análisis térmico mediante DSC se muestra en la figura 4.2.

En este análisis se determinó el calor implicado en el proceso de cocción por unidad de masa de muestra (desde 40 a 1190 °C), teniendo en cuenta las reacciones endotérmicas y exotérmicas que sufre la composición durante el ciclo de cocción. Durante la cocción se identificaron principalmente seis transformaciones físicas y químicas, que se reflejan en la curva que relaciona la capacidad calorífica del material en función de la temperatura (figura 4.2), donde también se indican las transformaciones observadas en el material, así como la energía intercambiada en cada una de ellas.

El valor de la entalpía de reacción de la composición de gres porcelánico obtenido a partir del análisis térmico fue de 303 kJ/kg material crudo y seco, y el obtenido mediante el método analítico desarrollado en la primera parte de la tesis fue de 307 kJ/kg material crudo y seco. Al valor del calor de reacción se le tiene que añadir el valor de la entalpía de evaporación del agua, teniendo en cuenta la humedad del material a la entrada del horno. Los valores del calor específico medio del gres porcelánico crudo y cocido obtenidos en el ensayo fueron de 0,751 y 0,762 kJ/(kg·K), respectivamente.

En los cálculos del balance energético, para el cálculo de la entalpía de reacción del material procesado, se ha utilizado el valor de calor de reacción obtenido mediante el método analítico (307 kJ/kg). Su elección ha venido motivada porque para llevar a cabo los balances de entropía y exergía se han utilizado las reacciones que tienen lugar durante el tratamiento térmico del gres porcelánico, para calcular las variaciones de entropía y energía libre de Gibbs. Por este motivo, y para ser coherentes, se ha decidido utilizar el mismo criterio en el balance de energía.

En la tabla 4.17 se muestran algunos de los valores necesarios para aplicar las ecuaciones y calcular los flujos de energía.

Tabla 4.17. Características de las corrientes de entrada y salida del horno.

Flujos		Símbolo	\dot{m}_i (kg/s)	T (K)	c_{pi} (kJ/kg K)	$h_i (T_i)$ (kJ/kg K)	$h_o (T_o)$ (kJ/kg K)
Gas natural		\dot{H}_g	0,092	306,3	2,150	-	-
Aire comburente		\dot{H}_{ac}	2,159	306,3	1,005	306,5	298,2
Aire de enfriamiento		\dot{H}_{ae}	13,27	306,3	1,005	306,5	298,2
Aire de dilución		\dot{H}_{ad}	2,860	306,3	1,005	306,5	298,2
Piezas sin cocer	Sólido seco	\dot{H}_{cr}	2,215	306,3	0,751	-	-
	H ₂ O		0,0068	306,3	4,182	-	-
Gases de combustión	CO ₂	\dot{H}_{gc}	5,189	511,8	0,846	413,7	212,8
	H ₂ O			511,8	0,462	957,2	549,8
	O ₂			511,8	0,918	473,1	271,3
	N ₂			511,8	1,039	532,9	309,5
Piezas cocidas calientes		\dot{H}_{ccc}	2,144	1463	0,762	-	-
Piezas cocidas enfriadas		\dot{H}_{ccf}	2,144	387,4	0,762	-	-
Gases de enfriamiento		\dot{H}_{ge}	13,27	425,0	1,005	426,3	298,2

En la tabla 4.18 se muestra la temperatura media determinada experimentalmente en las paredes, bóveda y solera del horno. También se indica el área total de horno, así como el área de cada una de las zonas en las que se ha sido dividido.

Tabla 4.18. Características de los flujos de calor.

Flujos de calor	Símbolo	T media (K)	Zona	Área total (m ²)
Paredes	\dot{Q}_{pb}	331,3	Zona 1	208,8
	\dot{Q}_{pc}	322,0	Zona 2	99,9
	\dot{Q}_p	327,6	Horno completo	308,7
Bóveda	\dot{Q}_{pb}	356,6	Zona 1	240,6
	\dot{Q}_{pc}	343,3	Zona 2	148,0
	\dot{Q}_p	351,4	Horno completo	388,5
Solera	\dot{Q}_{pb}	332,6	Zona 1	240,6
	\dot{Q}_{pc}	321,4	Zona 2	148,0
	\dot{Q}_p	328,2	Horno completo	388,5

4.2.2.1 Resultados obtenidos en los balances de energía

4.2.2.1.1 Balance de energía en el horno completo

Un esquema del horno estudiado se presenta en la figura 4.11, en el que se señala el entorno considerado para la realización del balance energético.

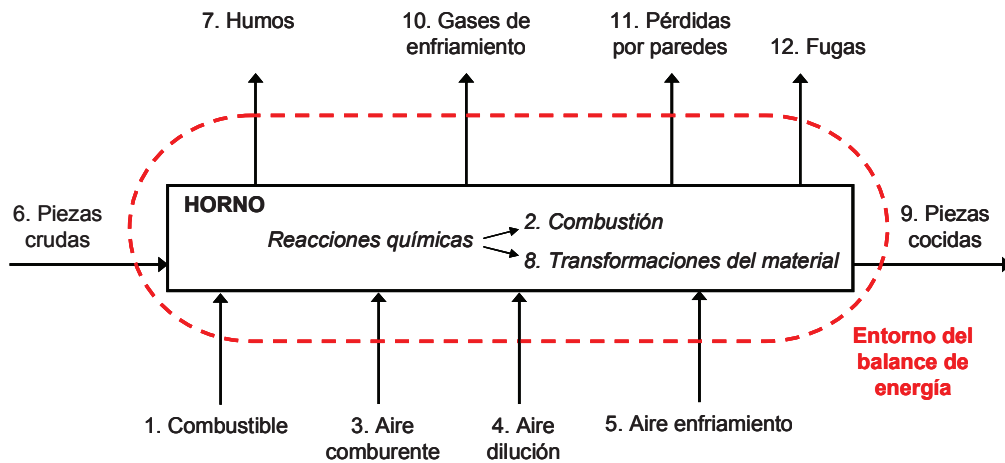


Figura 4.11. Esquema del horno estudiado y entorno del balance de energía térmica.

Las entalpías de cada flujo de energía y su contribución (porcentual) al balance de energía se muestran en la tabla 4.19. El número entre paréntesis indica la referencia dada en la figura 4.11 para cada flujo involucrado en el balance.

La combustión del gas natural y la cocción del producto, constituyen un aporte y un consumo de energía, respectivamente, por lo que en los resultados del balance se muestran en los apartados de energía aportada y energía disipada, respectivamente.

Tabla 4.19. Resultados obtenidos del balance de energía en el horno completo.

ENERGÍA	Corriente	Símbolo	Energía (kW)	Contribución porcentual (%)
APORTADA	(1) Combustible	\dot{H}_g	1,64	0,04
	(2) Combustión	$-\Delta\dot{H}_g^0$	4497	96,39
	(3) Comburente	\dot{H}_{ac}	18,01	0,39
	(4) Aire ambiente de dilución	\dot{H}_{ad}	23,87	0,51
	(5) Aire de enfriamiento	\dot{H}_{ae}	110,73	2,37
	(6) Piezas crudas	\dot{H}_{cr}	14,04	0,30
	TOTAL	---	4665,31	100
DISIPADA	(7) Gases de combustión	\dot{H}_{gc}	1174,20	25,17
	(8) Transf. físico-químicas	$\Delta\dot{H}_r^0$	697,31	14,95
	(9) Piezas cocidas	\dot{H}_{cc}	145,95	3,13
	(10) Gases de enfriamiento	\dot{H}_{ge}	1700,63	36,45
	(11) Pérdidas por paredes	\dot{Q}_p	387,98	8,32
	(12) Fugas	\dot{Q}_f	559,25	12,00
	TOTAL	---	4665,31	100

Todas las corrientes de entrada al horno suponen un aporte de energía, aunque de pequeño valor, debido a que la temperatura de éstas era ligeramente superior a la temperatura de referencia del balance (298 K).

En la figura 4.12 se ha representado un diagrama de Sankey, basado en los resultados mostrados en la tabla 4.19.

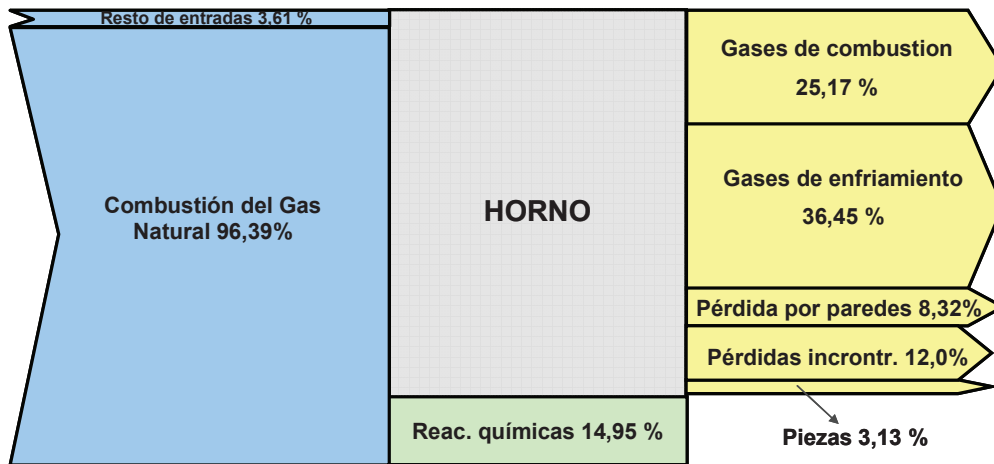


Figura 4.12. Diagrama de Sankey del balance de energía en el horno completo.

4.2.2.1.2 Balance de energía en el horno dividido en 2 zonas

Las entalpías de cada flujo de energía y su contribución (porcentual) al balance de energía en cada una de las zonas en las que se ha dividido el horno se muestran en la tabla 4.20 para la zona 1, y en la tabla 4.21 para la zona 2. El número entre paréntesis indica la referencia dada en la figura 4.13 para cada flujo involucrado en el balance.

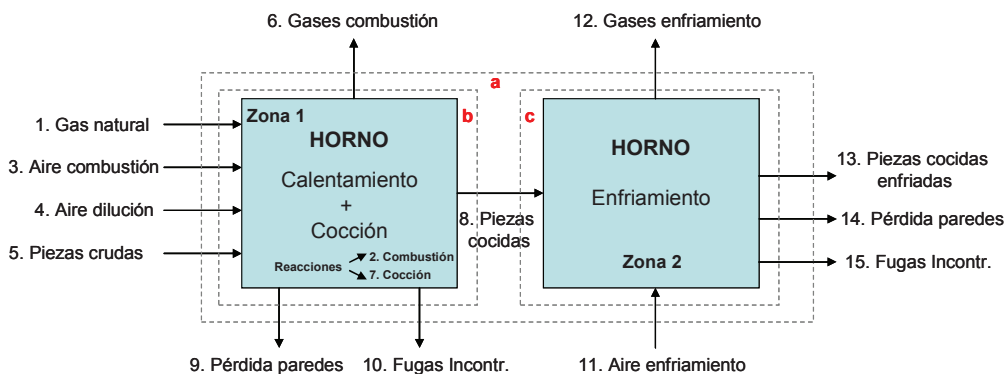


Figura 4.13. Esquema del horno dividido en 2 zonas y entorno de los balances.

Tabla 4.20. Resultados obtenidos del balance de energía. Zona 1 del horno.

ENERGÍA	Corriente	Símbolo	Energía (kW)	Contribución porcentual (%)
APORTADA	(1) Combustible	\dot{H}_g	1,64	0,04
	(2) Combustión	$-\Delta\dot{H}_g^0$	4497	98,74
	(3) Comburente	\dot{H}_{ac}	18,01	0,40
	(4) Aire ambiente de dilución	\dot{H}_{ad}	23,87	0,52
	(5) Piezas crudas	\dot{H}_{cr}	14,04	0,31
	TOTAL	---	4555	100
DISIPADA	(6) Gases de combustión	\dot{H}_{gc}	1174,20	25,78
	(7) Transf. físico-químicas	$\Delta\dot{H}_r^0$	697,31	15,31
	(8) Piezas cocidas calientes	\dot{H}_{ccc}	1901,97	41,76
	(9) Pérdidas por paredes	$-\dot{Q}_{pb}$	285,59	6,27
	(10) Fugas	$-\dot{Q}_{fb}$	495,52	10,88
	TOTAL	---	4555	100

Tabla 4.21. Resultados obtenidos del balance de energía. Zona 2 del horno.

ENERGÍA	Corriente	Símbolo	Energía (kW)	Contribución porcentual (%)
APORTADA	(8) Piezas cocidas calientes	\dot{H}_{ccc}	1901,97	94,50
	(11) Aire de enfriamiento	\dot{H}_{ae}	110,73	5,50
	TOTAL	---	2012,71	100
DISIPADA	(12) Gases enfriamiento	\dot{H}_{ge}	1700,63	84,49
	(13) Piezas cocidas frías	\dot{H}_{ccf}	145,95	7,25
	(14) Pérdidas por paredes	$-\dot{Q}_{pc}$	102,39	5,09
	(15) Fugas	$-\dot{Q}_{fc}$	63,73	3,17
	TOTAL	---	2012,71	100

4.2.2.1.3 Discusión de los resultados obtenidos en ambos casos

La tabla 4.19 y la figura 4.12, muestran que el aporte de energía al horno de cocción de baldosas se realiza, mayoritariamente, mediante la combustión de gas natural en los quemadores. Este aporte, de 4497 kW, supone el 96% del total, y es el único aporte energético que supone un coste para la empresa.

El resto de la energía de entrada la proporcionan las corrientes que se incorporan al horno a baja temperatura, como son las piezas (0,30%), el aire de enfriamiento (2,37%), el aire comburente (0,39%) y el aire ambiente de dilución (0,51%) que se incorpora a la chimenea de humos.

Las transformaciones físico-químicas del material requieren solamente el 14,95% de la energía introducida en el horno. A pesar de ser un producto gresificado, cuya temperatura de cocción es de casi 1190 °C, y de tener un ciclo de cocción de casi una hora, la cantidad de energía utilizada en las reacciones químicas es relativamente pequeña, en comparación con los restantes consumos de energía.

Las medidas experimentales muestran que el total de energía perdida a través de las chimeneas es de 2875 kW (más del 61 % de toda la energía aportada al horno).

A través de la chimenea de los gases de combustión se pierde el 25 % de la energía aportada al horno. Aproximadamente el 36% de la energía introducida en el horno se disipa a través de la chimenea de los gases de enfriamiento. Parte de esta energía podría ser fácilmente recuperable a otras instalaciones implementando acciones de ahorro energético, como por ejemplo llevando parte de estas corrientes hasta los secaderos, reduciendo de este modo su consumo energético.

Las pérdidas de energía a través de las paredes del horno (8%) y las fugas o pérdidas incontroladas (12%) son significativas. Estos resultados muestran

que el aislamiento térmico utilizado en el horno no es capaz de evitar la pérdida de una cantidad importante de energía, que asciende a casi el 20 % de toda la energía aportada al horno. Sería conveniente mejorar la calidad del aislamiento térmico de los hornos reduciendo su conductividad térmica o aumentando su espesor, para reducir estas pérdidas de energía.

Cuando se analizan los resultados obtenidos del balance realizado en el horno en 2 zonas, se observa que:

- El total de la energía térmica consumida en el horno se produce en la zona 1, es decir, durante el calentamiento y cocción del material cerámico.
- Las principales pérdidas de energía en esta zona son los gases de combustión, por los que se pierde el 26% del total de energía introducida, y el calor que contienen las piezas una vez cocidas y que abandonan la zona 1 del horno a la temperatura máxima de cocción. Por estos motivos las piezas cocidas contienen el 42% de la energía aportada en el horno.
- En esta zona, las pérdidas por paredes y las fugas incontroladas son más elevadas debido a que es en esta zona donde se lleva a cabo la cocción del material, y en el interior del horno se alcanzan temperaturas de unos 1200 °C.
- En la zona 2, la energía se aporta por la entalpía de las piezas cocidas, que abandonan la zona 1 del horno a la temperatura máxima de cocción. Esta zona actúa como un intercambiador de calor, donde el aire ambiente introducido enfría el material hasta disminuir su temperatura a temperaturas cercanas a la temperatura ambiente intercambiando calor con dicho aire. En esta zona es conveniente optimizar al máximo el enfriamiento del material porque, parte de la energía que contienen las piezas y que pasa a los gases de enfriamiento se podría aprovechar en el mismo horno, como aire comburente precalentado, o llevarlo a los secaderos de producto recién prensado y así reducir su consumo energético.

4.2.2.1.4 Análisis detallado de las pérdidas por las paredes

En la figura 4.14 se ha representado el flujo de calor por convección y radiación (W/m^2) a través de las paredes y la bóveda de cada módulo del horno. La línea discontinua negra vertical situada en la posición 68,5 m (Módulo 32) indica el final de la zona de cocción e inicio del enfriamiento.

En esta figura se observa como las mayores pérdidas de energía se producen a través de la bóveda. Esto es debido en parte, a que la densidad de los gases se reduce a medida que aumenta su temperatura, y por tanto, al ser más ligeros, ascienden hacia la parte superior del horno, deteriorando el material aislante y provocando el calentamiento de la bóveda.

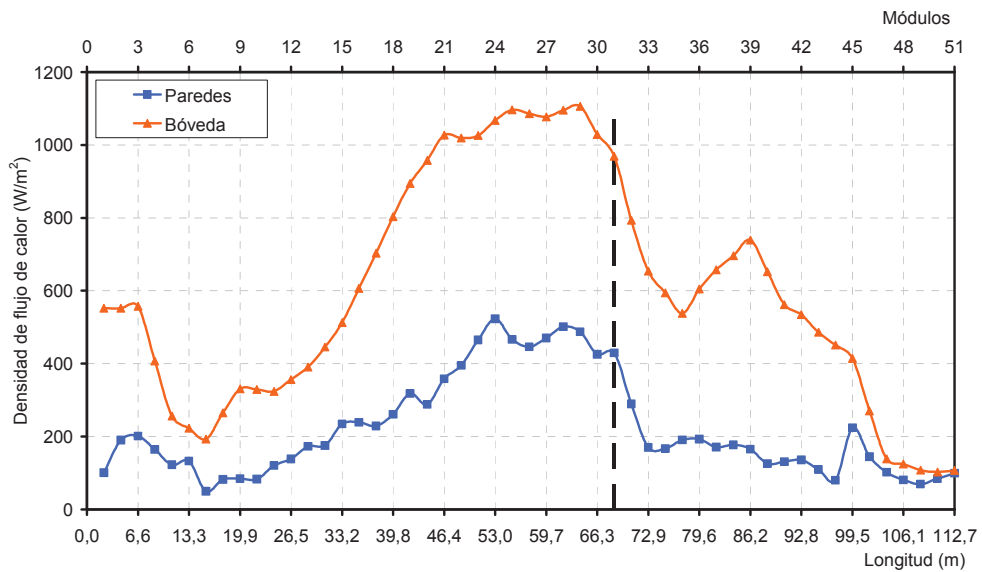


Figura 4.14. Pérdidas de energía a través de las paredes y la bóveda del horno analizado.

A continuación se muestran algunas fotografías y termografías tomadas en las paredes del horno.

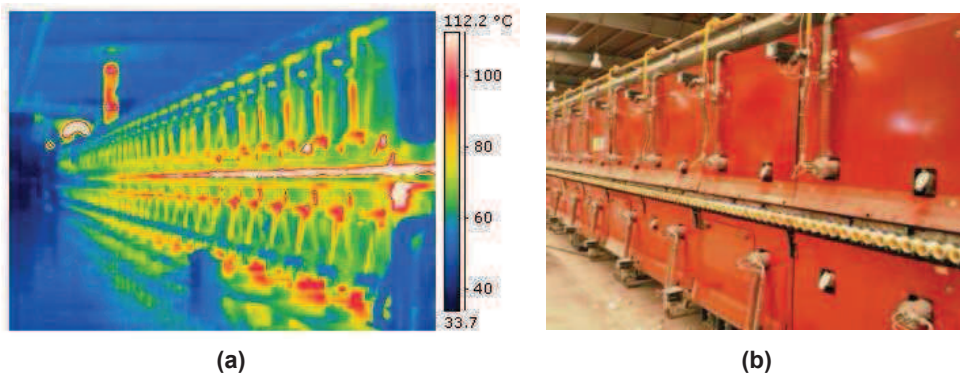


Figura 4.15. Termografía (a) y fotografía (b) de la pared lateral derecha del horno.

Observando las termografías tomadas en la bóveda y en la pared del horno (figura 4.16) se aprecia que la temperatura de la bóveda es sensiblemente superior a la de la pared.

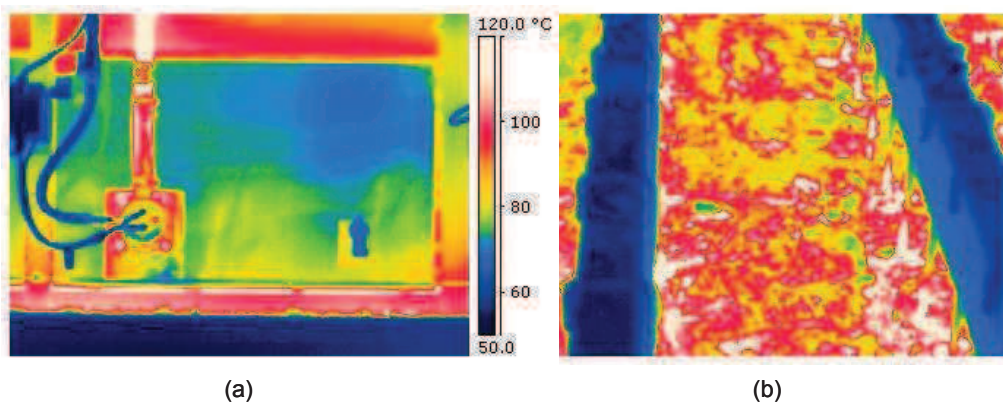


Figura 4.16. Termografías de la pared lateral (a) y la bóveda (b) de un módulo del horno.

En la tabla 4.22 se muestra la densidad de flujo medio a través de las paredes, bóveda y solera del horno, distinguiendo entre las zonas de calentamiento y cocción, y enfriamiento.

Tabla 4.22. Pérdidas de energía a través de la superficie del horno.

Superficie considerada	Flujo medio de calor (W/m^2)	Densidad de flujo de calor medio (W/m^2)	Temperatura media ($^{\circ}C$)
Calentamiento y cocción	Paredes	269	58
	Bóveda	686	84
	Solera	255	60
Enfriamiento	Paredes	145	49
	Bóveda	461	70
	Solera	125	48

El flujo medio de calor a través de las superficies en la zona de calentamiento y cocción es más elevado que en las zonas de enfriamiento.

Por otra parte, las fugas de energía incontroladas son las pérdidas energéticas que se producen a través de las mirillas, por la superficie de de las conducciones, ventiladores, aberturas del horno para la entrada y salida de piezas, etc. Se realizaron varias termografías para identificar las zonas con mayores fugas energéticas. En la figura 4.17 se observan las pérdidas de energía que se producen a través del plano de rodillos, de los quemadores, de las mirillas, etc. Mientras que en la figura 4.18 se observan las pérdidas de energía que tienen lugar a través de la superficie del ventilador y de la conducción que extrae los humos de combustión del horno.

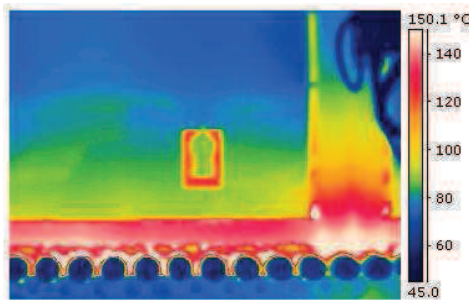


Figura 4.17. Termografía de una mirilla del horno

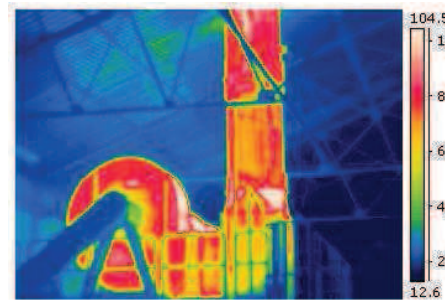


Figura 4.18. Termografía de la chimenea de humos del horno

4.2.2.2 Consumo específico de energía

El consumo específico de energía y las emisiones de CO₂ del horno estudiado se muestran en las siguientes tablas. Ambos parámetros se han calculado referidos tanto al PCS como al PCI del gas natural. En la tabla 4.23 el cálculo se refiere a la masa de producto cocido, mientras que en la tabla 4.24 se refiere a la superficie de producto cocido.

Tabla 4.23. Consumo de energía y emisiones específicas de CO₂ del horno referidas a la masa del producto cocido.

Parámetro	C _{esp} (kWh/t cocido)	Emisiones CO ₂ (kg CO ₂ /kg cocido)
Referido al PCI del Gas natural	583	118
Referido al PCS del Gas natural	645	131

Tabla 4.24. Consumo de energía y emisiones específicas de CO₂ del horno referidas a la superficie del producto cocido.

Parámetro	C _{esp} (kWh/m ² cocido)	Emisiones CO ₂ (kg CO ₂ /m ² cocido)
Referido al PCI del Gas natural	14,86	3,02
Referido al PCS del Gas natural	16,44	3,34

Por tanto, el consumo de energía específica del horno se sitúa en torno a 583 kWh/t cocido PCI (14,86 kWh/m² cocido PCI), y las emisiones de CO₂ ascienden a 118 kg CO₂/kg de producto cocido (3,03 kg CO₂/m² cocido). Se ha considerado un factor de emisión para el gas natural de 56,3 tCO₂/TJ (0,203 kg CO₂/kWh).

4.2.2.3 Rendimiento energético

En la introducción se han descrito cinco formas de definir el rendimiento del horno, que se reproducen de nuevo en la tabla 4.25.

Tabla 4.25. Rendimiento energético del horno.

Rendimiento energético		Rendimiento (%)
$\eta_1(\%) = \frac{\Delta\dot{H}_f^0}{\dot{E}} \cdot 100$	(22)	14,95
$\eta_2(\%) = \frac{\Delta\dot{H}_f^0}{-\Delta\dot{H}_g^0} \cdot 100$	(23)	15,51
$\eta_3(\%) = \frac{\dot{m}_{cr} \cdot c_{cr} \cdot (T_0 - T_{cr}) + \Delta\dot{H}_f^0 + \dot{m}_{cc} \cdot c_{cc} \cdot (T_f - T_0)}{\dot{E}} \cdot 100$	(24)	55,42
$\eta_4(\%) = \frac{\dot{m}_{cr} \cdot c_{cr} \cdot (T_0 - T_{cr}) + \Delta\dot{H}_f^0 + \dot{m}_{cc} \cdot c_{cc} \cdot (T_f - T_0)}{-\Delta\dot{H}_g^0} \cdot 100$	(25)	57,49
$\eta_5(\%) = \frac{\dot{m}_{cr} \cdot c_{cr} \cdot (T_0 - T_{cr}) + \Delta\dot{H}_f^0 + \dot{m}_{cc} \cdot c_{cc} \cdot (T_{ccf} - T_0)}{\dot{E}} \cdot 100$	(26)	17,78

Donde:

- $\Delta\dot{H}_f^0$ corresponde a la energía invertida en realizar las transformaciones físico-químicas del material.
- $-\Delta\dot{H}_g^0$ corresponde a la energía aportada en la combustión.
- \dot{E} engloba toda la energía aportada al horno (combustión y la entalpía de todas las corrientes de entrada).
- $\dot{m}_{cr} \cdot c_{cr} \cdot (T_0 - T_{cr})$: es la energía necesaria para llevar el material crudo desde la temperatura de entrada al horno (T_{cr}) hasta la temperatura de referencia.
- $\dot{m}_{cc} \cdot c_{cc} \cdot (T_f - T_0)$: engloba la energía necesaria para calentar el material desde la T_0 hasta la temperatura máxima de cocción (T_f).
- $\dot{m}_{cc} \cdot c_{cc} \cdot (T_{ccf} - T_0)$: corresponde a la energía necesaria para llevar el material cocido desde T_0 hasta la temperatura de salida del horno (T_{ccf}).

Sobre los resultados del cálculo del rendimiento energético del horno cabe comentar que:

- Habitualmente, según la bibliografía consultada (Nasetti y Timellini, 1988; Estudio energético, 2011), el rendimiento se calcula mediante las expresiones tipo (22) y (23) o mediante las expresiones tipo (24) y (25).
- En las dos primeras, (22) y (23), el cálculo del rendimiento viene dado por la relación entre la energía invertida en realizar las transformaciones físico-químicas del material y la energía aportada al sistema (teniendo en cuenta todas las entradas, y sólo el aporte del combustible).

- En las expresiones (24) y (25), el cálculo del rendimiento del horno viene dado por la relación entre el aporte de calor suministrado al horno para elevar la temperatura del material desde la temperatura a la que ingresa al horno hasta la temperatura máxima de cocción, incluyendo también el calor de reacción, con respecto a la energía aportada al horno (teniendo en cuenta todas las entradas (24), o sólo la energía aportada por el combustible (25)).
- No obstante, en este trabajo se ha introducido la expresión (26). El cálculo del rendimiento del horno a partir de esa ecuación parece especialmente interesante, dado que el numerador se computa la energía estrictamente irre recuperable frente a la energía total aportada al sistema.
- En este sentido, cuando existen recuperaciones de calor, sería más apropiado considerar el rendimiento global del conjunto horno-sistema donde el aire es recuperado, que normalmente es el secadero de piezas conformadas.
- Como se muestra en la tabla 4.25, según la definición de rendimiento elegida, los resultados son muy diferentes. Por ello, cuando se desean comparar rendimientos entre diferentes trabajos, es necesario especificar qué criterio se ha utilizado para definir el rendimiento energético, e incluso las expresiones matemáticas utilizadas y así evitar confusiones.

4.2.3 Balance de entropía

4.2.3.1 Valores de las características de las corrientes utilizadas en los balances de entropía

En la tabla 4.26 se muestran algunos de los valores utilizados en el cálculo de la entropía de cada una de las corrientes que participan en el proceso.

Tabla 4.26. Características de las corrientes de entrada y salida del horno.

Flujos		Símbolo	y_i	\dot{m}_i (kg/s)	T (K)	c_{pi} (kJ/kg K)	s_0 (kJ/kg K)
Gas natural	CH ₄	\dot{S}_g	0,900	0,092	306,3	2,254	11,604
	C ₂ H ₆		0,075		306,3	1,766	7,632
	C ₃ H ₈		0,015		306,3	1,679	6,121
	C ₄ H ₁₀		0,004		306,3	1,716	5,335
	N ₂		0,006		306,3	1,039	6,840
Aire comburente	O ₂	\dot{S}_{ac}	0,210	2,159	306,3	0,918	6,407
	N ₂		0,790		306,3	1,039	6,836
Aire enfriamiento	O ₂	\dot{S}_{ae}	0,210	13,27	306,3	0,918	6,407
	N ₂		0,790		306,3	1,039	6,836
Aire dilución	O ₂	\dot{S}_{ad}	0,210	2,860	306,3	0,918	6,407
	N ₂		0,790		306,3	1,039	6,836
Piezas sin cocer	Sólido seco	\dot{S}_{cr}	-	2,215	306,3	0,751	-
	H ₂ O		-	0,007	306,3	4,182	-
Gases de combustión	CO ₂	\dot{S}_{gc}	0,033	5,189	511,8	0,846	4,855
	H ₂ O		0,062		511,8	0,462	10,476
	O ₂		0,140		511,8	0,918	6,407
	N ₂		0,766		511,8	1,039	6,836
Piezas cocidas calientes		\dot{S}_{ccc}	-	2,144	1463	0,762	-
Piezas cocidas enfriadas		\dot{S}_{ccf}	-	2,144	387,4	0,762	-
Gases de enfriamiento	O ₂	\dot{S}_{ge}	0,210	13,27	425,0	0,918	6,407
	N ₂		0,790		425,0	1,039	6,836

4.2.3.2 Balance de entropía al horno completo

En la figura 4.19 se presenta un esquema del horno estudiado, en el que se señala el entorno considerado para la realización del balance de entropía.

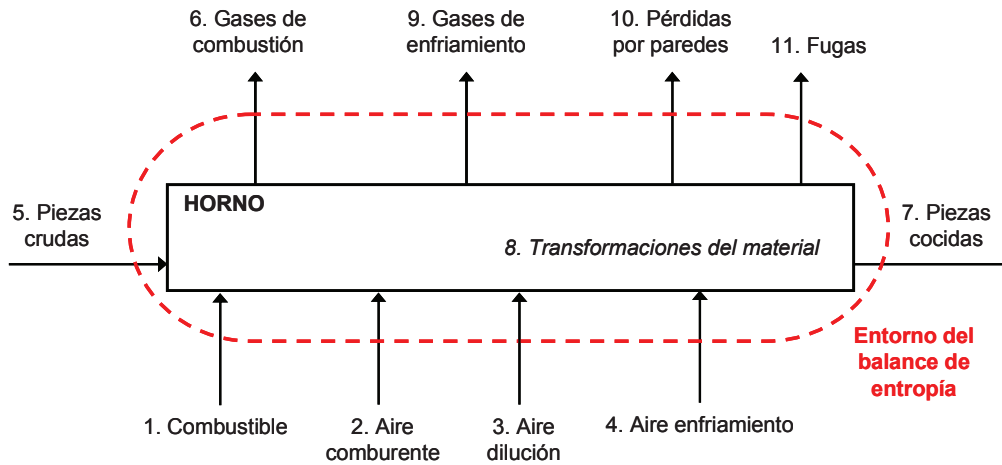


Figura 4.19. Esquema del horno estudiado y entorno del balance de entropía.

La entropía generada en cada corriente y su contribución (en porcentaje) al balance de entropía se muestran en la tabla 4.27. El número entre paréntesis indica la referencia dada en la figura 4.19 para cada flujo involucrado en el balance.

Tabla 4.27. Resultados obtenidos del balance de entropía en el horno.

ENTROPÍA	Corriente	Símbolo	Entropía (kW/K)	Porcentaje (%)
APORTADA	(1) Combustible	\dot{S}_g	1,01	0,80
	(2) Comburente	\dot{S}_{ac}	14,85	11,72
	(3) Aire ambiente de dilución	\dot{S}_{ad}	19,10	15,07
	(4) Aire de enfriamiento	\dot{S}_{ae}	91,75	72,38
	(5) Piezas crudas	\dot{S}_{cr}	0,05	0,04
	TOTAL	---	126,76	100
DISIPADA	(6) Gases de combustión	\dot{S}_{gc}	38,07	27,54
	(7) Piezas cocidas enfriadas	\dot{S}_{ccf}	0,43	0,31
	(8) Transformaciones físico-químicas	$\Delta\dot{S}_r^0$	0,81	0,58
	(9) Gases de enfriamiento	\dot{S}_{ge}	96,12	69,54
	(10) Pérdidas por paredes	$-\dot{S}_p$	1,14	0,82
	(11) Fugas	$-\dot{S}_f$	1,67	1,21
	TOTAL	---	138,22	100
GENERADA	TOTAL	σ	11,46	-

4.2.3.3 Balance de entropía en el horno dividido en 2 zonas

En la tabla 4.28 se muestra la entropía generada en cada corriente y su contribución (porcentual) al balance de entropía realizado en la primera zona en la que se ha dividido el horno. El número entre paréntesis indica la referencia dada en la figura 4.20 para cada flujo involucrado en el balance.

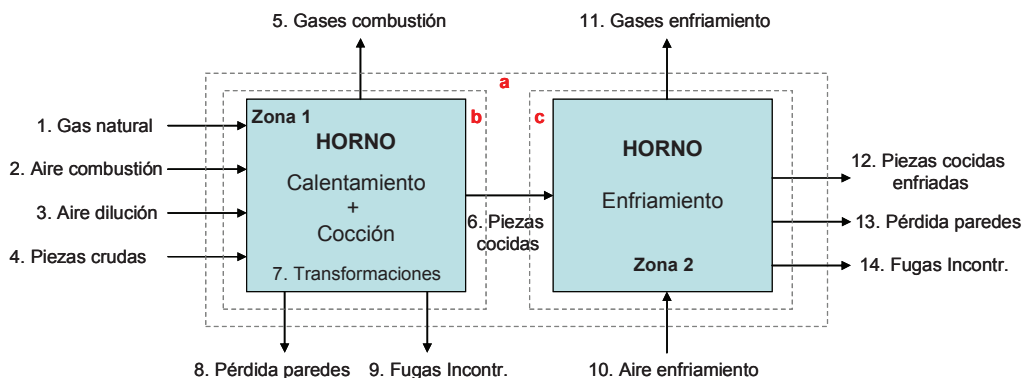


Figura 4.20. Esquema del horno dividido en 2 zonas y entornos de los balances.

Tabla 4.28. Resultados obtenidos del balance de entropía. Zona 1 del horno.

ENTROPÍA	Corriente	Símbolo	Entropía (kW/K)	Porcentaje (%)
APORTADA	(1) Combustible	\dot{S}_g	1,01	2,89
	(2) Comburente	\dot{S}_{ac}	14,85	42,43
	(3) Aire ambiente de dilución	\dot{S}_{ad}	19,10	54,55
	(4) Piezas crudas	\dot{S}_{cr}	0,05	0,13
	TOTAL	---	35,01	100
DISIPADA	(5) Gases de combustión	\dot{S}_{gc}	38,07	87,00
	(6) Piezas cocidas calientes	\dot{S}_{ccc}	2,60	5,94
	(7) Transformaciones físico-químicas	$\Delta\dot{S}_r^0$	0,81	1,85
	(8) Pérdidas por paredes	$-\dot{S}_{pb}$	0,83	1,89
	(9) Fugas	$-\dot{S}_{fb}$	1,46	3,33
	TOTAL	---	43,76	100
GENERADA	TOTAL	σ_1	8,75	-

En la tabla 4.29 se muestra la entropía generada en cada corriente y su contribución (en porcentaje) en el balance de entropía realizado a la etapa de enfriamiento del horno (zona 2). El número entre paréntesis indica la referencia dada en la figura 4.20 para cada flujo involucrado en el balance.

Tabla 4.29. Resultados obtenidos del balance de entropía. Zona 2 del horno.

ENTROPIA	Corriente	Símbolo	Entropía (kW/K)	Porcentaje (%)
APORTADA	(10) Aire de enfriamiento	\dot{S}_{ae}	91,75	97,25
	(6) Piezas cocidas calientes	\dot{S}_{ccc}	2,60	2,75
	TOTAL	---	94,35	100
DISIPADA	(12) Piezas cocidas enfriadas	\dot{S}_{ccf}	0,428	0,44
	(11) Gases de enfriamiento	\dot{S}_{ge}	96,10	99,04
	(13) Pérdidas por paredes	$-\dot{S}_{pc}$	0,305	0,31
	(14) Fugas	$-\dot{S}_{fc}$	0,194	0,20
	TOTAL	---	97,04	100
GENERADA	TOTAL	σ_2	2,69	-

4.2.3.4 Discusión de los resultados obtenidos en los balances de entropía

Con un balance de entropía general en el sistema se obtiene el término de entropía generada. Tal como muestra la tabla 4.27, la entropía generada en el horno asciende a 11,46 kW/K.

Sin embargo, el valor de la entropía generada parece no ser relevante, si se considera de manera aislada, su importancia se determina normalmente por comparación. Una consecuencia importante para el análisis de entropía es tener presente que la generación de entropía es causada por las irreversibilidades que ocurren en el proceso y la entropía es aditiva, por tanto, la generación total de entropía del proceso será la suma de las generaciones de entropía causadas por cada una de las irreversibilidades que han tenido lugar en el mismo.

Esta propiedad aditiva, junto con la manera de operar del horno hace posible que pueda ser dividido en varios subsistemas para así poder comparar los valores de entropía generada en cada una de las partes. Comparando los valores de entropía generada, es posible identificar los procesos que causan las irreversibilidades y centrar la atención en aquellas etapas del proceso que más contribuyen al funcionamiento ineficiente del horno en su conjunto.

Por tanto, para analizar los resultados obtenidos en el balance de entropía, se ha evaluado la generación de entropía dividiendo el horno en diferentes

subsistemas, y planteando en cada uno de ellos un balance de entropía, para así determinar la generación de la misma en cada uno de ellos. En el caso del horno, éste se ha dividido en los siguientes subsistemas: la combustión del gas natural, el material cerámico procesado, el enfriamiento de las piezas, y las pérdidas de calor por paredes e fugas incontroladas.

Subsistema 1: Combustión

Consideramos un subsistema correspondiente al sistema de combustión del horno, que presenta una entrada de gas natural, una de aire comburente y una salida de los productos de combustión. En este subsistema se ha incluido el aire de dilución introducido en la zona 1 del horno.

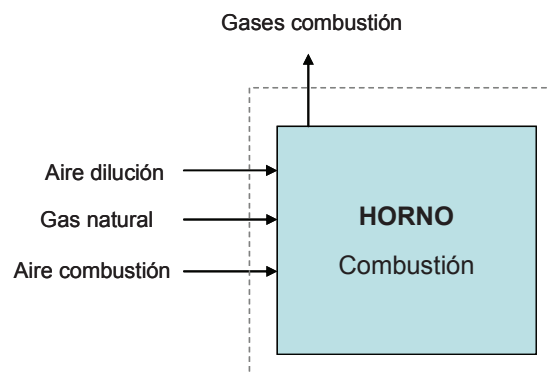


Figura 4.21. Subsistema correspondiente a la combustión.

Realizando un balance de entropía en el sistema de combustión, según los datos obtenidos en el resultado del balance (tabla 4.27), se obtiene:

$$\dot{\sigma}_1 = \dot{S}_{gc} - (\dot{S}_{ac} + \dot{S}_{ad} + \dot{S}_g) \quad (135)$$

$$\dot{\sigma}_1 = 38,07 - (19,1 + 14,85 + 1,01) = 3,11 \frac{\text{kW}}{\text{K}} \quad (136)$$

Por tanto, la entropía generada en este subsistema del horno, según las condiciones de operación, es de 3,11 kW/K.

Subsistema 2: Material cerámico procesado

Las piezas crudas entran en el horno con las condiciones indicadas en la tabla 4.29, a una temperatura T_e , y con una composición inicial. Los gases de combustión proporcionan la energía para su tratamiento térmico y que se den las transformaciones físico-químicas deseadas en el material. Una vez finalizado, salen del mismo a una temperatura T_s y con una composición diferente a la inicial. Por tanto, este subsistema presentará la entrada de los gases de combustión y las piezas crudas, y la salida de estos gases de combustión, y las piezas cocidas, según muestra la figura 4.22.

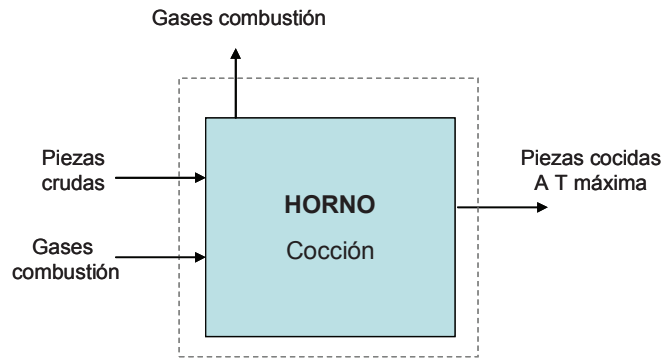


Figura 4.22. Subsistema que considera el procesamiento del material cerámico

El balance de entropía en el entorno considerado resulta:

$$\dot{\sigma}_2 = \dot{S}_{gc} + \dot{S}_{ccc} + \Delta\dot{S}_r^0 - (\dot{S}_{gc} + \dot{S}_{cr}) \quad (137)$$

$$\dot{\sigma}_2 = 2,60 + 0,808 - 0,051 = 3,360 \frac{\text{kW}}{\text{K}} \quad (138)$$

Por tanto, la entropía generada en el procesado del material, es de 3,360 kW/K.

Subsistema 3: Enfriamiento de las piezas

El enfriamiento de las piezas cocidas se realiza utilizando aire ambiente como fluido térmico. La sección del enfriamiento del horno puede considerarse un tercer subsistema, que funciona como un intercambiador de calor, donde según muestra la figura 4.23, entran las piezas calientes a máxima temperatura, entra aire ambiente para enfriarlas, y salen las piezas enfriadas, y los gases calientes. Por tanto, la parte del enfriamiento del horno presentará la entrada de las piezas cocidas calientes y aire de enfriamiento, mientras que en la salida estarán los gases de enfriamiento y las piezas cocidas enfriadas, según muestra la figura 4.23.

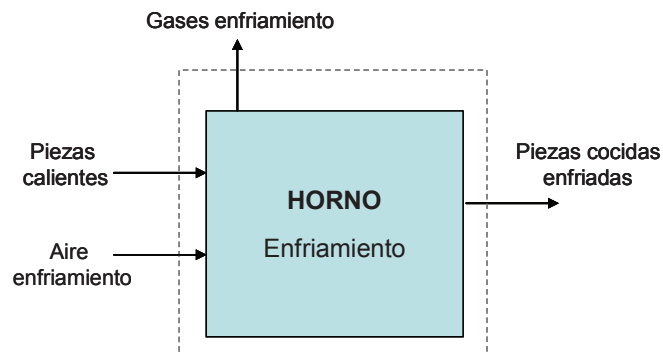


Figura 4.23. Subsistema que considera la sección de enfriamiento.

El balance de entropía al entorno considerado resulta:

$$\dot{\sigma}_3 = \dot{S}_{ge} + \dot{S}_{cc} - (\dot{S}_{ae} + \dot{S}_{ccc}) \quad (139)$$

$$\dot{\sigma}_3 = 96,1 + 0,428 - (91,75 + 2,60) = 2,196 \frac{\text{kW}}{\text{K}} \quad (140)$$

Por tanto, la entropía generada en este subsistema del horno, es de 2,196 kW/K.

Subsistema 4: Pérdidas de calor por las paredes y fugas incontroladas

Finalmente, falta tener en cuenta el término de transferencia de entropía así como las fugas de energía que tienen lugar a través de la frontera del sistema. Este subsistema puede representarse mediante la figura 4.24, cuyos valores de entropía se muestran en la tabla 4.27.

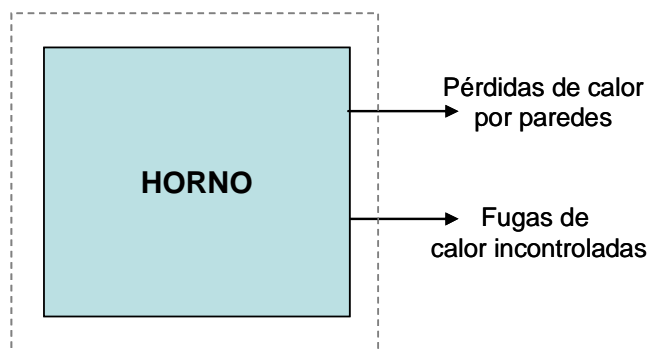


Figura 4.24. Subsistema que considera las pérdidas de calor por paredes y fugas de calor incontroladas.

La tabla 4.30 resume la entropía generada en cada uno de los subsistemas considerados, ordenada de mayor a menor contribución.

Tabla 4.30. Resultados obtenidos al desglosar la entropía generada en diferentes subsistemas.

Subsistemas	Entropía (kW/K)	Porcentaje (%)
Material cerámico procesado	3,36	29,36
Reacción de combustión	3,11	27,14
Pérdidas por paredes y fugas en todo el horno	2,80	24,31
Proceso de intercambio de calor en el enfriamiento de las piezas	2,20	19,19
TOTAL	11,46	100

De los resultados obtenidos cabe resaltar que:

- Las transformaciones físico-químicas del material durante la cocción contribuyen en las irreversibilidades del horno en un 29% del total, siendo el valor más importante en términos relativos.
- Los valores de generación de entropía calculados muestran que una parte importante de la energía suministrada por el gas natural, en este caso el 27%, se deteriora por la generación de entropía en el proceso de combustión.
- Las irreversibilidades generadas en las fugas de calor y la transferencia de calor a través de las paredes del horno son muy significativas, dado que generan un 24 % del total de entropía del horno. Sería conveniente mejorar la calidad del aislamiento térmico (reducir su conductividad o aumentar su espesor) de los hornos para reducir las pérdidas de energía por las superficies del horno.

- Durante el enfriamiento de las piezas se genera el 19% del total de las irreversibilidades presentes en el horno. Estas vienen causadas por la transferencia de calor entre al aire ambiente introducido en el horno y las piezas calientes.

Si se analizan detalladamente los resultados obtenidos en el balance del horno realizado por zonas, puede observarse que:

- Del total de la entropía generada en el horno (11,46 kW/K), el 76% se genera en la zona 1, es decir, durante el calentamiento y cocción del material cerámico. En la zona 2, que es donde tiene lugar el enfriamiento del material, se genera el 24% de entropía restante.
- En la zona 1 se genera más entropía debido básicamente a que es la zona del horno donde tiene lugar la reacción de combustión del gas natural y las transformaciones físico-químicas del material. Además, en esta zona, como muestra la tabla 4.28, las pérdidas de calor por paredes, y las fugas incontroladas de energía son más elevadas, debido a que en esta zona del horno se alcanzan temperaturas de hasta 1200 °C.

Análisis de los condiciones de operación

Los resultados obtenidos en el balance de entropía han permitido localizar cuáles son las principales irreversibilidades presentes en el horno. Entre ellas, las que permiten de alguna manera actuar sobre ellas y minimizarlas, se asocian a las corrientes gaseosas de los gases de combustión y enfriamiento, que en gran medida dependen de las condiciones de operación del horno. Por ello se puede simular de forma relativamente sencilla la modificación de estas variables. Si se estudia detalladamente la influencia de dichas variables en la generación de entropía, se sabe que si se lleva a cabo una combustión estequiométrica, la energía generada en la combustión no se modifica, puesto que ésta depende del combustible, caudal y poder calorífico. Por otra parte, el caudal de aire específico utilizado para desarrollar el enfriamiento en la zona 2, depende del diseño del horno (longitud de la zona de enfriamiento, sistema de contacto aire-piezas, etc.), lo que indica que es posible operar a distintos caudales específicos (kg de aire/kg de producto procesado). Para realizar este análisis se consideran dos subsistemas:

Zona 1. El aire de combustión

Se considera un volumen de control que opera en régimen estacionario y sin intercambio de calor con el entorno (adiabático), que presenta una entrada de gas natural, una de aire comburente y una salida de los productos de combustión (figura 4.25):

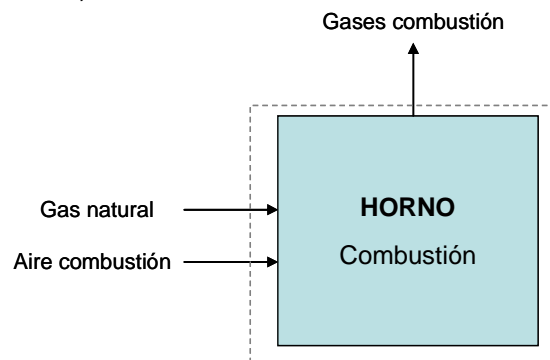


Figura 4.25. Volumen de control correspondiente a la combustión.

Para el volumen de control definido en la figura 4.25, considerando la combustión para diferentes índices de exceso de aire, se puede estimar mediante un balance de energía, la temperatura adiabática de llama y obtener la generación de entropía para las diferentes condiciones que se muestran en la figura 4.26.

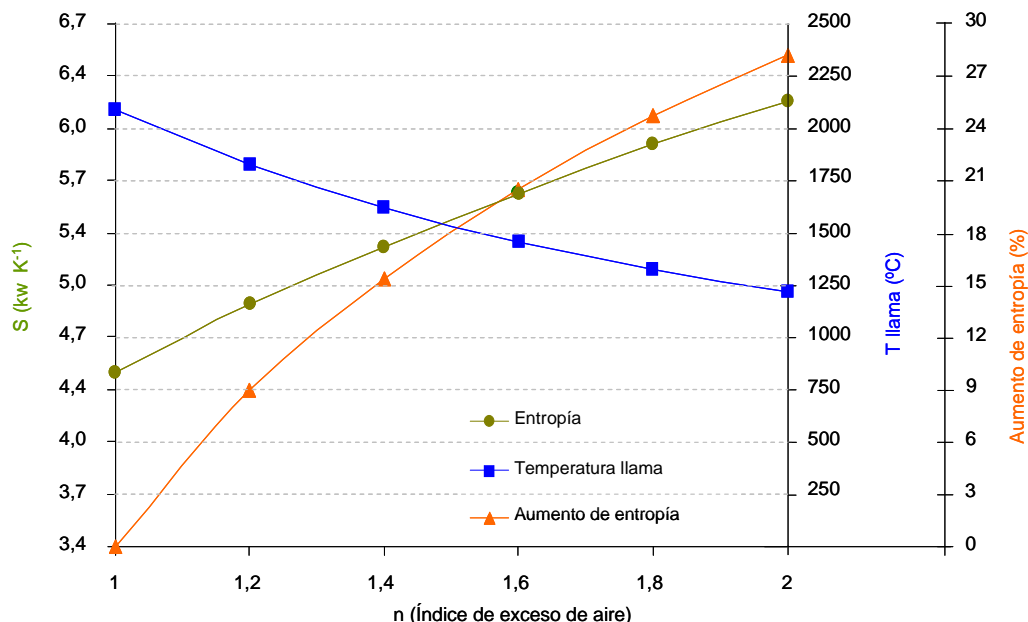


Figura 4.26. Variación de la generación de entropía, del incremento de entropía con respecto a la combustión estequiométrica y de la temperatura adiabática de llama con el índice de exceso de aire.

Los resultados obtenidos muestran que en el caso de utilizar el aire teórico para llevar a cabo la combustión, la entropía generada es de 4,47 kW/K. Al aumentar el índice de exceso de aire en la combustión se observa que la temperatura adiabática de llama disminuye, mientras que la entropía generada aumenta. Concretamente, en las condiciones de operación del horno estudiado (40% de exceso de aire), la entropía generada es un 15% superior a la obtenida con combustión estequiométrica.

Esto viene a indicar que, desde el punto de vista de la calidad de la energía, interesa operar con el mínimo exceso de aire, siempre que sea compatible con otras restricciones del sistema, para reducir las irreversibilidades en el sistema de combustión y aumentar el rendimiento exergético de la combustión, y en consecuencia, del horno. Al reducir el caudal de aire, se reduce el consumo de gas natural, pues se eleva la temperatura de menor cantidad de aire. Además, una reducción del caudal de aire de combustión conlleva una reducción del caudal de humos, de modo que las pérdidas de energía en el horno por la chimenea de humos se reducen.

Zona 2. Aire de enfriamiento

Por otra parte, el caudal de aire específico utilizado para desarrollar el enfriamiento en la zona 2, depende del diseño del horno (longitud de la zona de enfriamiento, sistema de contacto aire-piezas, etc.), lo que indica que es posible operar a distintos caudales específicos (kg aire/kg de producto procesado).

En la figura 4.27 se muestra cómo variaría la generación de entropía en la zona de enfriamiento del horno según la relación aire-producto introducida para el enfriamiento del material cocido. Para ello, se ha supuesto que la entalpía de la corriente de gases de enfriamiento se mantiene constante (1701 kW), y se ha recalculado la temperatura de los gases si las piezas se enfriasen con diferentes relaciones másicas de aire-producto cocido.

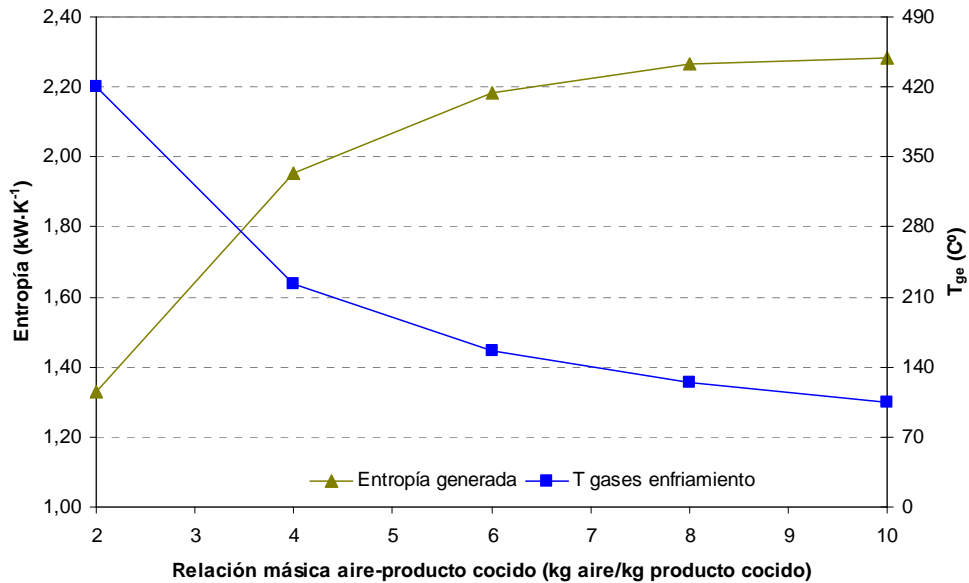


Figura 4.27. Variación de la entropía generada según el caudal específico de aire de enfriamiento, manteniendo la entalpía de la corriente de salida constante.

Los resultados obtenidos vienen a indicar que la entropía generada en el enfriamiento se podría reducir introduciendo menor cantidad de aire para enfriar el material. Esto se podría conseguir optimizando al máximo el contacto aire-piezas, para que con una menor cantidad de aire se reduzca de forma más efectiva la temperatura de las piezas. En este caso la entropía generada en esta zona disminuiría significativamente.

4.2.4 Balance de exergía

4.2.4.1 Balance de exergía en el horno completo

En la figura 4.28 se presenta un esquema del horno estudiado, en el que se señala el entorno considerado para la realización del balance de exergía.

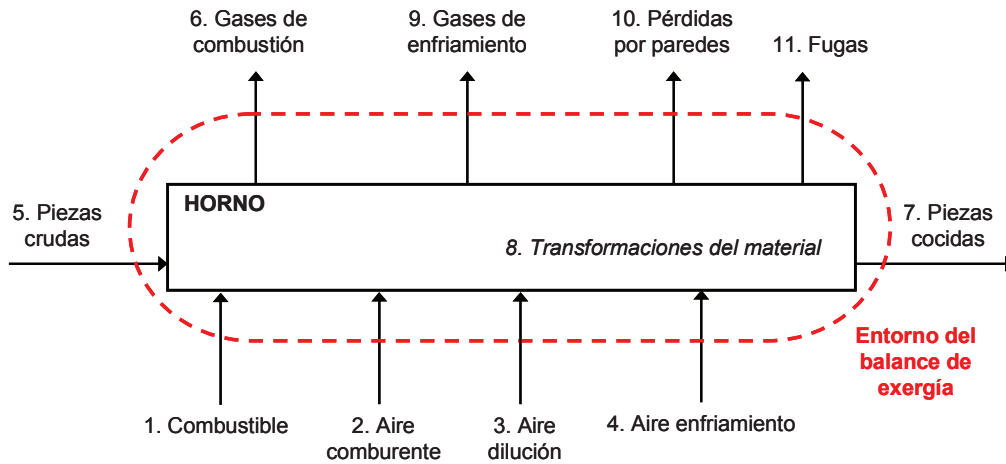


Figura 4.28. Esquema del horno estudiado y entorno del balance de exergía.

La tabla 4.31 muestra las exergías de cada corriente y su contribución (porcentual) al balance de exergía. El número entre paréntesis indica la referencia dada en la figura 4.28, para cada flujo involucrado en el balance.

Tabla 4.31. Resultados obtenidos del balance de exergía en el horno.

EXERGÍA	Corriente	Símbolo	Exergía física (kW)	Exergía química (kW)	Exergía total (kW)	Contrib. porcent. (%)
ENTRADAS DE EXERGÍA	(1) Gas natural	\dot{A}_g	-	4668,85	4668,85	87,30
	(2) Comburente	\dot{A}_{ac}	0,26	-	0,26	0,00
	(3) Aire de enfriamiento	\dot{A}_{ae}	1,60	-	1,60	0,03
	(4) Aire ambiente de dilución	\dot{A}_{ad}	0,34	-	0,34	0,01
	(5) Piezas crudas	\dot{A}_{cr}	0,19	676,63	676,82	12,66
	TOTAL	---	2,39	5345,48	5347,88	100
SALIDAS DE EXERGÍA	(6) Gases de combustión	\dot{A}_{gc}	290,73	79,98	370,71	6,93
	(7) Piezas cocidas	\dot{A}_{ccf}	18,31	710,36	728,67	13,63
	(9) Gases de enfriamiento	\dot{A}_{ge}	286,22	-	286,22	5,35
	(10) Pérdidas por paredes	$-\dot{A}_p$	49,64	-	49,64	0,93
	(11) Fugas	$-\dot{A}_f$	62,87	-	62,87	1,18
	TOTAL	---	707,77	790,34	1498,11	28,01
EXERGÍA ÚTIL	(8) Transformaciones físico-químicas	\dot{A}_r	-	455,99	455,99	8,53
EXERGÍA DESTRUIDA	TOTAL	\dot{A}_D	---	---	3393,44	63,46

En la figura 4.29 se ha representado un diagrama de Sankey, basado en los resultados mostrados en la tabla 4.31.

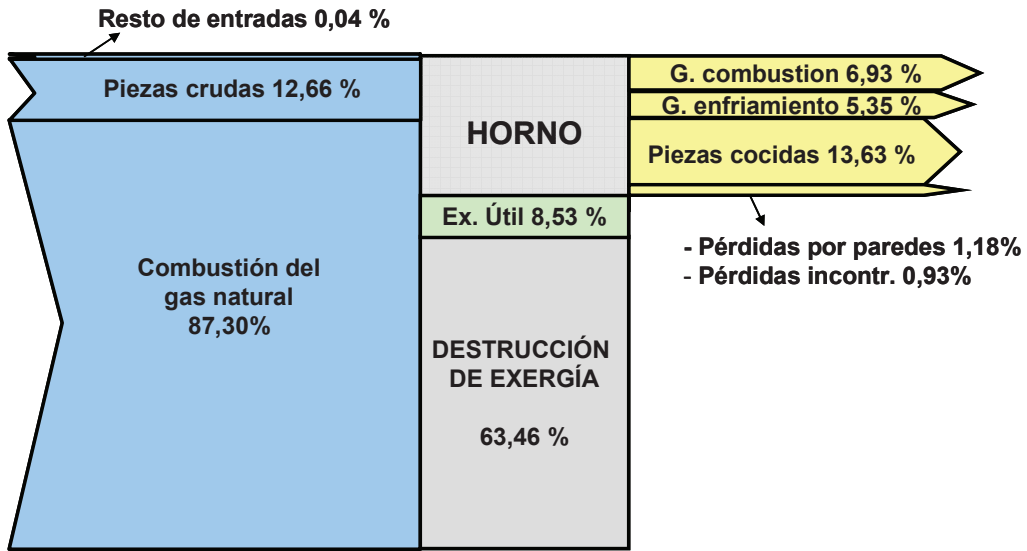


Figura 4.29. Diagrama de Sankey basado en el análisis de exergía del horno.

4.2.4.2 Balance de exergía en el horno dividido en 2 zonas

La tabla 4.32 muestra las exergías de cada corriente y su contribución (en porcentaje) al balance de exergía realizado en la primera zona en la que se ha dividido el horno. El número entre paréntesis indica la referencia dada en la figura 4.30 para cada flujo involucrado en el balance.

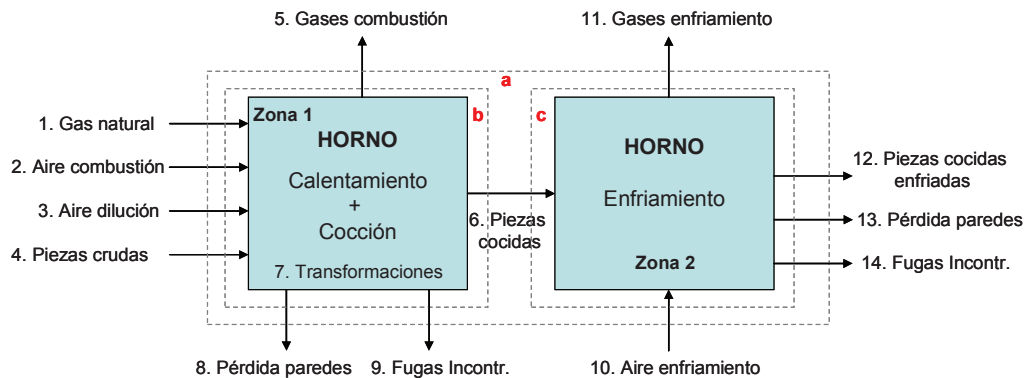


Figura 4.30. Esquema del horno dividido en 2 zonas y entornos de los balances.

Tabla 4.32. Resultados obtenidos del balance de exergía. Zona 1 del horno.

EXERGÍA	Corriente	Símbolo	Exergía física (kW)	Exergía química (kW)	Exergía total (kW)	Contrib. porcent. (%)
ENTRADAS DE EXERGÍA	(1) Gas natural	\dot{A}_g	-	4668,85	4668,85	87,33
	(2) Comburente	\dot{A}_{ac}	0,26	-	0,26	0,00
	(3) Aire ambiente de dilución	\dot{A}_{ad}	0,34	-	0,34	0,01
	(4) Piezas crudas	\dot{A}_{cr}	0,19	676,63	676,82	12,66
	TOTAL	---	0,80	5345,48	5346,28	100
PÉRDIDAS DE EXERGÍA	(5) Gases de combustión	\dot{A}_{gc}	290,73	79,98	370,71	6,93
	(6) Piezas cocidas calientes	\dot{A}_{ccc}	1127,86	710,36	1838,21	34,38
	(8) Pérdidas por paredes	$-\dot{A}_p$	39,52	-	39,52	0,74
	(9) Fugas	$-\dot{A}_f$	61,44	-	61,44	1,15
	TOTAL	---	1519,55	790,34	2309,89	43,20
EXERGÍA ÚTIL	(7) Transformaciones físico-químicas	\dot{A}_r	-	455,99	455,99	8,53
EXERGÍA DESTRUIDA	TOTAL	\dot{A}_{D1}	---	---	2580,40	48,27

En la tabla 4.33 se muestra la exergía de cada corriente y su contribución (en porcentaje) al balance de exergía realizado a la etapa de enfriamiento del horno (zona 2).

Tabla 4.33. Resultados obtenidos del balance de exergía. Zona 2 del horno.

EXERGÍA	Corriente	Símbolo	Exergía física (MW)	Exergía química (kW)	Exergía total (kW)	Contrib. porcentual (%)
APORTADA	(6) Piezas cocidas calientes	\dot{A}_{ccc}	1127,86	710,36	1838,21	99,90
	(10) Aire de enfriamiento	\dot{A}_{ae}	1,60	-	1,60	0,10
	TOTAL	---	1129,45	710,36	1839,81	100
DISIPADA	(11) Gases de enfriamiento	\dot{A}_{ge}	286,22	-	286,22	15,56
	(12) Piezas cocidas enfriadas	\dot{A}_{ccf}	18,31	710,36	728,67	39,61
	(13) Pérdidas por paredes	$-\dot{A}_p$	11,53	-	11,53	0,63
	(14) Fugas	$-\dot{A}_f$	5,98	-	5,98	0,33
	TOTAL	---	322,04	710,36	1032,40	56,11
EXERGÍA DESTRUIDA		\dot{A}_{D2}	---	---	807,41	43,89

4.2.4.3 Discusión de los resultados obtenidos en los balances de exergía

Las discusiones realizadas anteriormente en los balances de materia y energía muestran que la aplicación de los principios de conservación de masa y energía puede ofrecer una imagen útil del rendimiento del horno. Sin embargo, estos principios ofrecen solamente los valores de energía transferidas hacia y desde el horno y no consideran la calidad de los diferentes tipos de energía transferida. Además, los principios de conservación antes citados no indican por sí solos nada acerca de la importancia relativa de las irreversibilidades presentes en los diferentes subsistemas en los que puede dividirse el horno ni de las pérdidas de exergía asociadas a estos. Por el contrario, el método del análisis exergético (balance de entropía y exergía) permite estudiar estas pérdidas de manera cuantitativa y cualitativa, y por ello se considera muy útil tener presente el balance de entropía.

Por tanto, según los datos mostrados en la tabla 4.31 y en la figura 4.29, del balance de exergía se puede extraer que:

- La principal fuente de exergía en el horno es la combustión del gas natural (4669 kW). Una parte de esta exergía se utiliza para llevar a cabo las transformaciones físico-químicas del material, principal objetivo de la operación de cocción. Concretamente, en el horno estudiado la exergía

útil aprovechada en las transformaciones físico-químicas del material durante el proceso de cocción es del 8,53%.

- Como muestran los valores obtenidos que se han analizado en detalle al comentar el balance de entropía, la mayor parte de la exergía se destruye por las irreversibilidades presentes en el horno, o se disipa en las corrientes de los gases de combustión y de enfriamiento, así como en las pérdidas de calor hacia el entorno.
- Las irreversibilidades del sistema imponen una penalización sobre la exergía aportada, de forma que la exergía destruida en el global del horno es de 3393 kW (63,46%). El balance por zonas permite discernir que el 76% de la exergía se destruye en la zona de calentamiento y cocción, que es donde se producen las reacciones químicas y las transformaciones del material (como ya se comentó en el balance de entropía), y que sólo un 24% de la exergía se destruye en la zona de enfriamiento. En esta zona no se producen reacciones químicas al actuar como un intercambiador de calor, por lo que la destrucción de exergía es mucho más reducida.
- La aplicación de la ley de Gouy-Stodola ($A_D = T_0 \sigma$, donde σ es la entropía generada, calculada a partir del balance de entropía), permite un análisis más detallado de la identificación de los subsistemas donde se produce la destrucción de exergía. Los resultados se detallan en la tabla 4.34, en la que sólo se computa la exergía física destruida.

Tabla 4.34. Localización de las irreversibilidades del horno.

Subsistemas	Exergía destruida (kW)	Porcentaje (%)
Material cerámico procesado	1001,19	29,36
Reacción de combustión	925,36	27,14
Pérdidas de calor por paredes y fugas en todo el horno	828,75	24,31
Proceso de intercambio de calor en el enfriamiento de las piezas	654,46	19,19
TOTAL	3409,77	100

- Los valores mostrados en la tabla 4.34 indican que una parte importante de la exergía se destruye en el proceso de combustión, es decir, de la exergía introducida con el combustible, como máximo puede transferirse el 80% a la composición cerámica como exergía que se transfiere de los gases de combustión a dicho producto. A partir de esta fracción de la exergía del combustible es de donde se obtiene el trabajo útil para llevar a cabo el proceso de cocción.
- Las transformaciones físico-químicas del material contribuyen a las irreversibilidades en un 29%. Por tanto, son la principal fuente de destrucción de exergía, y se encuentran localizadas en la zona 1 del horno.
- Como ya se ha comentado previamente en los resultados obtenidos en el balance de entropía, en la transferencia de calor a través de las paredes del horno, así como en las fugas de calor incontroladas se destruye gran

cantidad de exergía. Estos resultados indican que se debe mejorar el aislamiento térmico utilizado en el horno, para mejorar su rendimiento exergético.

- Durante el enfriamiento de las piezas se destruye el 19% del total de la exergía introducida en el horno a causa de la transferencia de calor entre al aire ambiente introducido en el horno y las piezas calientes.
- Los resultados sugieren que la reducción de las pérdidas de exergía en la zona de enfriamiento es un aspecto muy importante para mejorar el rendimiento exergético de los hornos (si posteriormente esta exergía remanente se aprovecha). La necesidad de realizar un enfriamiento rápido del producto cerámico conlleva una baja relación de intercambio de calor entre el producto y el aire de enfriamiento, lo que resulta en una diferencia de temperatura entre ellos de hasta 500 °C, siendo de este modo la pérdida de exergía considerable.
- Si no se toman medidas especiales en el aislamiento de la zona de enfriamiento, el horno seguirá siendo ineficiente mientras el producto se enfríe con elevados caudales específicos de aire y el calor residual no sea utilizado de manera eficiente.
- Para obtener una mayor relación de intercambio de calor entre el aire y el producto a enfriar, conseguir la máxima utilización de la exergía del material, y mejorar la eficiencia del horno, es necesario establecer un flujo de circulación vigoroso en la zona de enfriamiento y al mismo tiempo reducir al mínimo la relación aire-producto. Tomando estas medidas será posible enfriar más eficientemente el material, y transferir su exergía a la corriente de aire.
- Si los gases se descargan directamente al entorno, su potencial para producir trabajo, cuantificado por la exergía calculada, se desperdiciará. Sin embargo, haciendo pasar los gases por una turbina podrá obtenerse trabajo útil. Otra posibilidad para aprovechar la exergía de los gases de enfriamiento es utilizarlos en un sistema de recuperación de calor.

Las corrientes que presentan valores de exergía química son la combustión del gas natural, los gases de combustión, y las corrientes del material cerámico crudo y cocido. En cuanto a sus valores cabe comentar lo siguiente:

- Sólo presentan valores significativos para los procesos donde existen reacciones químicas con elevados calores de reacción, en este caso en la reacción de combustión del gas natural. Esto justifica que en muchos estudios encontrados en la bibliografía de productos procesados que son similares a los materiales cerámicos (Koroneos et al., 2005; Madloul et al., 2012; Rasul et al., 2005; Sagastume et al., 2013; Sogut et al., 2010; Utlu et al., 2006) sólo consideran la exergía química introducida con el combustible, despreciando la de los diferentes materiales procesados.
- No obstante, en este trabajo se ha calculado también la exergía química contenida en los gases de combustión, y la del material cerámico crudo y cocido. En este sentido, cabe recordar que la exergía química asociada a las corrientes materiales se obtiene a partir de la exergía estándar de los compuestos que las forman con respecto al estado muerto, que en este caso coincide con el ambiente de referencia.

- Por tanto, los valores de exergía química obtenidos en la corriente gaseosa de los humos de combustión son debido fundamentalmente a sus diferencias de concentración con respecto al aire húmedo saturado (referencia para la fase gaseosa). Y los valores de exergía química del material cerámico crudo y cocido, a sus diferencias de concentración con respecto a la litosfera (referencia para la fase sólida).
- Por ello, la exergía química de la corriente de humos (80 kW) y la obtenida en las corrientes sólidas de material cerámico formadas por óxidos inorgánicos (677 y 710 kW en los productos crudos y cocidos, respectivamente), presentan valores relativamente reducidos, al presentar composiciones similares a los sistemas de referencia.
- Si en los productos cerámicos, además del valor absoluto, se computa la diferencia entre el valor de exergía química de los productos cocidos y el de los productos crudos, el valor resultante como diferencia es mucho más reducido (33 kW), justificando, al menos en este tipo de sistemas con minerales no energéticos, que la exergía química pueda ser despreciable.
- En este sentido cabe indicar que los valores de exergía química del material cerámico vienen determinados en gran parte, para la composición de gres porcelánico estudiada, por su contenido en compuestos alcalinos K_2O y Na_2O (Ver tabla 11.9 del anexo). En efecto, estos presentan valores de exergía química estándar superiores a los compuestos de silicio y aluminio (SiO_2 y Al_2O_3) y a los compuestos de elementos alcalino-térreos (CaO), presentes en la composición. El valor de exergía química de estos compuestos viene determinado por su abundancia relativa en la litosfera.

4.2.4.4 Rendimiento exergético

En la introducción se han descrito cuatro formas de definir el rendimiento exergético, que se reproducen de nuevo:

Tabla 4.35. Rendimiento exergético del horno.

Rendimiento exergético	Rendimiento (%)
$\eta_{A1}(\%) = \frac{\dot{A}_r}{\dot{A}} \cdot 100$	8,53
$\eta_{A2}(\%) = \frac{\dot{A}_r}{\dot{A}_g} \cdot 100$	9,77
$\eta_{AP3}(\%) = \frac{\dot{A}_r + \text{Exergía remanente}}{\dot{A}_g} \cdot 100$	36,54
$\eta_{AP4}(\%) = \frac{\dot{A}_r + \text{Exergía remanente}}{\dot{A}_g} \cdot 100$	41,85

Donde:

- \dot{A}_r corresponde a la exergía invertida en realizar las transformaciones físico-químicas del material.
- \dot{A} engloba toda la exergía aportada al horno (combustión y la exergía de todas las corrientes de entrada).
- \dot{A}_g corresponde a la exergía aportada en la combustión.
- El subíndice P en las dos últimas definiciones indica que se trata de un rendimiento exergético potencial, es decir, tienen en cuenta el aprovechamiento de la exergía remanente.

Algunas de las conclusiones que se obtienen del cálculo del rendimiento exergético son:

- Normalmente, según la bibliografía consultada, en procesos similares al proceso de fabricación de productos cerámicos (Koroneos et al., 2005; Madlool et al., 2012; Rasul et al., 2005; Sagastume et al., 2013; Sogut et al., 2010; Utlu et al., 2006), el rendimiento se calcula mediante las dos primeras expresiones indicadas en la tabla 4.35.
- En la primera ecuación, el rendimiento exergético de la operación de cocción se define como la relación entre la cantidad de exergía que se aprovecha en realizar la cocción del material, definida como exergía útil, y toda la exergía aportada al horno. El rendimiento exergético del horno, en este caso, es del 8,53 %.
- Si el rendimiento se calcula de la misma manera, pero se hace en relación a la exergía aportada por el combustible, es decir, la segunda ecuación de la tabla anterior, el rendimiento exergético asciende a 9,77%.
- La exergía destruida no puede ser recuperada, pero la exergía remanente que se encuentra en forma de calor residual es potencialmente recuperable (al menos parcialmente) en instalaciones secundarias o en el propio horno, por tanto es de gran interés conocer su valor para plantear posibles mejoras en el sistema.

- Por tanto, si se aprovecha la exergía remanente, el rendimiento exergético potencial del horno asciende al 36,54%, o 41,85% dependiendo de si se define con respecto al total de exergía aportada al horno, o respecto a la exergía aportada por el combustible.

4.2.5 Comparativa entre los resultados obtenidos en los balances de energía y exergía

Como se ha visto en el análisis energético, aplicando el primer principio de la termodinámica, la energía perdida por el horno es igual a la ganada por su entorno. El balance de energía maneja como equivalentes las diversas formas de energía, y sólo muestra su valor y no su mayor o menor utilidad.

Por tanto, al realizar el balance de energía en el horno, la energía aportada por el gas natural, y las otras entradas que participan en el proceso ha de ser igual a la suma de la energía necesaria para llevar a cabo las transformaciones físico-químicas del material, la contenida en los humos y gases de enfriamiento, y el calor cedido al ambiente por las paredes y fugas incontroladas.

Para realizar un análisis correcto es necesario conocer la capacidad de producir trabajo útil de cada flujo energético del horno. Esa capacidad viene medida por la exergía, que indica su capacidad de realizar trabajo útil. En todo proceso real, se produce una destrucción de exergía, que se corresponde con la creación de entropía.

A modo de comparativa, en la tabla 4.36 se muestra la entalpía de las corrientes de salida del horno, obtenida en el balance de energía, la exergía destruida en dichas corrientes, así como la exergía física remanente, es decir, la que todavía podría ser utilizada de alguna manera para producir trabajo.

Lo que se pretende mostrar es que la entropía permite determinar la parte de la energía que no puede utilizarse para producir trabajo. Y por consiguiente, restando T_0S al valor de energía, se obtiene el correspondiente valor de exergía. Dicho de otra manera, el valor de exergía que se obtiene, indicará el potencial trabajo útil que todavía será posible obtener de una determinada cantidad de energía.

Tabla 4.36. Resultados obtenidos del balance de exergía al horno.

Corrientes de salida	Energía remanente (kW)	Exergía destruida (T_0S) (kW)	Exergía remanente física (kW)
Humos combustión	1174	883	291
Piezas cocidas	146	128	18
Gases de enfriamiento	1701	1414	286
Paredes	388	338	50
Fugas Incontroladas	559	496	63
Total	3968	3260	708

- Como muestra la tabla 4.36, el contenido energético de los gases de combustión es de 1174 kW, mientras que el exergético es de 291 kW. Por otra parte, el contenido energético de los gases de enfriamiento es de 1701 kW, y el exergético de 286 kW. Estos valores indican que la parte de energía que no puede utilizarse para producir trabajo ($T_0\Delta S$) en estas corrientes es elevada, tal como muestra la tabla 4.36, por lo que una porción significativa de estas corrientes, no es convertible en trabajo útil, bajo las condiciones más favorables. La corriente de enfriamiento presenta un valor energético elevado, pero es debido a su caudal, que es elevado, pero no a su temperatura, que es relativamente baja. Por tanto, cuanto mayor temperatura presente una corriente, mayor será su capacidad de producir trabajo útil. Así, la exergía de una corriente aumenta cuando más alejada está del equilibrio con el ambiente.
- El contenido exergético de las piezas, el de las pérdidas de calor a través de las paredes, y el de las fugas de calor incontroladas es relativamente bajo, y difícilmente será posible utilizarlo para obtener trabajo útil. Esto es debido a la baja temperatura que presentan.
- Al comparar los balances de energía y exergía se pone de manifiesto que la calidad de la energía remanente es baja, al presentar valores de exergía remanente (708 kW) netamente inferiores a los de energía (3968 kW).
- Una de las posibilidades que se puede plantear, si se pretende recuperar la exergía que contienen las piezas a la salida de cocción es dividir los gases de enfriamiento en 2 corrientes, una de mayor temperatura y otra de menor temperatura.
- Llevando a cabo un análisis de energía en la zona de enfriamiento del horno, manteniendo la cantidad de aire determinada experimentalmente (tabla 4.17) y, suponiendo que por la primera chimenea (E1) se extrae el aire necesario para enfriar el material desde la temperatura máxima de cocción hasta los 600 °C, y por la segunda chimenea (E2) se extrae el aire necesario para enfriar el material hasta que abandona el horno, los resultados teóricos obtenidos al realizar un balance de exergía al enfriamiento se muestran en la tabla 4.37.

Tabla 4.37. Resultados teóricos obtenidos al dividir la extracción de los gases de enfriamiento en dos chimeneas.

Situación		\dot{m}_{ge} (kg/h)	T (°C)	Exergía (kW)	Incremento de exergía (%)
Escenario actual	Chimenea E	13,3	152,0	286,2	---
Nuevo escenario	Chimenea E1	2,7	388,0	333,3	32,4
	Chimenea E2	10,6	101,9	90,1	

- Como muestran los resultados de la tabla 4.37, al dividir la extracción del aire de enfriamiento en 2 chimeneas, la exergía que se puede aprovechar en la zona de enfriamiento aumenta en un 32,4%, debido a que por la chimenea 1, se extrae menor flujo másico de aire, pero a mayor temperatura, y esto provoca que la exergía contenida en dicho flujo másico aumente. A pesar de que el contenido exergético del flujo de aire que se extrae por la segunda chimenea es menor, el sistema en su conjunto aumenta su exergía.

5 CONCLUSIONES

5 Conclusiones

A continuación se indican las principales conclusiones que pueden extraerse de trabajo realizado. Del estudio de las **transformaciones físico-químicas de las composiciones de cerámica tradicional**, se puede concluir que:

- Mediante Calorimetría de Análisis Diferencial (DSC) ha sido posible determinar la energía necesaria para realizar la cocción de siete composiciones habitualmente empleadas en la fabricación de productos cerámicos tradicionales, identificando las transformaciones que tienen lugar a lo largo de un ciclo completo de cocción, y cuantificando la energía involucrada en cada una de ellas.
- Se ha desarrollado una nueva metodología para determinar el calor de reacción de composiciones cerámicas tradicionales, basada en: 1) Identificación de las principales transformaciones físico-químicas a partir del análisis mineralógico del material cerámico crudo y cocido; 2) la energía involucrada en estas transformaciones, obtenida de fuentes bibliográficas y bases de datos termodinámicas; y 3) la presencia y tipo de materia orgánica. Los resultados obtenidos concuerdan muy bien con los resultados obtenidos experimentalmente mediante el análisis por DSC.
- Los resultados muestran que el calor de reacción en las composiciones de cerámica tradicional analizadas está estrechamente ligado al contenido en carbonatos y mineral arcilloso (especialmente caolinita). Por otra parte, se ha verificado que pequeñas cantidades de materia orgánica tienen gran influencia en el resultado final del calor de reacción, debido a que las reacciones de combustión de la materia orgánica son altamente exotérmicas. En consecuencia, el contenido de materia orgánica en las composiciones, incluidos los aditivos orgánicos como aglutinantes y plastificantes, necesita ser cuantificado con el fin de obtener correctamente el calor de reacción.
- Los resultados obtenidos y la metodología desarrollada en este estudio permite calcular la energía involucrada en la cocción de composiciones cerámicas tradicionales. Sin embargo, este cálculo no se limita sólo a las composiciones estudiadas. La metodología puede ser útil para el estudio de otras composiciones cerámicas.
- El método analítico desarrollado puede ser utilizado en estudios de simulación y optimización de la formulación de materias primas; en estudios energéticos industriales (por ejemplo, en la elaboración de balances energéticos o en la estimación de la eficiencia del horno), así como también en estudios ambientales (como por ejemplo, en la evaluación del ciclo de vida o en la medida de las emisiones de dióxido de carbono o huella de carbono).

Del **análisis energético** se puede extraer las siguientes conclusiones:

- El aporte de energía al horno de cocción de baldosas se realiza, mayoritariamente, mediante la combustión de gas natural en los quemadores.
- Las transformaciones físico-químicas del material requieren solamente el 15% de la energía introducida en el horno. Esta cantidad es pequeña en comparación con los restantes consumos de energía.

- La energía perdida a través de las chimeneas del horno es superior al 61 % del total de la energía aportada al horno. A través de la chimenea de los gases de combustión se pierde el 25 %, y aproximadamente el 36% se disipa a través de la chimenea de los gases de enfriamiento.
- Las pérdidas de energía a través de las paredes del horno (8%) y las fugas o pérdidas de calor incontroladas (12%) son significativas. Estos resultados muestran que sería conveniente mejorar la calidad del aislamiento térmico de los hornos para reducir estas pérdidas de energía.
- Los resultados obtenidos del balance realizado en el horno dividido en 2 zonas han mostrado que el total de la energía térmica consumida se produce en zona 1 del horno (zona de calentamiento y cocción). Es en esta zona donde tiene lugar la combustión del gas natural y la cocción del material cerámico. Además, en esta zona las pérdidas de energía por las paredes y las fugas de calor son más elevadas.
- En la zona 2 del horno, que actúa como un intercambiador de calor, la energía se aporta por la entalpía de las piezas cocidas calientes, que abandonan la zona 1 del horno, a la temperatura máxima de cocción.
- El rendimiento energético del horno varía en función de su definición, oscilando entre el 15 y 57%. En este trabajo se ha propuesto una definición de rendimiento en la que se computa la energía estrictamente irre recuperable frente a la energía total aportada al sistema. Según dicha definición, el rendimiento asciende al 18%.

Del **análisis de entropía** cabe resaltar que:

- La entropía generada en el horno a causa de las irreversibilidades que ocurren en el proceso asciende a 11,46 kW/K.
- Dividiendo el horno en los siguientes subsistemas: la reacción de combustión del gas natural, las transformaciones del material cerámico procesado, el enfriamiento de las piezas, y las pérdidas de calor por paredes e incontroladas, ha sido posible localizar y cuantificar cuales son las principales irreversibilidades presentes en el horno.
- Las transformaciones físico-químicas del material durante la cocción contribuyen en las irreversibilidades del horno en un 29% del total, siendo el valor más importante en términos relativos.
- Una parte importante de la energía suministrada por el gas natural se deteriora en el proceso de combustión, por la generación de entropía. En este caso, un 27% de la entropía se genera en la reacción de combustión.
- Las irreversibilidades generadas en las fugas de calor y la transferencia de calor a través de las paredes del horno son muy significativas, y ascienden al 24 % del total de entropía del horno. Estos resultados indican que es conveniente mejorar la calidad del aislamiento térmico del horno (reducir su conductividad y/o aumentar su espesor).

- El enfriamiento del material genera el 19% del total de las irreversibilidades presentes en el horno, debido a la transferencia de calor entre el aire ambiente introducido en el horno para enfriar las piezas y las piezas calientes.
- Los resultados obtenidos del balance realizado en el horno dividido en 2 zonas han mostrado que el 76% del total de la entropía se genera en la zona 1 del horno, y es debido básicamente a que en esta zona tiene lugar la reacción de combustión del gas natural y las transformaciones físico-químicas del material. En la zona 2, que es donde tiene lugar el enfriamiento del material, se genera el 24% de entropía restante.
- El estudio detallado de la influencia del índice de exceso de aire en la generación de entropía durante la combustión, muestra que la entropía generada aumenta cuando se lleva a cabo la combustión con un índice de exceso de aire superior al estequiométrico. Esto indica que, desde el punto de vista de la calidad de la energía, interesa operar con el mínimo exceso de aire, siempre que sea compatible con otras restricciones del sistema, para reducir las irreversibilidades en el sistema de combustión y aumentar el rendimiento exergético de la combustión, y en consecuencia, del horno.
- La entropía generada en el enfriamiento se podría reducir introduciendo menor cantidad de aire para enfriar el material, y esto se podría conseguir optimizando al máximo el contacto aire-piezas, para que con una menor cantidad de aire se reduzca de forma más efectiva la temperatura de las piezas. En este caso, la entropía generada en esta zona disminuiría significativamente.

Del **análisis de exergía** llevado a cabo en el horno se concluye que:

- La principal fuente de exergía en el horno es el combustible (4669 kW). Las transformaciones físico-químicas del material, principal objetivo de la operación de cocción, requieren el 8,53% del total de la exergía aportada con el combustible.
- La mayor parte de la exergía se destruye por las irreversibilidades presentes en el horno, que ascienden a 3393 kW (63,46%). Es decir, el 63,46% de la exergía se destruye o pierde de forma no útil durante el proceso de cocción.
- Los resultados de este trabajo han mostrado que el rendimiento en la cocción de gres porcelánico en el horno monoestrato de rodillos está principalmente afectada por la exergía destruida en: la combustión del gas natural, en las transferencias de calor, y en los gases de combustión y enfriamiento.
- La aplicación de la ley de Gouy-Stodola ha permitido cuantificar la destrucción de exergía en los diferentes subsistemas en los que ha sido dividido el horno. Se ha visto que una parte importante de la exergía se destruye en el proceso de combustión, es decir, de la exergía introducida con el combustible, como máximo puede transferirse el 80% de la exergía a la composición cerámica como exergía que se transfiere de los gases de combustión a dicho producto. Es a partir de esta fracción de la exergía del combustible de donde se obtiene el trabajo útil para llevar a cabo el proceso de cocción.

- Las transformaciones físico-químicas del material contribuyen a las irreversibilidades en un 29%. Por tanto, son la principal fuente de destrucción de exergía, y se encuentran localizadas en la zona 1 del horno.
- La transferencia de calor a través de las paredes del horno, así como en las fugas de calor incontroladas se destruye gran cantidad de exergía. Estos resultados indican que se debe mejorar el aislamiento térmico utilizado en el horno, para mejorar el rendimiento exergético del horno.
- Durante el enfriamiento de las piezas se destruye el 19% del total de la exergía introducida en el horno a causa de la transferencia de calor entre el aire ambiente introducido en el horno y las piezas calientes.
- La eficiencia del horno se puede aumentar mediante el control de algunos de los parámetros de funcionamiento, como por ejemplo, el exceso de aire de combustión, mediante el precalentamiento del aire de combustión y con la instalación de sistemas de recuperación.
- La identificación de las fuentes de destrucción de exergía evitables e inevitables y las pérdidas de exergía evitables del proceso, permite seleccionar el conjunto óptimo de acciones a realizar para aumentar la eficiencia del horno.
- Los resultados sugieren que la reducción de las pérdidas de exergía en la zona de enfriamiento es un tema muy importante para la mejora del rendimiento exergético de los hornos (si posteriormente esta exergía remanente se aprovecha).
- Si se pretende recuperar la exergía que contienen las piezas a la salida de cocción, al dividir la extracción de los gases de enfriamiento en 2 corrientes, la exergía que se puede aprovechar en la zona de enfriamiento aumenta en un 32,4%, al aumentar la temperatura de una de las corrientes de los gases de enfriamiento.
- La exergía química solo es relevante en los procesos donde existen reacciones químicas, sobre todo en la reacción de combustión.
- La exergía química de la corriente de humos y la obtenida en las corrientes sólidas formadas por óxidos inorgánicos, presentan valores relativamente reducidos, al presentar composiciones similares a los sistemas de referencia.
- Al igual que el rendimiento energético, el rendimiento exergético del horno varía en función de su definición, y oscila entre el 8,5 y 41,85%, dependiendo si los flujos exergéticos residuales que abandonan el sistema son aprovechados en el propio horno o en instalaciones secundarias.

6 LÍNEAS FUTURAS DE INVESTIGACIÓN

6 Líneas futuras de investigación

La intención del grupo de investigación es seguir en esta línea de trabajo. Algunas sugerencias para continuar con esta línea de investigación son las siguientes:

- Caracterizar, mediante análisis calorimétrico, mayor cantidad de composiciones utilizadas en la fabricación de productos cerámicos, y calcular el calor de reacción mediante los métodos explicados en el presente trabajo en base a criterios de reproducibilidad y exactitud.
- Revisar y mejorar los métodos de cálculo, sobre todo para estudiar la forma de incluir de forma simplificada las transformaciones físico-químicas del material a alta temperatura, como la formación de fase vítrea.
- Obtener una base de datos térmicos de materiales y materias primas cerámicas, que pueda ser utilizada en la modelización de hornos para la cocción de baldosas cerámicas.
- Analizar las posibilidades de realizar modificaciones en las composiciones de materias primas con el fin de reducir el calor de reacción.
- Estudiar las posibilidades de aprovechar el calor sensible almacenado en las piezas al alcanzar la temperatura máxima, que se transfiere actualmente al aire de enfriamiento.
- Estudiar nuevos métodos de cocción basados en hornos de nueva tecnología (microondas, hornos mixtos eléctricos y combustión, etc.).
- Llevar a cabo análisis exergéticos a otros equipos presentes en el proceso de fabricación de productos cerámicos, tales como los atomizadores y secaderos, teniendo en cuenta en el análisis la energía eléctrica. En estos análisis también se podría incluir las unidades de cogeneración.
- Proponer en base a los resultados obtenidos, las condiciones de operación óptimas de una planta de fabricación de baldosas cerámicas y establecer una situación de referencia.
- Realizar un análisis termoeconómico a una planta de fabricación de baldosas cerámicas. Esta metodología combina la exergía y la economía para optimizar el diseño y la operación de los sistemas térmicos.

7 PUBLICACIONES

7 Publicaciones

Del trabajo realizado, en el momento de la realización de la presentación de la memoria, se han realizado las siguientes publicaciones:

Autores	Ferrer, S.; Mezquita, A.; Gómez-Tena, M.P.; Machi, C.; Carda, J.B. Monfort, E.
Título	Estudio del calor de reacción en composiciones cerámicas
Tipo de participación	Ponencia oral
Congreso	LIII Congreso nacional de la sociedad española de cerámica y vidrio. L'Alcora,
Lugar de celebración	Escola Superior de Ceràmica de L'Alcora
Fecha	23-25 de octubre 2013.

Autores	Ferrer, S.; Mezquita, A.; Gómez-Tena, M.P.; Machi, C.; Monfort, E.
Título	Estimation of the heat of reaction in traditional ceramic compositions
Revista	Applied Clay Science, 108(2015), 28–39, 2015.
Año	2015
Impacto	2,467 (Q1)

Autores	Ferrer, S.; Monfort, E.; Mezquita, A.; Aguilera, V.M.
Título	Análisis exergético a un horno de baldosas cerámicas
Tipo de participación	Póster (Aceptado)
Congreso	Congreso Mundial de la Calidad del Azulejo y del Pavimento Cerámico, Qualicer 2016
Lugar de celebración	Cámara Oficial de Comercio Industria y Navegación de Castellón
Fecha	Febrero 2016

8 BIBLIOGRAFÍA

8 Bibliografía

- Abbakumov, V.G., 1975. Exergy analysis of tunnel kilns. Heat Engineering.
- Agrafiotis, C.; Tsoutsos, T., 2001. Energy saving technologies in the European ceramic sector: a systematic review. Appl. Thermal Eng. 21(12), 131–1249.
- Ajith F.P., Arjun, C., Ramesh, A..204. Energy and exergy analysis of a white cement kiln plant International Journal of Mechanical Engineering (IJME) Vol. 3, Issue 4.
- Amorós, J.L.; Enrique, J.E.; Blasco, A.; Benavent, R., 1982. Hornos para la fabricación de pavimentos y revestimientos cerámicos. Características y criterios de elección. Técnica Cerámica, 104, 750-768.
- Amorós, J.L.; Orts, M.J.; Gozalbo, A.; Belda, A; Sanmiguel, F.; Rodrigo, J.L.; Ferrando, V., 1996. Evolución de la porosidad de esmaltes durante la cocción. Mecanismo y cinética de la sinterización. Cerámica Información, 223, 27-37.
- ANFFECC, 2014. www.anffecc.com. Consultada en septiembre de 2015.
- ASCER, 2014. www.ascer.es. Consultada en septiembre de 2015.
- AVEN, 2011a. Guía de ahorro energético en el sector de baldosas cerámicas de la Comunidad Valenciana. Plan de ahorro y eficiencia energética. Valencia.
- AVEN, 2011b. Estudio energético sector de baldosas cerámicas de la Comunidad Valenciana. Valencia.
- Barba, A.; Beltrán, V.; Feliu, C.; García, J.; Ginés, F.; Sánchez, E.; Sanz, V., 2002. Materias primas para la fabricación de soportes de baldosas cerámicas. Castellón: Instituto de Tecnología Cerámica. 2ª edición.
- Barin, I., 1995. Thermochemical Data of Pure Substances. VCH, 3rd Edition.
- Beltrán, V.; Sánchez, E.; García Ten, J.; Ginés, F., 1996. Materias primas empleadas en la fabricación de baldosas de pasta blanca en España. Técnica Cerámica, 241, 114-128.
- Bernardo, E.; De Lazzari, M.; Colombo, P.; Saburit, A.; García-Ten, J., 2010. Lightweight porcelain stoneware by engineered CeO₂ addition. Adv. Eng. Mater., 12(1–2), 65–70.
- Binnewies, M. y Milke, E., 1999. Thermochemical Data of Elements and Compounds, M. Binnewies and E. Milke, Wiley-VCH.
- Blasco, A. et al., 1992. Tratamiento de emisiones gaseosas, efluentes líquidos y residuos sólidos de la industria cerámica.
- Bovea, M.D., Díaz-Albo, E., Gallardo, A. Colomer, F.J., Serrano, J., 2010. Environmental performance of ceramic tiles: improvement proposals. Mater. Des., 31, pp. 35–41
- Brindley, G., Nakahira, M., 1957. Kinetics of dehydroxylation of kaolinite and halloysite. J. Am. Ceram. 40 (10), 346-350. doi:10.1111/j.1151-2916.1957.tb12549.x

- Brindley, G.W.; Brown, G., 1984. Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification. London: Mineralogical Society.
- Castelein, O., Soulestin, B., Bonnet, J.P., Blanchart, P., 2001. The influence of heating rate on the thermal behaviour and mullite formation from a kaolin raw material. *Ceramics International*, 27, pp. 517–522.
- Çengel Y.A. y Boles M.A., 2006. *Thermodynamics: An Engineering Approach*, 5 th ed. McGraw-Hill. New York.
- COM (2011) 109 final. Comunicación de la comisión al parlamento europeo, al consejo, al comité económico y social europeo y al comité de las regiones. Plan de Eficiencia Energética 2011. Bruselas, marzo 2011.
- COM (2014) 21 final. Comunicación de la comisión al parlamento europeo, al consejo, al comité económico y social europeo y al comité de las regiones del 22 de enero de 2014. Precios y costes de la energía en Europa.
- COM (2010) 2020. Comunicación de la Comisión. Europa 2020. Una estrategia para un crecimiento inteligente, sostenible e integrador. Bruselas, Marzo 2010.
- COM (2011) 112 final. 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.
- Cultrone, G., Rodriguez-Navarro, C., Sebastian, E., Cazalla, O., De la Torre, M.J., 2001. Carbonate and silicate phase reactions during ceramic firing. *European Journal of Mineralogy*, 13, pp. 621–634.
- Decisión de la comisión 2007/589/ CE de 18 de julio de 2007 por la que se establecen directrices para el seguimiento y la notificación de las emisiones de gases de efecto invernadero de conformidad con la Directiva 2003/87/CE del Parlamento Europeo y del Consejo
- Decisión de la Comisión 2014/746/UE, de 27 de octubre de 2014 que determina, de conformidad con la Directiva 2003/87/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, la lista de sectores y subsectores que se consideran expuestos a un riesgo significativo de fuga de carbono durante el período 2015-2019.
- Dincer, I., Rosen, M.A., 2007. *Exergy, Energy, Environment and Sustainable Development*. Elsevier, London.
- Dincer, I.; Çengel, Y.A., 2001. Energy, Entropy and Exergy Concepts and Their Roles in Thermal Engineering. *Entropy*, 3, 116-149.
- 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
- Directiva 2012/27/EU del parlamento Europeo y del Consejo de 25 de octubre de 2012 relativa a la eficiencia energética.
- Eliche, D., Martinez, C., Martínez, M.L, Cotes, M.T, Pérez, L., Cruz, N. et al., 2011. The use of different forms of waste in the manufacture of ceramic Tricks. *Appl. clay sci.*, 52, pp. 270–276.

-
- EN 14411. 2012. Ceramic tiles - Definitions, classification, characteristics, evaluation of conformity and marking
 - Enrique, J.E.; Mallol, G.; Monfort, E.; Cantavella, V., 1998 .Racionalización de energía en hornos de cocción de baldosas cerámicas. *Cerám. cristal*, 124, 21-32.
 - Escardino, A., 2000. Ingeniería de los Reactores Químicos. Notas de clase. Universitat Jaume I.
 - Ferrer, C.; Llorens, D.; Mallol, G.; Monfort, E.; Moreno, A., 1994. Minimización de las condiciones de funcionamiento en hornos monoestrato. III Medida de gradientes transversales de temperatura. *Técnica Cerámica*, 227, 653-662.
 - Ferrer, S., Mezquita, A., Gomez-Tena, M., Machi, C., Monfort, E. 2015. Estimation of the heat of reaction in traditional ceramic compositions. *Appl. Clay Science*, 108, 28-39. doi:10.1016/j.clay.2015.02.019
 - Funk, J., 1982. Designing the optimum firing curve for porcelains. *Ceram. Bull.* 61 (6), 632-635.
 - Gaggioli, R.A., Petit, 1977. Use the second law first. *Chemtech* 7, 496–506.
 - García Herruzo, F., 1999. Introducción a la Ingeniería Química. Madrid: Síntesis.
 - González-García, F., Romero-Acosta, V., García-Ramos, G., González-Rodríguez, M., 1990. Firing transformations of mixtures of clays containing illite, kaolinite and calcium carbonate used by ornamental tile industries. *Appl. clay sci.*, 5 (4) pp. 361-375.
 - Grim, R.E., Bradley, W.F., 1940. Investigation of the effect of heat on the clay minerals illite and montmorillonite. *J. Am. Ceram. Soc.* 23, 242-248. doi:10.1111/j.1151-2916.1940.tb14263.x
 - Gürtürk, M.; Oztop, H.F., 2014. Energy and exergy analysis of a rotary kiln used for plaster production, *Appl. Therm. Eng.* 67, 554-565.
 - Hatakeyama, T.; Zhenhai Liu (Eds.), 2000. Handbook of thermal analysis. Chichester: John Wiley & sons.
 - Hirono, T., Tanikawa, W., 2011. Implications of the thermal properties and kinetic parameters of dehydroxylation of mica minerals for fault weakening, frictional heating, and earthquake energetics. *Earth and Planetary Science Letters*, Volume 307, Issues 1–2, Pages 161–172.
 - Holland, T.J.B. & Powell, R., 2011. An improved and extended internally consistent thermodynamic dataset for phases of petrological interest, involving a new equation of state for solids. *Journal of Metamorphic Geology*, 29, 333–383.
 - Inventario nacional de Gases de Efecto Invernadero de España. Serie 1990-2013, Enero 2015.
 - IPTS. European Commission, 2007. Reference Document on Best Available Techniques in the Ceramic Manufacturing Industry. Disponible en: <http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/>
 - IVE, 2011. Guía de la baldosa cerámica. 6ª ed. Valencia: Instituto Valenciano de la Edificación.

- Kandilli, C., Murat Ayna, O., Sahin, M., 2015. Evaluation of the performance of a hydrogen enriched combustion system for ceramic sector. *Appl. Therm. Eng.*, 40 (34), pp. 11195-11206. doi:10.1016/j.ijhydene.2015.01.019
- Klein, C. and Hurlbut, Jr., C. S., 1985. *Manual of Mineralogy*, after James D. Dana, 21st edition, revised, John Wiley & Sons, New York.
- Knacke, O., Kubaschewski, O. and Hesselmann, K., 1991. *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*, Second Edition, Springer-Verlag.
- Koroneos, C., Roumbas, G., Moussiopoulos, N., 2005. Exergy analysis of cement production, *International Journal of Exergy* 2, p. 55-68.
- Ley 1/2005, de 9 de marzo, por la que se regula el régimen del comercio de derechos de emisión de gases de efecto invernadero.
- Ley 13/2010, de 5 de julio, por la que se modifica la Ley 1/2005, de 9 de marzo, por la que se regula el régimen del comercio de derechos de emisión de gases de efecto invernadero, para perfeccionar y ampliar el régimen general de comercio de derechos de emisión e incluir la aviación en el mismo.
- Lozano M.A. y Valero, A., 1986. Determinación de la exergía para sustancias de interés industrial. *Ingeniería Química*.
- Macgee, A. E., 1926. The heat required to fire ceramic bodies. *Journal of the American Ceramic Society*, 9: 206–247.
- Mackenzie, R., 1957. The differential thermal investigation of clays.
- Madivate, C.M., Malate, A.M., Verryn, S., Loubser, M., 2004. Energy requirement for firing porcelain. *Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia*, 18(1), 73–80.
- Mallol, G., Monfort, E., Busani, G., Lezaun, J., 2001. Depuración de los gases de combustión en la Industria Cerámica: guía técnica.
- Maroncelli, M., Timellini, G., 1985. I consumi energetici nella produzione delle piastrelle ceramiche. Bologna: Centro Ceramico.
- Mezquita, A.; Boix, J.; Monfort, E.; Mallol, G., 2014. Energy Saving In Ceramic Tile Kilns: Cooling Gas Heat Recovery. *Appl. Thermal Eng.* 65 (4), 102–110.
- Mezquita, A.; Monfort, E.; Zaera, V., 2009. Ceramic tiles manufacturing and emission trading scheme: reduction of CO₂ emissions, European benchmarking. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.*, 48(4), 211–222.
- Monfort, E., Mezquita, A., Granel, R., Vaquer, E., Escrig, A., Miralles, A., Zaera, V., 2010. 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.
- Monfort E.; Mezquita, A.; Vaquer, E.; Mallol, G.; Alves, H.J.; Boschi, A.O., 2012. Consumo de energía térmica y emisiones de dióxido de carbono en la fabricación de baldosas cerámicas. Análisis de las industrias española y brasileña. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.*, 51(5), 271-284.

-
- Monfort, E.; Mezquita, A.; Vaquer, E.; Ferrer, S.; Ros, T., 2013. European ceramic industry towards a hypocarbonic economy. 13th Conference and exhibition of the European Ceramic Society. European Ceramic Society. Limoges (France).
 - Montasir A. Hader, Tariq T. Darabseh, Hussam A. AlOthman., 2011. Exergy Analysis of Ceramic Production in Jordan. Jordan Journal of Mechanical and Industrial Engineering. Volume 5, Number 6, pp. 483-488.
 - Moran, M. J., y Howard N. Shapiro, 2004. Fundamentos de termodinámica técnica. Reverte.
 - Moreno, A., 2000. Adecuación de las propiedades de tintas y esmaltes a los nuevos sistemas de aplicación y técnicas decorativas. VI Congreso Mundial de la Calidad del Azulejo y del Pavimento Cerámico. Castellón: Cámara Oficial de Comercio, Industria y Navegación. Vol.I, Con-55-76.
 - N.A. Madloul, R. Saidur, N.A. Rahim, M.R. Islam, M.S. Hossian, 2012. An exergy analysis for cement industries: an overview, Renewable and Sustainable Energy Reviews 16, p. 921-932.
 - Nasseti, G. et al., 1998. Piastrelle ceramiche e energia: banca dati dei consumi energetici nell'industria delle piastrelle di ceramica. Sassuolo: Assopiastrelle.
 - Njoya, D., Hajjaji, M., Njopwouo, D., 2012. Effects of some processing factors on technical properties of a clay-based ceramic material. Appl. clay sci., 65-66, pp. 106–113.
 - Orts, M.J.; Escardino, A.; Amorós, J.L.; Negre, F., 1993. Microstructural changes during the firing of stoneware floor tiles. Appl. clay sci., 8 (2/3), 193–205.
 - Paving the way to 2050 - The Ceramic Industry Roadmap. Cerame-Unie, 2012.
 - Pennisi, L., 1991. In Ceramics and Glasses. Engineering Materials Handbook, Vol. 4. ASM International, Materials Park, OH, pp. 255–259
 - Peters, T., Iberg, R., 1978. Mineralogical changes during firing of calcium-rich brick clays. American Ceramic Society Bulletin, 57 (1978) p. 503-509.
 - Plante, A., Fernández, J.M., Leifeld, J., 2009. Application of thermal analysis techniques in soil science. Geoderma, 153, pp. 1–10.
 - Primer informe de revisión de las actuaciones realizadas en desarrollo de las medidas contempladas en la “Estrategia Valenciana ante el Cambio Climático 2013-2020”, EVCC. Septiembre, 2014.
 - Rasul, M.G., Widiyanto, W., Mohanty, B., 2005. Assessment of the thermal performance and energy conservation opportunities of a cement industry in Indonesia, Applied Thermal Engineering 25, p. 2950-2965.
 - Ratzenberger, H., Vogt, S., 1993. Possibilities for the prediction of shaping, drying and firing behavior of heavy clays and production bodies ZI – Annual, pp. 70–111.
 - Real Decreto 1722/2012, de 28 de diciembre, por el que se desarrollan aspectos relativos a la asignación de derechos de emisión en el marco de la Ley 1/2005, de 9 de marzo, por la que se regula el régimen del comercio de derechos de emisión de gases de efecto invernadero.

- Resolución de 23 de enero de 2014, de la Dirección General de la Oficina Española de Cambio Climático, por la que se publica el Acuerdo del Consejo de Ministros de 15 de noviembre de 2013, por el que se aprueba la asignación final gratuita de derechos de emisión de gases de efecto invernadero a las instalaciones sujetas al régimen de comercio de derechos de emisión para el periodo 2013-2020 y para cada año a cada instalación.
- Riccardi, M. P., Messiga, B., Duninuco, P., 1999. An approach to the dynamics of clay firing, *Appl. clay sci.*, 15, 3–4, pp. 393–409.
- Richet, P., Bottinga, Y., 1986. Thermochemical properties of silicate glasses and liquids: A review. *Reviews of Geophysics*. Vol. 24 (1), p.1–25.
- Robie, R. A., Hemmingway, B. S., & Fisher, J. R., 1978. *Thermodynamic Properties of Minerals and Related Substances at 298.15 K and 1 Bar (105 Pascals) Pressure and at Higher Temperatures* U.S. Geological survey bulletin 1452.
- SACMI y Asociación española de técnicos cerámicos (ATC), 2004. *Tecnología cerámica aplicada*. Castellón: Faenza Editrice Ibérica.
- Sagastume, A., Van Caneghem, Cogollos, J.B., Vandecasteele, C., 2012. Evaluation of the environmental performance of lime production in Cuba, *Journal of Cleaner Production* 31, p. 126-136.
- Sánchez, E.; Orts, M.J.; García-Ten, J.; Cantavella, V., 2001. Porcelain tile composition effect on phase formation and end products. *Am. Ceram. Soc. bull.*, 80(6), 43–49.
- Schieltz, N.C., Soliman, M.R., 1964. Thermodynamics of the various high-temperature transformations of kaolinite; pp, 419–428 in *Clays and Clay Minerals*. Proceedings of the Thirteenth National Conference, Pergamon, London.
- Simpson, H. E., 1927. The heat required to fire ceramic bodies. *Journal of the American Ceramic Society*, 10: 897–918.
- Sogut, M.Z., Oktay, Z., Karakoç, H., 2010. Mathematical modeling of heat recovery from a rotary kiln, *Applied Thermal Engineering* 30, p. 817-825.
- Szargut, J., 2005. *Exergy Method. Technical and Ecological Applications*, WIT. Pess, Southampton, UK.
- Szargut, J., Morris, D.R., 1986. Standard chemical exergy of some elements and compounds on the planet earth. *Energy*, 11 (8), pp. 733–755.
- T.J. Kotas, 1996. *The exergy method of thermal plant analysis*. Krieger, Florida.
- Tejerina, A.F., 1977. *Termodinámica*. Paraninfo, Madrid.
- The Dow Chemical Company, 2014. <http://www.dow.com/>. (Última consulta realizada en Julio de 2014).
- The International Centre for Diffraction Data, 2014. <http://www.icdd.com/>. (Última consulta realizada en Enero de 2014)
- Todor, D., 1976. *Thermal analysis of minerals*. Tunbridge Wells: Abacus Press.

- UNE 77225:2000. Emisiones de fuentes estacionarias: medida de la velocidad y el caudal volumétrico de corrientes de gases en conductos.
- Utlu, Z., Sogut, Z., Hepbasli, A., Oktay, Z., 2006. Energy and exergy analyses of a raw mill in cement production, *Applied Thermal Engineering* 26, p. 2479-2489.
- Valero, A., 2008. Tesis: Estudio de la evolución exergética del capital mineral de la tierra. Dpto. de Ing. Mecánica. Universidad de Zaragoza.
- Vaquer, E.; Mezquita, A.; Monfort, E., 2011. Mejora de la eficiencia energética en la fabricación de cerámica estructural. *Técnica Cerámica*, 391, 262-266.
- Vaughan, F., 1955. Energy changes when kaolin minerals are heated. *Clay Minerals. Bull.* 2, 265–74.
- Venturelli, C., Paganelli, M., 2007. Sintering behaviour of clays for the production of ceramics. *cfi/Ber. DKG* 84, No. 5.
- Vogt, S., Vogt, R., 2004. Relationship between minerals and the industrial manufacturing properties of natural clay deposits and the clay bodies produced from them for the heavy clay industry (part 2). *ZI. Annual*, pp. 78-103.
- Vogt, S.; Thomas, R., 2012. On the preparation of energy balances for brick and tile-making plants (part 2). *ZI Int.*, 64(10), 12–27.
- Walters, R. N., Hackett, S. M., Lyon, R. E. (2000), Heats of combustion of high temperature polymers. *Fire Mater.*, 24: 245–252.
- Warsaw, S.I., Seider, R., 1967. Comparison of Strength of Triaxial Porcelains Containing Alumina and Silica. *J. Am. Ceram. Soc.* 50, 337-343.
- Zafer, U., Hepbasli, A., Turan, M., 2011. Performance Analysis and Assessment of an Industrial Dryer in Ceramic Production, *Drying Technology: An International Journal*, 29:15, 1792-1813.
- Zafer, U, Hepbasli, A., 2014. Exergoeconomic analysis of energy utilization of drying process in a ceramic production *Appl. Therm. Eng.*, 70, p.748–762
- Zevin, L.S., Kimmel, G., 1995. *Quantitative X-ray Diffractometry*. Springer: New York.

9 GLOSARIO DE TÉRMINOS

9 Glosario de términos

Termodinámica técnica

- **Ambiente** es aquella parte del resto del Universo o mundo físico, es decir, que esta fuera de la frontera del sistema, y que puede ejercer alguna acción sobre el sistema.
- **Desequilibrio**: Toda diferencia de valores en alguna propiedad intensiva – dentro del sistema o entre éste y su ambiente
- **Equilibrio termodinámico**: Cuando las propiedades del sistema de se mantienen inalteradas y no hay intercambio de materia y energía con el ambiente.
- **Estado de un sistema**, o de una fase, queda determinado por el conjunto de sus propiedades termodinámicas, las cuales –por ello– se llaman también variables o funciones de estado.
- **Irreversible**, el análisis de procesos reversibles es muy útil como aproximación en cálculos teóricos y para obtener patrones de referencia en muchas situaciones.
- **Proceso reversible**: Proceso ideal formado por una sucesión continua de estados de equilibrio.
- **Propiedades extensivas**: *Dependen de la cantidad de materia*, tales como la masa, el volumen, la energía o la entropía. Si no se toman en consideración los efectos en los límites o fronteras del sistema ni las acciones a distancia, su valor total para el conjunto del sistema es igual a la suma de sus valores en cada una de las partes que lo formen.
- **Propiedades intensivas**: Miden propiedades locales, tales como la presión, temperatura, densidad, etc. y *no dependen de la cantidad de materia* contenida en el sistema o cualquiera de sus partes.
- **Régimen permanente o estacionario**. Las propiedades termodinámicas del sistema permanecen invariables en el tiempo. En tal caso, en particular se conservan constantes las propiedades extensivas del sistema, tales como su masa o su volumen, y esto obliga a que las cantidades de materia entrantes y salientes sean iguales.
- **Régimen transitorio o variable**: Cuando las propiedades termodinámicas de un proceso varían.
- **Sistema abierto** o volumen de control: Un sistema se denomina *abierto* si puede intercambiar *materia, calor y trabajo* con su ambiente (a través de la frontera).
- **Sistema aislado**: Finalmente, se le llama *aislado* cuando *no es posible interacción alguna (no intercambia ni calor ni trabajo)* con el resto del Universo.
- **Sistema cerrado** o masa de control: Se le llama *cerrado* si no puede intercambiar materia, es decir, no hay flujo de materia a través de la frontera, pero son posibles las transferencias de *calor y trabajo*.
- **Sistema heterogéneo**: cuando sus propiedades intensivas varían al pasar de unos puntos a otros del mismo.
- **Sistema homogéneo**: cuando sus propiedades intensivas no varían al pasar de unos puntos a otros del mismo.
- **Sistema**: Aquella parte del Universo o mundo físico que es sometida a estudio. La frontera delimita al sistema y puede ser tanto real como imaginaria

Tecnología cerámica

- **Atomización (secaderos por atomización):** Este tipo de secaderos se utilizan en el proceso de fabricación de baldosas cerámicas para el secado de la suspensión de materias primas del soporte obtenida tras la molienda vía húmeda. El secado se realiza pulverizando la suspensión en una cámara en la que se introduce una corriente de gases a temperaturas del orden de 550 – 650°C, para dar lugar a un material granulado adecuado para su prensado.
- **Azulejo:** Es la denominación tradicional de las baldosas cerámicas con elevada porosidad (absorción de agua superior al 10% en peso), normalmente vidriada, y cuyas características las hacen particularmente adecuadas para revestimiento de paredes interiores. En función de la coloración en cocido del soporte se clasifican en azulejo rojo y azulejo blanco.
- **Baldosas cerámicas (pavimentos y revestimientos):** Son placas de poco grosor generalmente utilizadas para revestimiento de suelos y paredes, fabricadas a partir de composiciones de arcillas y otras materias primas inorgánicas, que se someten a molienda y/o amasado, se moldean y seguidamente son secadas y cocidas a temperatura suficiente para que adquieran establemente las propiedades requeridas.
- **Baldosín catalán:** es el nombre tradicional de baldosas con absorción de agua desde media – alta a alta o incluso muy alta, extrudidas, generalmente no esmaltadas y, por tanto, sometidas a una única cocción.
- **Barbotina:** En el argot industrial se utiliza este término para referirse a la suspensión en agua de las materias primas utilizadas para la fabricación del soporte o del esmalte.
- **Barro cocido:** es la denominación más comúnmente aplicada a gran variedad de baldosas con características muy diferentes, coincidentes solo en la apariencia rústica y en la alta absorción de agua
- **BI–BII–BIII.** Representa la propiedad de las baldosas cerámicas referente a la absorción de agua. Es un parámetro utilizado para la clasificación de las mismas.
- **Bizcocho:** Baldosa cocida desprovista de esmalte.
- **BREF (BAT Reference Document):** Documento elaborado para determinadas actividades en el que se describen, en particular, las técnicas aplicadas, las emisiones actuales, los niveles de consumo, las consideraciones que se tienen en cuenta para determinar las MTD, así como las conclusiones sobre las MTD y las técnicas emergentes, tomando especialmente en consideración los criterios que se enumeran en el anexo III de la Directiva 2010/75/UE.
- **Comburente:** Mezcla de gases en el cual el oxígeno está en proporción suficiente para que se produzca la combustión.
- **Combustible:** Sustancia utilizada para obtener calor. Según su estado físico se clasifican en sólidos, líquidos o gaseosos.

- **Combustión:** Conjunto de reacciones químicas por las cuales se realiza la oxidación de un combustible. Se acompaña de desprendimiento de energía y habitualmente se manifiesta por incandescencia o llama.
- **Condiciones normales:** Condiciones de temperatura y presión utilizadas para expresar un volumen de gas. Estas condiciones son cero grados centígrados (0 °C; 273 K) y mil trece milibares de presión (1013 mbar).
- **Consumo específico:** Energía consumida en la elaboración de un producto o una cantidad determinada de un producto. Se expresa habitualmente en kcal/kg o kWh/kg.
- **Contracción:** Reducción de las dimensiones o retraimiento que sufre un objeto cerámico durante los procesos de secado y cocción.
- **Deformación pirolástica:** Deformación permanente o irreversible de un sólido a temperatura elevada.
- **Densidad aparente:** Magnitud que expresa la relación entre la masa y el volumen de un cuerpo poroso. Su unidad en el Sistema Internacional de unidades es el kilogramo por metro cúbico (kg/m^3).
- **Defloculante:** Sustancia que dispersa los aglomerados de partículas de una barbotina para formar una suspensión más fluida.
- **Emisión específica de un contaminante:** Relación entre la cantidad liberada de contaminantes durante la combustión de un combustible y la energía aportada por éste.
- **Frita:** Material vítreo que resulta de un proceso de fundido de una mezcla de materias primas a alta temperatura en un horno de fusión. Las fritas se utilizan como materia prima para la preparación de esmaltes.
- **GLP (Gases licuados del petróleo):** Gases combustibles obtenidos a partir de la destilación fraccionada del petróleo que pueden licuarse por presión a temperatura ambiente.
- **Granulado:** Producto obtenido en la etapa de secado por atomización en forma de aglomerados esféricos huecos de partículas con una humedad controlada que resultan muy adecuados para el prensado.
- **Gres esmaltado o gres:** Es la denominación más frecuente de las baldosas cerámicas con baja porosidad (habitualmente con una absorción de agua inferior al 6% en peso), normalmente vidriada, y cuyas características las hacen particularmente adecuadas para revestimiento de suelos interiores (residenciales y comerciales), por lo que en ocasiones se denominan pavimentos gresificados. En función de la coloración en cocido del soporte se clasifican en gres rojo y gres blanco.
- **Gres porcelánico:** Es la denominación de las baldosas cerámicas con muy baja porosidad (absorción de agua inferior al 0,5% en peso). Sus características permiten, además de los usos interiores en locales comerciales e incluso industriales, el uso en exteriores (pavimentos, fachadas, etc.). En función de si están vidriadas o no se clasifican en dos tipos básicos: gres porcelánico no esmaltado (también denominado gres técnico) y gres porcelánico esmaltado.
- **Gres rústico:** es el nombre dado a las baldosas cerámicas con porosidad baja (absorción de agua inferior al 3%) o media – baja (absorción de agua

entre el 3 % y el 6 %), conformadas por extrusión, esmaltadas o no esmaltadas.

- **Plasticidad:** Capacidad de un material para ser deformado sin ruptura por la acción de una fuerza y de retener, posteriormente, la deformación alcanzada cuando esta fuerza es eliminada.
- **Quemador:** Dispositivo utilizado para realizar la combustión entre un combustible y un comburente de forma controlada.
- **Reacción estequiométrica:** Una reacción química se produce de forma estequiométrica cuando los componentes que forman parte de la reacción aparecen en las proporciones necesarias para que no exista defecto o exceso de ningún componente (si la reacción se desarrolla completamente).
- **Refractario:** Producto cuya composición está concebida principalmente para resistir altas temperaturas.
- **Soplante o ventilador:** Máquina impulsora de grandes cantidades de aire o gas a una presión determinada. Pueden ser axiales o radiales (centrífugas).

10 NOMENCLATURA

10 Nomenclatura

Símbolo	Nombre	Unidades
A	A área	m ²
a,A	exergía específica, exergía	kJ/kg, kJ
\dot{A}_f	variación de la exergía de flujo por unidad de tiempo	kJ/s
A _j	Componente A _j	-
\dot{A}_Q	exergía del flujo de calor	kJ/s
\dot{A}_D	\dot{A}_D exergía destruida, exergía destruida por unidad de tiempo	kJ/s
Af	exergía de flujo específica	kJ/kg
c	Calor específico de una sustancia incompresible	kJ/kgK
C _a H _b	Combustible hidrocarburo	-
cp	calor específico a presión constante, (dh/dT) _p	kJ/kgK
e,E	energía específica, energía	kJ/kg, kJ
ec, EC	energía cinética específica, energía cinética	kJ/kg, kJ
ep, EP	energía potencial específica, energía potencial	kJ/kg, kJ
F _j	Flujo molar del componente A _j	Moles A _j /s
g,G	función de Gibbs específica, función de Gibbs	kJ/kg, kJ
g _f ⁰	función de Gibbs de formación por mol en el estado estándar	kJ/mol
h, \dot{H}	Entalpía específica, entalpía	kJ/kg, kJ
h _f ⁰	Entalpía de formación por mol en el estado estándar	kJ/mol
ΔH_f^0	Entalpía de formación por mol en el estado estándar	kJ/mol
ΔH_R^0	Entalpía estándar de reacción	kJ/mol
h _g	Entalpía de combustión por mol	kJ/mol
m	Masa	kg
\dot{m}	Flujo másico	kg/h
M _j	Masa molecular de A _j	kg/kmol
μ	Potencial químico	kJ/kg
p	Presión	Pa o atm
p _{atm}	Presión atmosférica	Pa o atm
p _i	Presión parcial del componente i de una mezcla	Pa o atm
PCI	Poder calorífico inferior	kWh/t o kJ/kg
PCS	Poder calorífico superior	kWh/t o kJ/kg
\dot{q}	Flujo de calor por unidad de superficie	W/m ²
Q	Calor	kJ

Símbolo	Nombre	Unidades
\dot{Q}	Flujo de calor	kJ/s
R	Constante de los gases	kJ/kmolK
R_j	Velocidad intensiva de reacción de A_j	Moles $A_j/(s \cdot m^3)$
r	Velocidad de reacción única	mol/s m^3
s,S	Entropía específica, entropía	kJ/sK
s^0	Función de entropía (para uso en tablas), entropía absoluta en el estado estándar	kJ/molK
t	Tiempo	s
T	Temperatura	°C o K
u,U	Energía interna específica, energía interna	kJ/kg, kJ
v, V	Volumen específico, volumen	kg/m ³ _N
V_c	Volumen de control	-
W	Trabajo	kJ
\dot{W}	Potencia	W
x	Fracción másica	Kg i/kg totales
y	Fracción molar	Moles i/moles totales
ρ	Densidad	kg/m ³ _N
$\dot{\sigma}$	Generación de entropía por unidad de tiempo	kJ/K
v	Coefficiente estequiométrico	-
	$1 m_n^3 = 1m^3$ de gas a 298 K y 101325 Pa	

Subíndices	Significado
cc	Piezas cocidas
cr	Piezas crudas
e	Entrada
f	Formación
m	Másico
p	Productos
P	Potencial
r	Reactivos
s	Salida
ccc	Piezas cocidas calientes
ccf	Piezas cocidas enfriadas
ref	referencia

Superíndices	Significado
0	Condiciones estándar (T=298 K, P=1 atm)
T	Temperatura

Acrónimos	Significado
GEI	Gases de Efecto Invernadero
GLP	Gases Licuados del Petróleo
GNL	Gas Natural Licuado
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
SI	Sistema Internacional
UE	Unión Europea

11 ANEXOS

11 ANEXOS

11.1 Tablas termodinámicas

Tabla 11.1. Entalpías de formación de los productos y reactivos de las composiciones cerámicas (Holland y Powell, 2011)

Productos	Fórmula química	Δh_f (kJ/mol)	M (g/mol)
Caolinita	$2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (s)	-4120 ¹ ; -4040 ³ ; -3957 ⁴	258,13
Metacaolinita	$2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (s)	-3341 ² ; -3213 ³ ; -3364,9	222,13
Illita/M. Muscovita	$(1/2)\text{K}_2\text{O} \cdot (3/2)\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (s)	-5976,74	398,30
Agua (g)	H_2O (g)	-241,81	18
Paragonita	$(1/2)\text{Na}_2\text{O} \cdot (3/2)\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (s)	-5942,91	382,20
Albita	$(1/2)\text{Na}_2\text{O} \cdot (1/2)\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$	-3935,49	262,22
Feldespato potásico	$(1/2)\text{K}_2\text{O} \cdot (1/2)\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$	-3977,5	278,33
Alúmina	Al_2O_3 (s)	-1675,33	101,96
Alfa cuarzo	$\alpha\text{-SiO}_2$ (s)	-876,4 ⁵	60
Beta cuarzo	$\beta\text{-SiO}_2$ (s)	-875,7 ⁵	60
Calcita	CaCO_3 (s)	-1207,88	100
Óxido de calcio	CaO (s)	-634,61	56
Dióxido de carbono	CO_2 (g)	-393,51	44
Dolomita	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ (s)	-2325,76	184,385
Óxido de magnesio	MgO (s)	-601,55	40,305
Anortita	$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (s)	-4232,70	278,21
Cuarzo	SiO_2 (s)	-910,70	60
Wollastonita	CaOSiO_2 (s)	-1633,75	116
Enstantita	$2\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ (s)	-3090,23	100,4
Diopsido	$\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ (s)	-3201,69	216,6
Akermanita	$2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ (s)	-3865,63	272,6
Gelenita	$2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (s)	-3992,26	274
Mullita	$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (s)	-6810,4	426,1

¹Barin, I, 1995; ²Knacke et al., 1991; ³Schieltz and Soliman, 1964; ⁴Vaughan, 1954; ⁵Binnewies and Milke, 1999.

Tabla 11.2. Entalpías de formación, energía libre de Gibbs y entropía absoluta para diversas sustancias gaseosas a 298 K y 1 atm (Moran y Shapiro, 2004)

Sustancia	Fórmula	Δh_f (kJ/kmol)	Δg_f (kJ/kmol)	S_f (kJ/kmol K)	M (kg/kmol)
Aire	-	-	-	-	28,97
Hidrógeno	H ₂ (g)	0	0	130,68	2,016
Nitrógeno	N ₂ (g)	0	0	191,61	28,01
Oxígeno	O ₂ (g)	0	0	205,04	32,00
Dióxido de carbono	CO ₂ (g)	-393520	-394360	213,8	44,01
Vapor de agua	H ₂ O(g)	-241820	-228590	188,83	18,02
Agua	H ₂ O(l)	-285830	-237180	69,92	18,02
Metano	CH ₄ (g)	-74850	-50790	186,16	16,04
Etano	C ₂ H ₆ (g)	-84680	-32890	229,49	30,07
Propano	C ₃ H ₈ (g)	-103850	-23490	269,91	44,09
n-Butano	C ₄ H ₁₀ (g)	-126150	-15710	310,12	58,12

Tabla 11.3. Entalpías de formación, energía libre de Gibbs y entropía absoluta para diversas sustancias de la composición de gres porcelánico a 298 K y 1 atm (Robie, 1978)

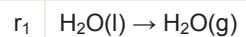
Productos	Δh_f (kJ/mol)	ΔS_f (kJ/molK)	Δg_f (kJ/mol)
Caolinita	-4120 ¹ ; -4040 ³ ; -3957 ⁴	0,170	-3799,4
Metacaolinita	-3341 ² ; -3213 ³ ; -3364,9	0,137	-3012,02
Illita/M.Muscovita	-5976,74	0,335	-5601
Agua (l)	-285,83	0,070	-237,14
Agua (g)	-241,81	0,189	-228,57
Albita	-3935,49	0,207	-3711,72
Feldespató potásico	-3977,5	0,214	-3742,33
Alúmina	-1675,33	0,051	-1582,70
Cuarzo	-910,70	0,041	-856,29
Mullita	-6810,4	0,269	-6431,29

11.2 Cálculo de la entalpía de reacción

Los valores de las entalpías de reacción para cada una de las reacciones planteadas en la tabla 4.1, se han obtenido mediante la ecuación (2). Para cada una de ellas se procede de la siguiente manera:

11.2.1 Evaporación del agua libre de piezas cerámicas

Independientemente del sistema de producción utilizado, para la fabricación de cualquier producto cerámico se parte de una mezcla de materias primas, denominada composición cerámica. Ésta sufre diversas transformaciones



Para calcular la energía necesaria para la evaporación del agua libre presente en la composición, necesitamos los siguientes datos:

Calor específico del agua (c_{pw}): 4,18 kJ/kg K

Calor de vaporización del agua (l_v): 2260 kJ/kg

Para evaporar el agua, primero se necesita una energía para llevarla desde su temperatura inicial hasta su temperatura de ebullición, 100 °C. A esta cantidad hay que añadir su entalpía de vaporización, como se refleja en la ecuación:

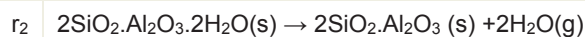
$$\Delta H_{\text{evap}} = m_{\text{ss}} \cdot X_p \cdot C_p \cdot (T_f - T_i) + m_{\text{ss}} \cdot X_p \cdot l_v$$

donde ΔH_{evap} es la entalpía evaporación del agua, \dot{m}_{ss} el caudal másico de la composición en seco (kg ss), y X_p la humedad de la pieza en crudo (kg H₂O/kg ss)

11.2.2 Deshidroxilación del mineral arcilloso

Reacción de deshidroxilación. Caolín a metacaolín

A partir de las entalpías de formación de los compuestos puros (tabla 11.1) se calcula la entalpía de deshidroxilación del caolín. La entalpía de formación de la caolinita se encuentra disponible en varios manuales termodinámicos. En cambio, más difícil ha sido encontrar un valor de entalpía de formación para la metacaolinita, que finalmente se ha obtenido de la bibliografía (N.C. Schieltz y M.T.Soliman, 1964). Al encontrar varios valores de entalpía de formación para la caolinita y metacaolinita, se ha calculado su entalpía a partir de las diferentes fuentes bibliográficas, y finalmente se ha hecho una media de los valores obtenidos, para trabajar con un único valor entálpico.



Opción de cálculo 1:

$$\Delta h_{\text{caol}} = -3341 + 2 \cdot (-241,81) - (-4120) = 295,38 \text{ kJ / mol}$$

$$\Delta h_{\text{caol}} = 295,38 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \cdot \frac{\text{mol}}{258,13\text{g}} \cdot \frac{1000\text{g}}{1\text{kg}} = 1144 \frac{\text{kJ}}{\text{kg Caolinita}}$$

Opción de cálculo 2:

$$\Delta h_{\text{caol}} = -3213 + 2 \cdot (-242) - (-4040) = 342,65 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta h_{\text{caol}} = 342,65 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \cdot \frac{\text{mol}}{258,13\text{g}} \cdot \frac{1000\text{g}}{1\text{kg}} = 1327 \frac{\text{kJ}}{\text{kg Caolinita}}$$

Opción de cálculo 3:

$$\Delta h_{\text{caol}} = -3213 + 2 \cdot (-242) - (-3957) = 259,28 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta h_{\text{caol}} = 259,28 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \cdot \frac{\text{mol}}{258,13\text{g}} \cdot \frac{1000\text{g}}{1\text{kg}} = 1004 \frac{\text{kJ}}{\text{kg Caolinita}}$$

Teniendo en cuenta los cálculos llevados a cabo mediante las diferentes fuentes bibliográficas, el valor medio de la entalpía de deshidroxilación de la caolinita asciende a 1158 KJ/kg de caolinita. En la tabla 11.4 se resumen los valores obtenidos, y se muestra el valor medio utilizado en los cálculos.

Tabla 11.4. Valores de entalpías de deshidroxilación de la metacaolinita.

Cálculos	Entalpía de deshidroxilación (kJ/kg caolinita)	Valor medio (kJ/kg caolinita)
Opción 1	1144	1158
Opción 2	1327	
Opción 3	1004	

Deshidroxilación Illita/ M. Muscovita - Clorita

Para calcular la energía necesaria para la deshidroxilación de la illita, así como el de la clorita al no conocer su producto de deshidratación, se ha utilizado la media de los valores encontrados en la bibliografía (Hirono et al., 2011; Ratzenberger y Vogt, 1993; Vogt y Vogt, 2004; Vogt y Thomas, 2012).

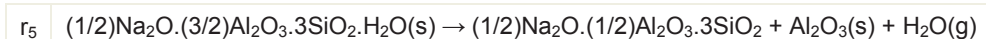
Illita	r_3	$1/2)K_2O \cdot (3/2)Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot H_2O(s) \rightarrow (1/2)K_2O \cdot (1/2)Al_2O_3 \cdot 3SiO_2(s) + Al_2O_3(s) + H_2O(g)$
Clorita	r_4	$(Mg, Fe, Al)_6(Si, Al)_4O_{10}(OH)_8(s) \rightarrow (Mg, Fe, Al)_6(Si, Al)_4O_6(s) + 4H_2O(g)$

Tabla 11.5. Entalpías de deshidroxilación de la illita y clorita.

Producto	Fórmula	Entalpía de deshidroxilación (kJ/kg)	Valor medio
Illita	$(1/2)K_2O \cdot (3/2)Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot H_2O(s)$	388; 389; 429; 289,5	374
Clorita	$(Mg, Fe, Al)_6(Si, Al)_4O_{10}(OH)_8(s)$	262; 373; 347	327

Deshidroxilación de la paragonita

En el caso de la paragonita, se dispone de valores de entalpía de formación de cada uno de los componentes que participan en la reacción de Deshidroxilación (tabla 11.1).



Aplicando la ecuación (2) se obtiene:

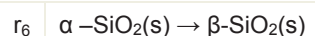
$$\Delta h_{\text{par}} = -3935,49 + (-1675,33) + (-242) - (-5942,91) = 90,28 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta h_{\text{par}} = 90,28 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \cdot \frac{\text{mol}}{382,20\text{g}} \cdot \frac{1000\text{g}}{1\text{kg}} = 236,21 \frac{\text{kJ}}{\text{kg Paragonita}}$$

11.2.3 Transformación alotrópica del cuarzo

Esta transformación se produce a los 573 °C, siendo el gasto energético pequeño. A partir de las entalpías de formación de los compuestos puros, encontradas en bases de datos, se puede calcular el su valor entálpico.

Alfa-beta cuarzo



Aplicando la ecuación (2) se obtiene:

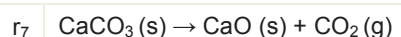
$$\Delta h_{\text{calci}} = -875,7 - (-876,4) = 0,70 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta h_{\text{calci}} = 0,70 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \cdot \frac{\text{mol}}{60\text{g}} \cdot \frac{1000}{1\text{kg}} = 11,65 \frac{\text{kJ}}{\text{kg SiO}_2}$$

11.2.4 Descomposición de carbonatos

A partir de las entalpías de formación (tabla 11.1), se puede calcular la entalpía de descomposición de los carbonatos.

Calcita



Aplicando la ecuación (2) se obtiene:

$$\Delta h_{\text{calci}} = -393,51 + (-634,61) - (-1207,88) = 179,6 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta h_{\text{calci}} = 179,6 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \cdot \frac{\text{mol}}{100\text{g}} \cdot \frac{1000}{1\text{kg}} = 1796 \frac{\text{kJ}}{\text{kg CaCO}_3}$$

Dolomita



Aplicando la ecuación (2) se obtiene:

$$\Delta h_{\text{dolo}} = -393,51 + (-634,61) + (-601,55) - (-2325,76) = 302,58 \text{ kJ/mol}$$

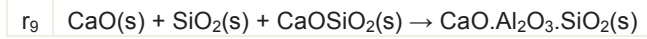
$$\Delta h_{\text{dolo}} = 302,58 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \cdot \frac{\text{mol}}{184,385\text{g}} \cdot \frac{1000}{1\text{kg}} = 1640,86 \frac{\text{kJ}}{\text{kg CaMg}(\text{CO}_3)_2}$$

11.2.5 Cristalización de fases cálcicas y nuevas fases cristalinas

La entalpía de cristalización de las nuevas fases cálcicas y fases cristalinas formadas, se puede calcular a partir de las entalpías de formación de los compuestos puros (tabla 11.1).

Aplicando la ecuación (2) se obtiene:

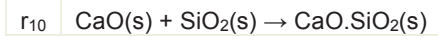
Formación de anortita



$$\Delta h_{\text{anor}} = -4232,70 + (-634,61) + (-910,70) - (-1633,75) = -12,92 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta h_{\text{anor}} = -12,92 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \frac{\text{mol}}{278,21\text{g}} \frac{1000}{1\text{kg}} = -46,44 \frac{\text{kJ}}{\text{kg CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2}$$

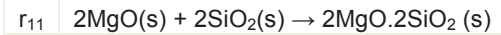
Formación de wollastonita



$$\Delta h_{\text{wo}} = -1633,75 + (-634,61) + (-910,70) = -88,44 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta h_{\text{wo}} = -88,44 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \frac{\text{mol}}{116\text{g}} \frac{1000}{1\text{kg}} = -761 \frac{\text{kJ}}{\text{kg CaO} \cdot \text{SiO}_2}$$

Formación de enstantita



$$\Delta h_{\text{enst}} = -3090,23 + 2 \cdot (-910,70) + 2 \cdot (-601,55) = -65,73 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta h_{\text{enst}} = -65,73 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \frac{\text{mol}}{200,8\text{g}} \frac{1000}{1\text{kg}} = -327 \frac{\text{kJ}}{\text{kg } 2\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2}$$

Formación de diópsido



$$\Delta h_{\text{diop}} = -3201,69 + (-634,61) + (-601,55) - 2 \cdot (-910,70) = -144,13 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta h_{\text{diop}} = -144,13 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \frac{\text{mol}}{216,6\text{g}} \frac{1000}{1\text{kg}} = -666 \frac{\text{kJ}}{\text{kg CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2}$$

Formación de la akermanita



$$\Delta h_{\text{aker}} = -3865,63 + 2 \cdot (-634,61) + (-601,55) - 2 \cdot (-910,70) = -173,46 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta h_{\text{aker}} = -173,46 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \frac{\text{mol}}{272,6\text{g}} \frac{1000}{1\text{kg}} = -636 \frac{\text{kJ}}{\text{kg } 2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2}$$

Formación de la gelenita

$$\Delta h_{\text{geh}} = -3992,26 + 2 \cdot (-634,61) + (-1675,33) - (-910,70) = -137,01 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta h_{\text{geh}} = -137,01 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \frac{\text{mol}}{274\text{g}} \frac{1000}{1\text{kg}} = -500 \frac{\text{kJ}}{\text{kg } 2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2}$$

Formación de mullita

$$\Delta h_{\text{mull}} = (1/3) \cdot (-6810,4) + (4/3) \cdot (-910,70) - (-3364,9) = -119,48 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta h_{\text{mull}} = -119,48 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \frac{\text{mol}}{426,1} \frac{1000}{1\text{kg}} = -280 \frac{\text{kJ}}{\text{kg } 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2}$$

11.2.6 Formación de fase vítrea por fusión de la fase cristalina

Los valores de fusión de los fundentes se han obtenido de la bibliografía.

Fusión del feldespato potásico y la albita

Feldespato potásico	r_{16}	$\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2\text{(s)} \rightarrow \text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2\text{(l)}$
Albita	r_{17}	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2\text{(s)} \rightarrow \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2\text{(l)}$

Tabla 11.6. Entalpía de fusión del feldespato potásico y albita

Productos	Entalpía de fusión (kJ/kg i)	M (g/mol)	Fuente
$\Delta h_f^0 (\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2) \text{ (s)}$	207	278,33	Thermochemical Properties of Silicate Glasses and Liquids' A Review (1986)
$\Delta h_f^0 (\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2) \text{ (s)}$	226	262,22	

11.2.7 Combustión de la materia orgánica presente en la composición

Los valores de entalpía de combustión para la materia orgánica presente en algunas composiciones han sido obtenidos de varias fuentes bibliográficas (Walters et al., 2000; <http://www.dow.com/>, 2014). Estos valores se muestran en la tabla 11.7.

Combustión del orujillo, el PVA y el PEG 200

Orujillo	r_{18}	$\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z \text{ (s)} + \text{O}_2 \text{ (g)} \rightarrow a\text{CO}_2\text{(g)} + b\text{H}_2\text{O(g)}$
Alcohol de polivinilo (PVA)	r_{19}	$(\text{CH}_2\text{CH(OH)})_n \text{ (l)} + \text{O}_2 \text{ (g)} \rightarrow x\text{CO}_2\text{(g)} + y\text{H}_2\text{O(g)}$
Polietilen glicol (PEG 200)	r_{20}	$\text{H-(O-CH}_2\text{CH}_2)_4\text{-OH (l)} + 10\text{O}_2 \text{ (g)} \rightarrow 8\text{CO}_2\text{(g)} + 9\text{H}_2\text{O(g)}$

Tabla 11.7. Entalpía de combustión de la materia orgánica.

Materia orgánica	Entalpía de combustión (kJ/kg i)	Fuente
Orujillo	-16663	Walters et al., 2000
Alcohol de polivinilo (PVA)	-21310	
Polietilen glicol (PEG 200)	-26753	http://www.dow.com/ , 2014

11.3 Cálculo del error en los resultados del método analítico

El error asociado a la entalpía de cada una de las transformaciones individuales, en función del componente clave, se ha calculado mediante la siguiente expresión:

$$\sigma_j = \sqrt{\Delta h_j^2 \cdot \varepsilon(x_j)^2} \quad (141)$$

Donde:

Δh_j : Corresponde a la entalpía de reacción en función del componente clave j

$\varepsilon(x_j)$: Es el error que se obtiene al realizar la cuantificación de los componentes presentes en la composición cerámica, mediante el equipo de difracción de rayos X. El error asociado a la entalpía total de la composición se ha calculado mediante la siguiente ecuación:

$$\sigma_{\text{Total composición}} = \sqrt{\sum \sigma_j^2} \quad (142)$$

11.4 Valores de exergía química

Los valores de exergía química estándar de cada uno de los componentes de los gases de combustión y del gas natural se muestran en la tabla 11.8. (Szargut, 1896 y 2005; Kotas, 1996):

Tabla 11.8. Exergía química de los componentes de los gases de combustión

Componentes	$a_{q,i}$ (kJ/mol i)
CO ₂	19,48
H ₂ O (g)	9,50
O ₂	3,97
N ₂	0,72
CH ₄	831,2
C ₂ H ₆	1495,0
C ₃ H ₈	2152,8
C ₄ H ₁₀	2804,2

Los valores de exergía química estándar de cada uno de los óxidos que forman parte de la composición del gres porcelánico se muestran en la tabla 11.9. (Szargut, 1896 y 2005):

Tabla 11.9. Exergía química de los óxidos que forman parte de la composición del gres porcelánico y su porcentaje en peso en crudo y cocido.

Componentes	$a_{q,i}$ (kJ/mol i)	y_i (% en peso crudo)	y_i (% en peso cocido)
SiO ₂	2,2	71,08	73,84
Al ₂ O ₃	15	18,86	19,59
CaO	127,3	0,39	0,40
K ₂ O	413,1	0,93	0,97
Na ₂ O	296,2	5,01	5,20
H ₂ O	0,9	3,74	-

11.5 Valores de entalpía, entropía y energía libre de Gibbs

Los valores obtenidos para los cálculos de las reacciones químicas que tienen lugar durante la cocción del gres porcelánico calculados a partir de valores tabulados en tablas termodinámicas (Robie y col., 1978; Binnewies y Milke, 1999; Chermak y Rimstidt, 1989), se muestran en la tabla 11.10.

Tabla 11.10. Reacciones consideradas durante la cocción del gres porcelánico.

Componentes	Reacciones	Δh_i (kJ/kg)	Δs_i (kJ/kgK)	Δg_i (kJ/kg)
Agua libre	$H_2O(l) \rightarrow H_2O(g)$	2500	6,60	476
<i>Deshidroxilación del mineral arcilloso</i>				
Caolinita	$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O(s) \rightarrow Al_2O_3 \cdot 2SiO_2(s) + 2H_2O(g)$	1158	1,34	846 ¹
Illita/M.muscovita	$(1/2)K_2O \cdot (3/2)Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot H_2O(s) \rightarrow (1/2)K_2O \cdot (1/2)Al_2O_3 \cdot 3SiO_2(s) + Al_2O_3(s) + H_2O(g)$	374	0,33	673
<i>Inversión del Cuarzo</i>				
Cuarzo	$\alpha-SiO_2(s) \rightarrow \beta-SiO_2(s)$	11,7	0,01	7,18
<i>Formación de nuevas fases cristalinas</i>				
Mullita	$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2(s) \rightarrow (1/3) 3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2(s) + (4/3) SiO_2(s)$	-280	0,02	-642
<i>Formación de fase vítrea</i>				
Feldespatopotásico	$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2(s) \rightarrow K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2(l)$	207	0,17	139
Albita	$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2(s) \rightarrow Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2(l)$	226	0,17	177

¹Ajith et al., 2014. Energy and exergy analysis of a white cement kiln