



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

*Departamento de Ingeniería Química*

**DESCOMPOSICIÓN DURANTE LA COCCIÓN DEL CARBONATO CÁLCICO  
CONTENIDO EN EL SOPORTE CRUDO DE LOS AZULEJOS**

**MEMORIA**  
que para optar al grado de  
Doctor en Ciencias Químicas presenta  
**FRANCISCO JAVIER GARCÍA TEN**

Castellón, 2005

AGUSTÍN ESCARDINO BENLLOCH Y JOSÉ EMILIO ENRIQUE NAVARRO, CATEDRÁTICOS  
DE INGENIERÍA QUÍMICA DE LA UNIVERSITAT JAUME I DE CASTELLÓN

CERTIFICAN: Que D. FRANCISCO JAVIER GARCÍA TEN ha realizado bajo su dirección, en los laboratorios del Instituto de Tecnología Cerámica, dentro del programa de doctorado del Departamento de Ingeniería Química de la Universitat Jaume I de Castellón, el trabajo que bajo el título “DESCOMPOSICIÓN DURANTE LA COCCIÓN DEL CARBONATO CÁLCICO CONTENIDO EN EL SOPORTE CRUDO DE LOS AZULEJOS” presenta en esta Memoria y que constituye su tesis para optar la grado de Doctor en Ciencias Químicas.

Y, para que conste a los efectos oportunos, firman el presente certificado en Castellón, a 12 de Mayo de 2005.

Fdo. *Agustín Escardino Benlloch.*  
Catedrático de Ingeniería Química.

Fdo. *José Emilio Enrique Navarro.*  
Catedrático de Ingeniería Química.

### *Agradecimientos:*

El presente trabajo se ha desarrollado en los laboratorios del Instituto de Tecnología Cerámica de la Universitat Jaume I de Castellón concertado con la Asociación de Investigación de las Industrias Cerámicas, por lo que deseo hacer patente mi agradecimiento a ambas instituciones por poner a mi disposición los medios humanos y materiales necesarios para su realización.

Mi más sincero agradecimiento a los Doctores Agustín Escardino Benlloch y José Emilio Enrique Navarro, por la elección del tema desarrollado y por dedicar su tiempo y esfuerzo personal a la dirección de este trabajo.

También quiero dar las gracias a todas las personas del Instituto de Tecnología Cerámica que han colaborado en la realización de este trabajo, en especial a Vicente Cantavella, Sergio Mestre, Berta Pradells, M<sup>a</sup> Carmen García y Marisa Soriano, que me han ofrecido su apoyo técnico, y a Marian Falco, Elena Blasco y Yolanda Jiménez, sin cuya ayuda no hubiese sido posible la confección de esta memoria.

Por último, agradecer a mi familia, amigos y especialmente a mis padres, a quienes dedico este trabajo, por su estímulo, ayuda y comprensión.

---

**ÍNDICE**

<b>1. Resumen .....</b>	<b>1</b>
<b>2. Introducción .....</b>	<b>5</b>
2.1. La industria española de las baldosas cerámicas .....	5
2.2. Clasificación de las baldosas cerámicas .....	9
2.3. Procesos de fabricación .....	12
2.4. Composiciones empleadas para fabricar los soportes de los azulejos.....	19
2.5. Transformaciones físico-químicas que se producen durante la cocción de los soportes de los azulejos .....	21
2.6. Estudios cinéticos de descomposición de carbonato cálcico.....	27
2.6.1. Modelos que estudian la cinética de descomposición de partículas de calcita .....	27
2.6.2. Modelos que estudian la cinética de descomposición de aglomerados de partículas o de cristales de $\text{CaCO}_3$ .....	33
<b>3. Objetivos y plan de trabajo .....</b>	<b>39</b>
3.1. Objetivos .....	39
3.2. Plan de trabajo .....	41
<b>4. Materiales, aparato y técnica experimental.....</b>	<b>45</b>
4.1. Materiales.....	45
4.1.1. Descomposición de partículas de calcita aisladas .....	45
4.1.2. Descomposición del $\text{CaCO}_3$ contenido en piezas de azulejo .....	47
4.2. Aparato .....	49
4.2.1. Esquema de instalación.....	49
4.2.2. Sistema de alimentación y regulación de gases .....	49

---

4.2.3.	Pre calentador .....	50
4.2.4.	Reactor .....	50
4.3.	Técnica experimental .....	51
4.3.1.	Obtención de las fracciones granulométricas de calcita.....	51
4.3.2.	Obtención de las probetas.....	51
4.3.2.1.	Acondicionamiento de las materias primas .....	51
4.3.2.2.	Mezclado de las materias primas.....	52
4.3.2.3.	Conformado de las probetas .....	52
4.3.2.4.	Caracterización de las probetas crudas .....	52
4.3.3.	Realización de los experimentos de descomposición del $\text{CaCO}_3$ .....	53
4.3.3.1.	Experimentos con partículas de calcita aisladas .....	53
4.3.3.2.	Experimentos con probetas.....	54
4.3.4.	Cálculo del grado de conversión .....	54
4.3.4.1.	Descomposición de partículas de calcita aisladas .....	54
4.3.4.2.	Descomposición del $\text{CaO}_3$ contenido en las piezas conformadas con las mezclas preparadas.....	54
<b>5.</b>	<b>Resultados y discusión.....</b>	<b>59</b>
5.1.	Estudio cinético de la reacción de descomposición de partículas de calcita aisladas.....	59
5.1.1.	Velocidad mínima de gas, a través del reactor, a partir de la cual no influyen las etapas de transferencia de materia entre la superficie de las partículas y la fase gaseosa.....	59
5.1.2.	Resultados de los experimentos realizados en condiciones isotérmicas.....	60
5.1.2.1.	Influencia de la temperatura de reacción y del tamaño medio de las partículas .....	60
5.1.2.2.	Influencia de la concentración de dióxido de carbono en la fase gas.....	63
5.1.3.	Discusión de los resultados experimentales obtenidos .....	64

---

5.1.3.1. Influencia de la temperatura y del tamaño medio de partícula sobre la velocidad de reacción: Modelo cinético que se propone.....	64
5.1.3.1.1. Series de experimentos en los que el tamaño de partícula del carbonato cálcico estudiado no influye sobre la velocidad a la que se desarrolla el proceso.....	64
5.1.3.1.2. Series de experimentos en los que el tamaño de partícula influye sobre la velocidad a la que se desarrolla el proceso.....	72
5.1.3.2. Comparación de los resultados experimentales y los calculados .....	80
5.1.3.3. Influencia de la concentración de CO <sub>2</sub> en la fase gaseosa sobre la velocidad de descomposición de la calcita .....	83
5.2. Estudio cinético de la reacción de descomposición del CaCO <sub>3</sub> contenido en las probetas conformadas con las mezclas preparadas.....	86
5.2.1. Experimentos previos.....	86
5.2.1.1. Determinación de las curvas de $X_L=f(t)$ .....	86
5.2.1.2. Velocidad mínima de gas, a través del reactor, a partir de la cual no influye la etapa de transferencia de materia entre la superficie de las probetas y la fase gaseosa ....	87
5.2.2. Programación de los experimentos y exposición de los resultados obtenidos con las piezas conformadas con la mezcla A0.....	89
5.2.2.1. Influencia de la temperatura de reacción y de la porosidad inicial de la pieza .....	90
5.2.2.2. Influencia del espesor de la probeta.....	93
5.2.2.3. Influencia del tamaño medio de las partículas de CaO <sub>3</sub> .....	94
5.2.3. Resultados de los experimentos para estudiar la influencia del contenido en CaCO <sub>3</sub> (mezclas A0, A1, A2 y A3).....	95
5.2.4. Discusión. Adaptación de los resultados experimentales obtenidos al modelo de núcleo sin reaccionar .....	96
5.2.4.1. Influencia de la temperatura de reacción y de la porosidad inicial de las probetas.....	103
5.2.4.2. Influencia del espesor de la pieza .....	117

---

5.2.4.3. Influencia del contenido en $\text{CaO}_3$ inicial de la probeta .....	121
5.2.5. Validez de las ecuaciones propuestas .....	124
5.2.6. Aplicación a condiciones de operación diferentes a las ensayadas .....	125
5.2.6.1. Integración de las ecuaciones (5.10) y (5.9) en condiciones isotérmicas, a una temperatura diferente de las seis estudiadas, dentro del intervalo 825-950 °C .....	127
5.2.6.2. Aplicación de las ecuaciones (5.10) y (5.9) a procesos desarrollados en condiciones no isotérmicas, a velocidad de calentamiento ( $\alpha$ ) constante.....	127
5.2.6.3. Aplicación del modelo propuesto a procesos que se desarrollan, en condiciones no isotérmicas, según un ciclo térmico que puede asimilarse a una línea quebrada constituida por varios tramos de velocidad de calentamiento constante, aunque distinta, con posibles tramos a velocidad de calentamiento cero (isotermos): ciclo térmico industrial de cocción de las piezas de azulejo ...	129
5.2.6.4. Consideración final.....	134
<b>6. Conclusiones .....</b>	<b>139</b>
<b>7. Apéndices.....</b>	<b>143</b>
7.1. Características físico-químicas de la calcita utilizada .....	143
7.1.1. Composición química .....	143
7.1.2. Identificación de estructuras cristalinas .....	144
7.1.3. Análisis Racional.....	146
7.1.4. Análisis térmico diferencial y termogravimétrico.....	146
7.1.5. Distribución del tamaño de partícula .....	149
7.1.6. Superficie específica .....	150
7.1.7. Densidad real.....	150
7.1.8. Densidad aparente de las partículas de calcita .....	150
7.2. Características físico-químicas de la arcilla y la arena feldespática utilizadas .....	151

---

7.2.1.	Composición química .....	151
7.2.2.	Identificación de estructuras cristalinas .....	152
7.2.3.	Análisis Racional.....	158
7.2.4.	Análisis térmico diferencial y termogravimétrico.....	158
7.2.5.	Distribución del tamaño de partícula .....	163
7.2.6.	Densidad real.....	164
7.3.	Calibrado de los orificios medidores.....	165
7.4.	Cálculo del grado de conversión del $\text{CaCO}_3$ .....	167
7.4.1.	Descomposición de partículas aisladas de calcita .....	167
7.4.2.	Descomposición del $\text{CaCO}_3$ contenido en piezas conformadas a partir de las mezclas arcilla-arena feldespática-calcita .....	168
7.5.	Resultados obtenidos en los experimentos de descomposición de partículas de calcita de la fracción granulométrica B desarrollados, en condiciones isotérmicas a $950^\circ\text{C}$ , a diferentes velocidades de la fase gaseosa a través del reactor.....	171
7.6.	Resultados obtenidos en los experimentos de descomposición de partículas de calcita desarrollados, en condiciones isotérmicas, a diferentes temperaturas.....	172
7.7.	Resultados obtenidos en los experimentos de descomposición de partículas de calcita de la fracción granulométrica E desarrollados, en condiciones isotérmicas a $850^\circ\text{C}$ , a diferentes concentraciones de $\text{CO}_2$ en la atmósfera.....	179
7.8.	Deducción de la ecuación diferencial $X = f(t)$ representativa del modelo elegido .....	180
7.8.1.	Descomposición térmica de partículas de calcita aisladas .....	180
7.8.1.1.	Modelo cinético.....	180
7.8.1.2.	Ecuación de velocidad global .....	182
7.8.2.	Descomposición térmica de partículas de calcita, de tamaño inferior a $80\ \mu\text{m}$ , distribuidas uniformemente en el soporte de las piezas de revestimiento cerámico.....	187
7.8.2.1.	Modelo cinético.....	187
7.8.2.2.	Ecuación de velocidad global .....	188

7.8.2.3. Correlación entre el grado de avance de la transformación y el tiempo de reacción.....	195
7.9. Resultados obtenidos en los experimentos de descomposición de partículas de calcita contenidas en las piezas conformadas desarrolladas en condiciones isotérmicas con las mezclas preparadas.....	198
7.10. Determinación del coeficiente de permeabilidad de las probetas....	207
7.11. Nomenclatura .....	211
7.11.1. Descomposición de partículas de $\text{CaCO}_3$ aisladas .....	211
7.11.2. Descomposición de partículas de $\text{CaCO}_3$ contenidas en el soporte .....	213
<b>8. Bibliografía .....</b>	<b>217</b>

## 1. Resumen

La mezcla de materias primas que se utiliza habitualmente para la fabricación del soporte de los azulejos (revestimiento cerámico vidriado), contiene entre 12-15% de carbonato cálcico que, al descomponerse durante la cocción, suministra el óxido de calcio necesario para producir las fases cristalinas que le confieren las propiedades técnicas requeridas. Las arcillas que se emplean para la obtención de los soportes de cocción blanca carecen de carbonato cálcico por lo que es necesario introducir el CaO en forma de partículas de calcita (de tamaño inferior a 100  $\mu\text{m}$ ), dado que es el mineral más barato de entre los que contienen dicho óxido.

La descomposición de las partículas de calcita durante la etapa de cocción de los azulejos, además de proporcionar el CaO necesario, produce un desprendimiento de  $\text{CO}_2$  que, si el ciclo de cocción no está adecuadamente diseñado, puede dar lugar a defectos en el recubrimiento vidriado del producto acabado. Actualmente, la descomposición de la calcita es una de las etapas que limitan la velocidad a la que se efectúa la cocción de las piezas, ya que es necesario que se complete en su totalidad antes de que el esmalte funda e impermeabilice el soporte.

En esta Memoria se resume el estudio realizado para obtener una expresión matemática que relacione el grado de conversión de las partículas de calcita, contenidas en el soporte crudo de las piezas de revestimiento cerámico de cocción blanca, con las variables de operación (temperatura, porosidad del soporte, contenido de calcita, etc.).

A la vista de las discrepancias existentes en la bibliografía respecto a la cinética de la reacción de descomposición del carbonato cálcico, en primer lugar, se ha estudiado el proceso de descomposición térmica de partículas de calcita, de tamaño inferior a 1.1 mm, análogas a las que se utilizan industrialmente en la fabricación del soporte de los azulejos, en el intervalo de temperaturas comprendido entre 850 y 950°C, operando en condiciones isotérmicas en cada experimento. Estas partículas consistían en agregados cristalinos constituidos por microcristales de  $\text{CaCO}_3$  de tamaño normalmente inferior a 20  $\mu\text{m}$ .

Como consecuencia del estudio realizado, se ha propuesto una ecuación de velocidad, basada en el modelo cinético “de reacción homogénea” o “de conversión uniforme” válida para el proceso de descomposición térmica de las partículas de  $\text{CaCO}_3$  antes indicadas.

Partiendo de este modelo cinético se ha deducido una expresión matemática que relaciona el grado de conversión de las partículas de  $\text{CaCO}_3$  con el tiempo de reacción, la temperatura y el tamaño de partícula. Esta ecuación se

adapta satisfactoriamente a los resultados experimentales obtenidos en los experimentos realizados, operando en condiciones isotérmicas, en el intervalo de condiciones de operación estudiado.

A continuación, se ha estudiado el proceso de descomposición térmica de las partículas de calcita citadas, cuando están formando parte de la mezcla de materias primas utilizada para la fabricación de azulejos, en piezas conformadas en condiciones de operación análogas a las que se utilizan industrialmente. En este apartado se ha estudiado la influencia de distintas variables de operación: tiempo, temperatura, espesor de la pieza, compacidad de la pieza y contenido en calcita.

Partiendo de la ecuación de velocidad deducida para las partículas de calcita, se ha propuesto una expresión matemática, basada en el modelo cinético “de núcleo sin reaccionar”, que relaciona el grado de conversión de las partículas de calcita, contenidas en la pieza, con las variables de operación mencionadas.

La ecuación diferencial obtenida permite reproducir con suficiente exactitud los resultados experimentales en condiciones isotérmicas, en el intervalo de condiciones de operación ensayado. Asimismo, introduciendo el concepto de velocidad de calentamiento, es susceptible de ser aplicada en condiciones no isotérmicas, a velocidad de calentamiento constante, en condiciones similares a las que se efectúa la descomposición térmica de las partículas de calcita, contenidas en el soporte de los azulejos de cocción blanca, en la práctica industrial.

## 2. Introducción

### 2.1. La industria española de las baldosas cerámicas

El sector español de fabricación de baldosas cerámicas se caracteriza por una elevada concentración de industrias en la provincia de Castellón, en un área de unos 50 km de diámetro, delimitada al norte por Alcora y Cabanes, al oeste por Onda, al sur por Nules y al este por Castellón de la Plana.

Los datos disponibles en ASCER, hasta el momento [1], se refieren al año 2003, por lo que los comentarios que se hacen a continuación se basarán en dicha información.

La producción del sector en el año 2003 fue de 624 millones de metros cuadrados, de los cuales el 94% se fabricó en esta provincia, donde están ubicadas cerca del 76% de las empresas del sector.

En el año 2003 las ventas totales estimadas fueron de 3496 millones de euros, de los cuales 1939 millones corresponden a exportación y 1557 millones a ventas nacionales.

El número de empresas del sector en el año 2003 era de 246, entre fabricantes, pequeños talleres y empresas de tercer fuego. Diecinueve de ellas realizan producto semielaborado (soporte y polvo atomizado).

En 2003 el sector daba empleo directo a 25200 trabajadores. Únicamente 22 empresas (9% del total) superaban los 250 empleados, uno de los criterios para determinar si una empresa es PYME o gran empresa. El 55% de las empresas empleaban a menos de 50 personas y sólo siete rebasaban la cifra de 500 trabajadores. El mayor estrato es el formado por las empresas con una plantilla media de 25 a 50 empleados.

En la figura 2.1 se muestra la evolución de la producción española de baldosas cerámicas. Se observa que mantiene un crecimiento positivo desde 1982, siendo esta progresión más acentuada en la década de los noventa. En los últimos años se observa una desaceleración en su crecimiento, con una disminución de la producción en el año 2003 del 4.1%. En 2003 la producción española representaba el 44.0% de la producción de la UE-15 y un 10.1% de la producción mundial.

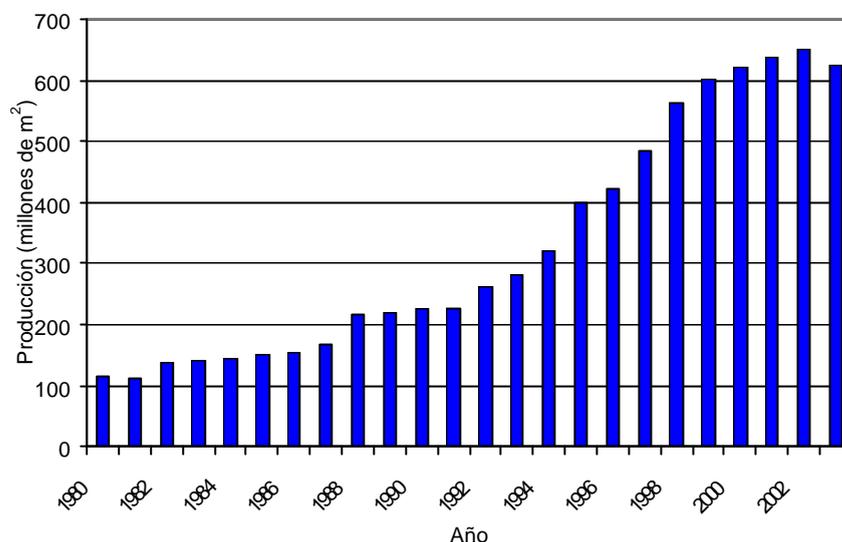
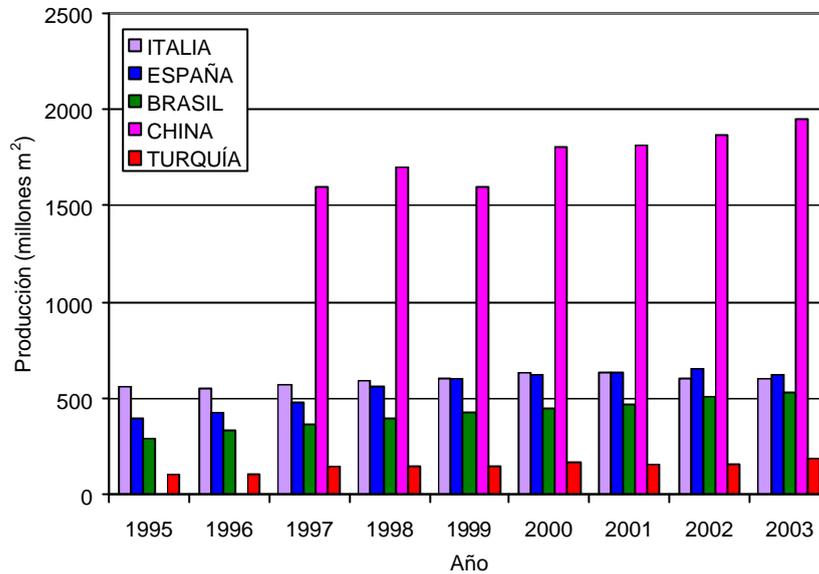


Figura 2.1 Evolución de la producción española de baldosas cerámicas. Fuente: ASCER.

La producción mundial está concentrada en unos pocos países, especialmente en Europa y Asia. Creció en 2003 un 5.3% hasta los 6192 millones de metros cuadrados, mientras que en la Unión Europea descendió un 1.9%. La producción de la Unión Europea ha perdido peso dentro de la producción mundial, pasando de tener una cuota del 45% en 1990 al 23% en 2003. China es el primer productor mundial, seguido a gran distancia por España e Italia. España ya supera Igeramente a Italia como primer productor de la Unión Europea, debido al descenso de la producción italiana un 5.2% y un 0.3% en 2002 y 2003 respectivamente (figura 2.2). El acercamiento entre las producciones de ambos países ha sido espectacular en los últimos años; en 1990 la industria italiana doblaba la producción del sector español.

La figura 2.3 muestra la evolución de la producción española por tipos de productos. Se observa que los dos productos mayoritarios son el azulejo y el gres esmaltado con aproximadamente el 90% de la producción total. La tendencia experimentada por ambos productos se ha invertido en los últimos años, en los que el aumento de la producción de gres esmaltado ha sido superior a la experimentada por los azulejos.



**Figura 2.2 Evolución de la producción de los cinco países productores más importantes.**  
Fuente: ASCER.

Los pavimentos rústicos disminuyen progresivamente hasta alcanzar un valor del 2.3% de la producción total en 2003. Por el contrario, el gres porcelánico está experimentando un aumento progresivo. Este aumento se detecta tanto en la producción expresada en  $m^2$ , como porcentualmente, a pesar del aumento que ha experimentado la producción total de baldosas. Como dato comparativo, la producción italiana de gres porcelánico se sitúa en valores próximos al 65%.

La evolución de la producción de baldosas fabricadas con soportes de cocción roja y blanca se muestra en la figura 2.4. Se observa que tanto la producción de baldosas de cocción roja como blanca han aumentado durante estos últimos años, sin embargo sus porcentajes relativos se han mantenido prácticamente constantes hasta 2002 en torno a la relación 85/15.

Este hecho indica que el aumento de la producción de las baldosas de cocción roja, en  $m^2$ , ha sido muy superior al de las baldosas de cocción blanca. Dentro de esta última tipología debe destacarse el gres porcelánico por ser el producto que ha experimentado el mayor aumento porcentual de producción.

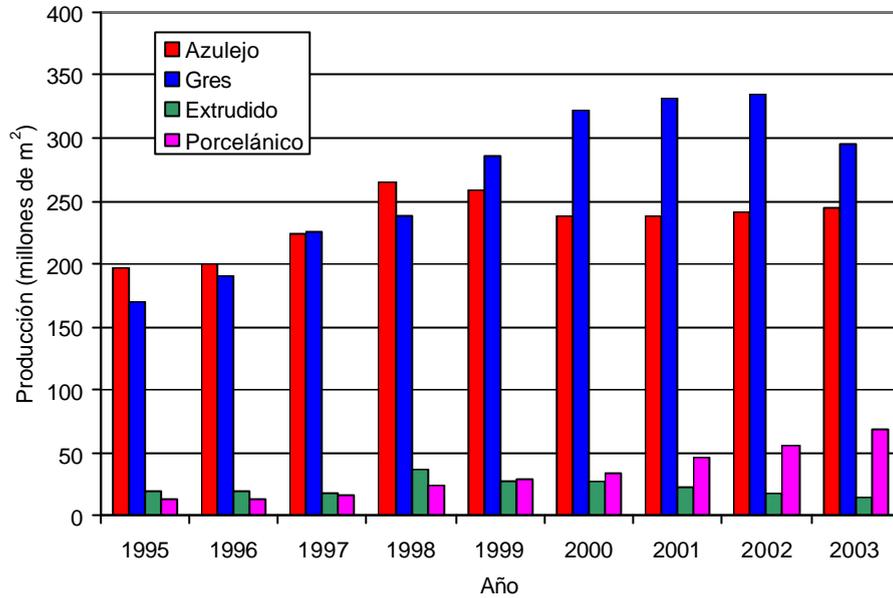


Figura 2.3 Evolución de la producción española por tipos de productos. Fuente: ASCER.

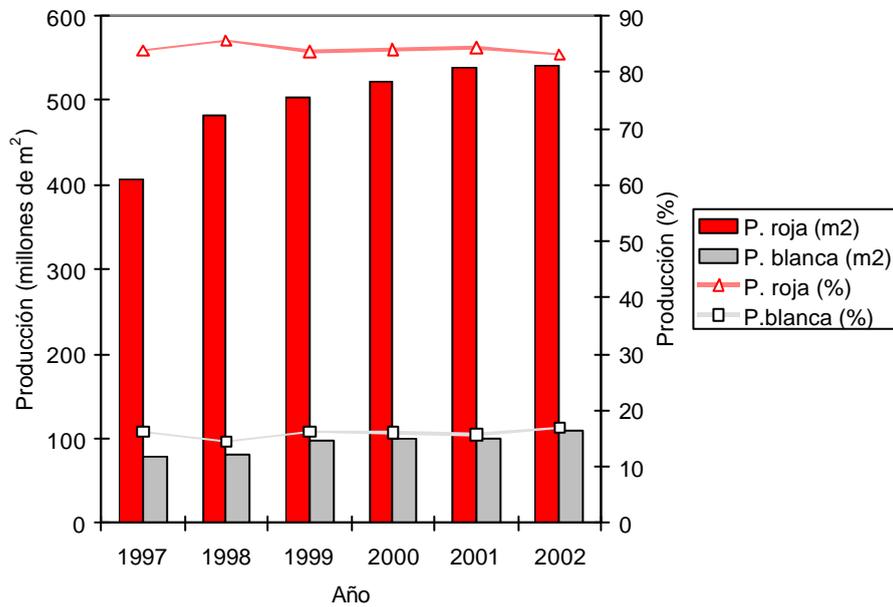


Figura 2.4 Evolución de la producción española de baldosas cerámicas de cocción roja y blanca. Fuente: ASCER.

## 2.2. Clasificación de las 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 (GL), no esmaltadas (UGL) o engobadas y son incombustibles e inalterables a la luz.

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, 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 2.1 se muestran los grupos normalizados de baldosas cerámicas. Se ha omitido el grupo C (baldosas coladas) por su escasa producción.

Tabla 2.1 Grupos normalizados de baldosas cerámicas.

	<b>Grupo I</b> <b>E ≤ 3%</b>	<b>Grupo IIa</b> <b>3% &lt; E ≤ 6%</b>	<b>Grupo IIb</b> <b>6% &lt; E ≤ 10%</b>	<b>Grupo III</b> <b>E &gt; 10%</b>
<b>A</b> <b>Baldosas</b> <b>Extrudidas</b>	Grupo AI Absorción de agua baja (E ≤ 3%)	Grupo AIIa Absorción de agua media - baja	Grupo AIIb Absorción de agua media - alta	Grupo AIII Absorción de agua alta
<b>B</b> <b>Baldosas</b> <b>Prensadas</b>	Grupo BIa Absorción de agua muy baja (E ≤ 0.5%)	Grupo BIIa Absorción de agua media - baja	Grupo BIIb Absorción de agua media - alta	Grupo BIII Absorción de agua alta
	Grupo BIb Absorción de agua baja (0.5 < E ≤ 3%)			

E= Absorción de agua (%).

Estos grupos no tienen denominaciones normalizadas, por lo que en el sector cerámico se utilizan diversos nombres para identificar los tipos corrientes de baldosas cerámicas. A continuación se describen los diferentes tipos de baldosas cerámicas, con información sobre sus características, usos más frecuentes y aspecto [2]. Se han utilizado las denominaciones más extendidas, teniendo en cuenta criterios objetivos de carácter técnico, aunque

debe tenerse presente que estas denominaciones no están normalizadas ni son aceptadas o entendidas por igual en todas partes.

**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 ó 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 2.2 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.

*Tabla 2.2 Tipos de baldosas cerámicas usuales en España.*

Tipo de baldosa	Moldeo	Soporte	Esmaltado	Grupo norma UNE-EN 14411
Azulejo	Prensado	Poroso	Si	BIII
Gres esmaltado	Prensado	No poroso	Si	BIb/BIla
Gres porcelánico	Prensado Extrudido	No poroso	No/Si	Bla AI
Baldosín Catalán	Extrudido	Poroso	No	AI Ib – AIII
Gres rústico	Extrudido	No poroso	No/Si	AI – AI la
Barro cocido	Extrudido	Poroso	No	AI Ib - AIII

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

- baldosas de cocción roja
- baldosas de cocción blanca

Aunque esta clasificación no implica una diferenciación en las características técnicas ni en la calidad de las baldosas [3], la fabricación de uno u otro tipo posee una enorme influencia en la tipología de materias primas se utilizan para confeccionar los soportes, como se verá en detalle en el apartado 2.4. 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 deba presentar unas determinadas

características. Algunos de estos productos, casi siempre no esmaltados, son el gres porcelánico y el gres rústico.

### 2.3. Procesos de fabricación

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, consiste en preparar la mezcla de materias primas por molienda (vía húmeda) y mezclado simultáneo de los minerales de partida, secando por atomización la suspensión resultante hasta alrededor de un 5.0-6.0% de humedad, conformando las piezas por prensado unidireccional, secándolas hasta el contenido en humedad adecuado y realizando seguidamente una cocción simultánea del soporte y esmalte aplicado sobre éste en crudo (monococción). Sin embargo, en otros países se continúa utilizando la molienda vía seca y los procesos de doble cocción, en especial en la fabricación de azulejos.

El proceso de fabricación de las baldosas cerámicas por monococción comprende las siguientes etapas:

- Preparación de la composición
- Prensado
- Secado
- Esmaltado y decoración
- Cocción
- Tratamientos mecánicos (rectificado, pulido, etc..)
- Selección o clasificación

A continuación se describen brevemente cada una de estas etapas.

#### i) Preparación de la composición

Los objetivos de esta fase son confeccionar una mezcla íntima y homogénea de los distintos componentes, con un tamaño de partícula determinado, y acondicionar esta mezcla para el adecuado prensado de la pieza.

El proceso comienza con el almacenamiento de los distintos tipos de materias primas en graneros o silos. La mezcla, que se dosifica gravimétricamente, se introduce en molinos de bolas tipo Alsing, que operan en discontinuo o en continuo, junto con el agua y los defloculantes en proporción adecuada. El contenido en sólidos de esta suspensión varía normalmente entre el 60 y el 70% en peso, dependiendo de las características de las materias primas utilizadas [4].

El secado por atomización convierte a la suspensión, obtenida tras la molienda, en aglomerados esféricos huecos de partículas (gránulos) con una humedad controlada, muy adecuados para el prensado [5].

El material recién atomizado se almacena en silos con objeto de que se uniformice, en lo posible, la humedad en el interior de cada gránulo y entre los gránulos de distinto tamaño. El tiempo de permanencia del atomizado en los silos no suele ser superior a 2 días.

ii) Prensado

El moldeado de las piezas, debido a su forma sencilla (rectangular, cuadrada, etc.), y a la pequeña relación espesor/superficie, se realiza por prensado unidireccional (humedad de prensado 0.05-0.06 kg de agua/kg sólido seco), en prensas hidráulicas de efecto simple. La sencillez de este método facilita su automatización y permite alcanzar producciones más elevadas que con los otros tipos de prensado (isostático, doble efecto, etc.) y de moldeo (extrusión, colado, etc.).

iii) Secado

Las piezas recién moldeadas, se introducen en un secadero continuo para reducir su humedad de prensado hasta valores inferiores a 0.005 kg de agua/kg sólido seco, incrementando de esta forma su resistencia mecánica en un valor 2 ó 3 veces superior al que tenía recién prensada, lo que permite su procesado posterior [6].

iv) Esmaltado y decoración

Las piezas recién salidas del secadero a temperatura entre 80 y 110°C se recubren con una o varias capas de esmalte en la línea de esmaltado.

La operación se realiza aplicando sucesivamente en los distintos elementos de la línea de esmaltado las suspensiones o polvo de esmalte adecuadas. En determinadas ocasiones, las piezas se decoran automáticamente mediante distintos procedimientos (serigráficos, huecograbado, etc.) [7].

Las piezas una vez esmaltadas se distribuyen adecuadamente en vagonetas en espera de ser introducidas en el horno.

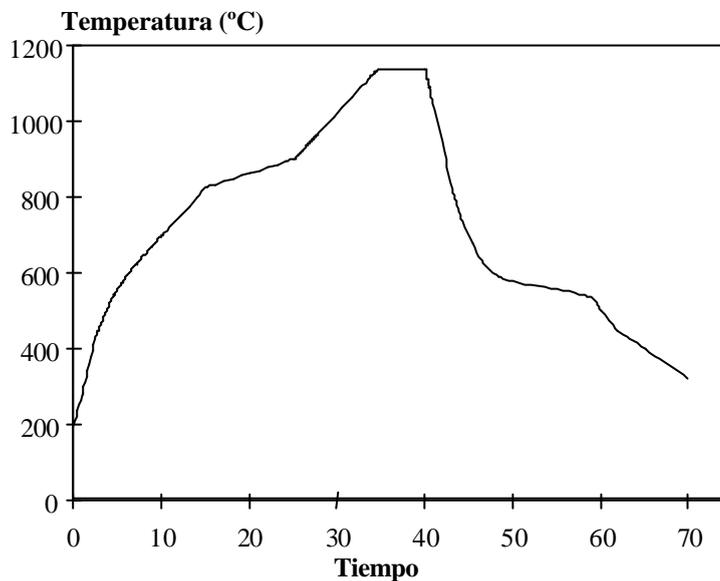
v) Cocción

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 monoestrato de rodillos. En estos hornos el material se cuece en una sola

capa y se transporta apoyándose directamente sobre los rodillos metálicos o 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 2.5 [8].



*Figura 2.5 Curva de cocción.*

Los aspectos que deben considerarse a la hora de diseñar las curvas de cocción son los siguientes:

- Etapa inicial de calentamiento. 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 [9]. 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 [10].
- Periodo de descomposición y oxidación. En monococción, las reacciones de descomposición y oxidación con desprendimientos gaseosos deben completarse antes de que el esmalte impermeabilice la superficie donde

se aplicó, 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 [11] [12].

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. 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 se realiza en tres etapas [9]: enfriamiento forzado a alta temperatura, enfriamiento natural y enfriamiento forzado a baja temperatura.

La gran resistencia al choque térmico de las piezas a temperaturas superiores a 600°C [13], permite que estas puedan enfriarse rápidamente sin que se produzcan roturas. Cuando la temperatura de la pieza está cercana a los 573°C, a la que se produce la transformación alotrópica del cuarzo, la baja resistencia al choque térmico que adquiere el material [13] obliga a que la velocidad de enfriamiento se reduzca considerablemente. Superado este punto crítico, 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.

Para finalizar este apartado, y a título orientativo, en la tabla 2.3 se muestran valores típicos de las variables de proceso más importantes para cada uno de los productos cerámicos considerados.

En las figuras 2.6 y 2.7 se muestran los esquemas de producción correspondientes a los procesos de fabricación de azulejos, gres esmaltado y gres porcelánico.

**Tabla 2.3** Valores típicos de las variables de proceso más importantes.

<b>Variable de proceso</b>	<b>Azulejo</b>	<b>Gres esmaltado</b>	<b>Gres porcelánico</b>
<u>Preparación de la composición</u>			
Contenido en sólidos (%)	65	67	63
Viscosidad (cP)	700	700	700
<u>Prensado</u>			
Presión (kg/cm <sup>2</sup> )	230	270	300-400
Humedad (kg de agua/kg sólido seco)	0.055	0.055	0.050
<u>Cocción</u>			
Temperatura máxima (°C)	1120-1140	1130-1160	1190-1220
Ciclo (min)	40-70	35-50	45-60

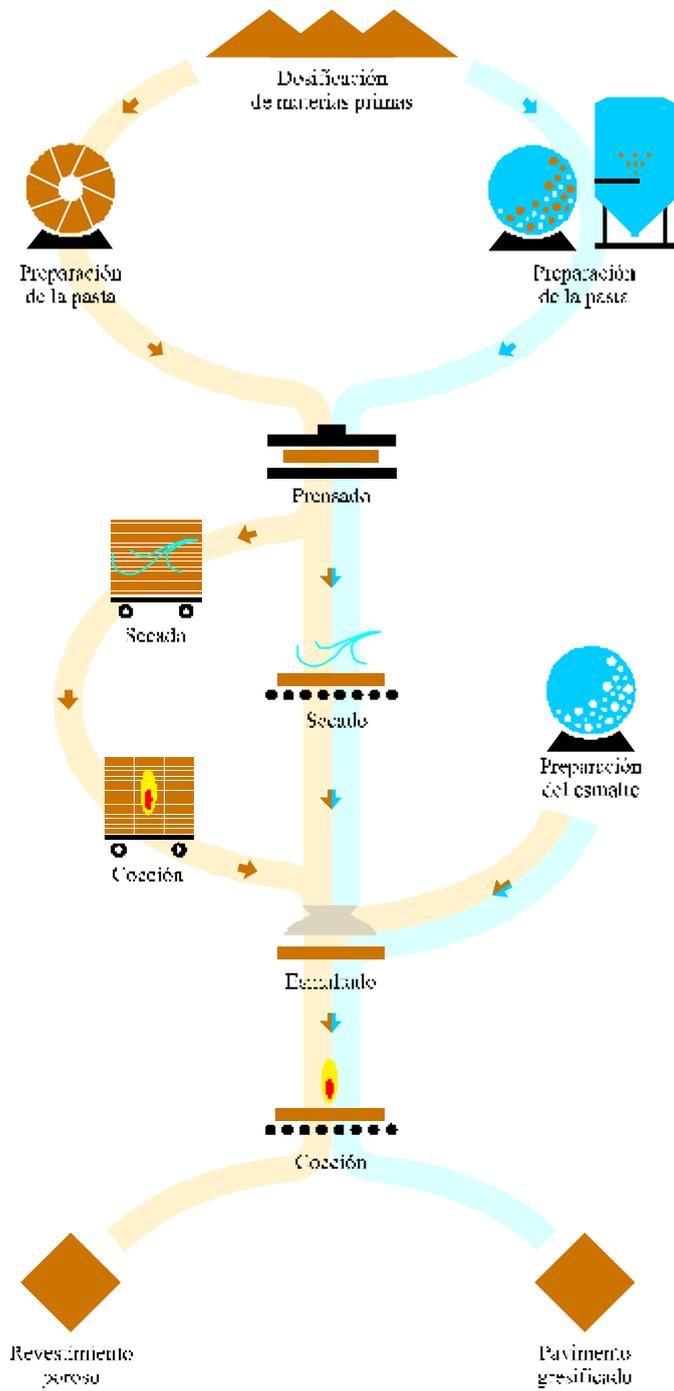


Figura 2.6 Esquema de fabricación de los azulejos y gres esmaltado.

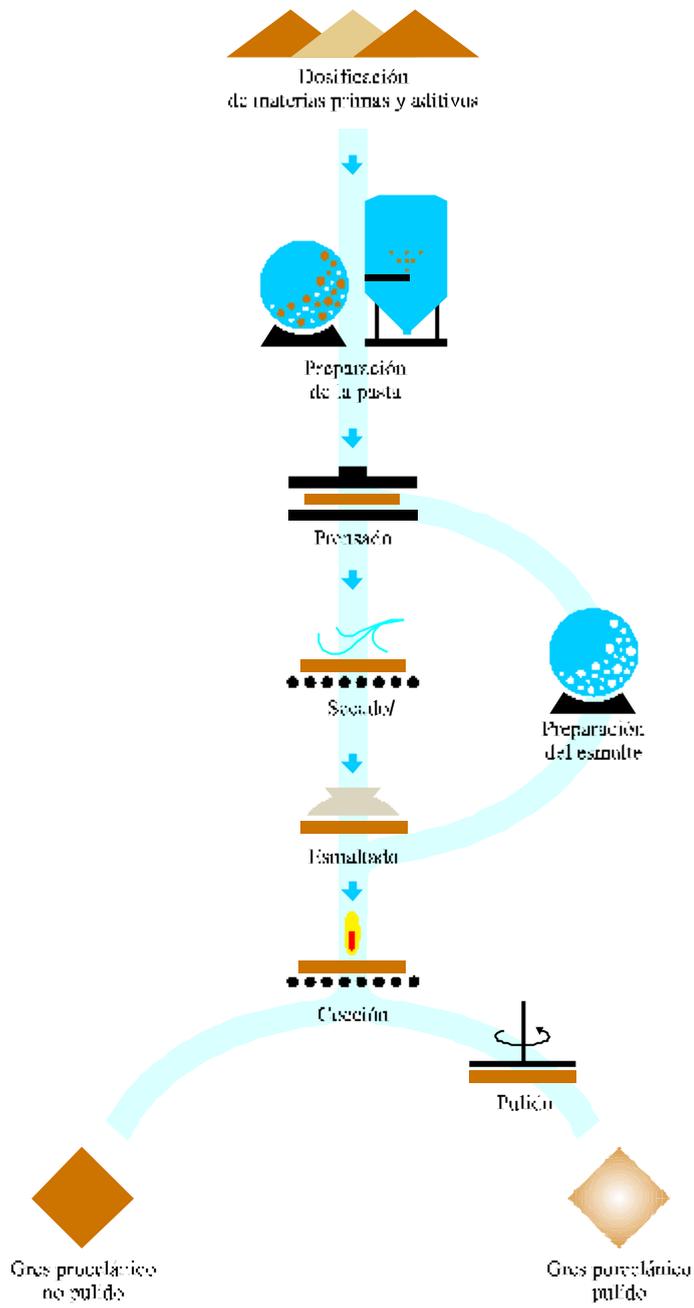


Figura 2.7 Esquema de fabricación del gres porcelánico.

#### **2.4. Composiciones empleadas para fabricar los soportes de los azulejos**

Las baldosas cerámicas se utilizan mayoritariamente para revestir paredes y pavimentar suelos. En líneas generales, las composiciones utilizadas para fabricar los soportes de las baldosas cerámicas son diferentes en función de las propiedades exigidas para cada uso. Así, las composiciones utilizadas para fabricar pavimentos (gres esmaltado y gres porcelánico) se caracterizan por proporcionar a las piezas una alta resistencia mecánica y, en algunos casos, un buen comportamiento frente a la helada. Estas propiedades se consiguen reduciendo la porosidad inicial de las piezas mediante la formación de fase líquida durante la cocción, lo que produce su sinterización. Para ello se utilizan materias primas que aportan óxidos alcalinos como las arcillas illíticas y los feldespatos (sódicos, potásicos y mixtos) [14].

Por el contrario, a las composiciones para revestir paredes (azulejos) se les exige una alta estabilidad dimensional, la cual se obtiene mediante el uso de composiciones con una baja contracción de cocción. La baja contracción de cocción va unida a una alta porosidad, lo que supone una mayor facilidad en su colocación [14].

La elevada porosidad de la pieza facilita el acceso de agua hacia su interior, lo que puede hidratar las fases amorfas y vítreas presentes. Este hecho conduce a un aumento del tamaño del soporte cocido (expansión por humedad) que puede llegar a producir curvaturas en las piezas e incluso cuarteos (grietas) de la capa de vidriado. Debido a ello, es necesario que las piezas cocidas presenten una elevada proporción de fases cristalinas estables con una mínima presencia de fases amorfas y vítreas [15].

La estabilidad dimensional, la alta porosidad y la formación de fases cristalinas se consiguen, normalmente, mediante el empleo de materias primas que aporten óxido de calcio a la composición. Este óxido reacciona con la sílice y alúmina provenientes de la deshidroxilación de los minerales arcillosos para formar silicatos y silicoaluminatos cálcicos estables frente a la acción de la humedad (wollastonita, gelenita, anortita, etc.) [16].

Las composiciones utilizadas para la fabricación de soportes porosos (azulejos) son muy distintas en función de su coloración, realizándose una división entre composiciones de cocción roja y de cocción blanca.

En las composiciones de cocción roja, se utiliza normalmente una mezcla de arcillas naturales de alto contenido en hierro. Estas arcillas presentan proporciones variables de cuarzo y de carbonato cálcico, siendo este último mineral el que aporta los óxidos alcalinotérreos [17]. En ocasiones se

adicionan pequeñas proporciones de cuarzo, borras y tiesto, para reducir la contracción de cocción.

En cambio, en las composiciones de cocción blanca, se utiliza una mezcla de arcillas no calcáreas de bajo contenido en óxido de hierro, junto a un conjunto de materias primas desgrasantes, entre las que destacan la calcita, que aporta los óxidos alcalinotérreos, y el cuarzo, que mejora la compacidad y aumenta el coeficiente de dilatación [18]. En general este tipo de composiciones requiere un alto grado de blancura, por lo que en ocasiones se introducen distintas proporciones de caolín.

A continuación se detallan los intervalos de composición (en % en peso) de las mezclas de materias primas empleadas en la fabricación de los soportes de los azulejos de cocción roja y blanca.

Composición de cocción roja		Composición de cocción blanca	
Arcillas no calcáreas	40-55	Arcillas	50-65
Arcillas calcáreas	45-60	Calcita	12-15
		Feldespato	0-15
		Cuarzo	15-30
		Caolín	0-10

## 2.5. Transformaciones físico-químicas que se producen durante la cocción de los soportes de los azulejos

Cuando una composición cerámica que contiene cierta proporción de arcilla y calcita se calienta a temperaturas superiores a los 1000°C experimenta una serie de transformaciones físico-químicas que provocan un cambio permanente e irreversible. Si posteriormente se realiza un estudio sobre las características del material cocido, se comprueba que no son idénticas a las del material de partida, ya que éste ha sufrido cambios en su tamaño, estructura y composición.

En las figuras 2.8 y 2.9 se muestra el ATD, TG y DTG de una composición empleada habitualmente en la fabricación de azulejos. Así mismo, en la figura 2.10 se ha representado su curva de expansión-contracción.

La interpretación que se puede realizar a partir de estas curvas es la siguiente:

- a) 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 [19].
- b) A temperaturas comprendidas entre los 300° y 500°C tienen lugar las reacciones de oxidación de la materia orgánica [20], 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.
- c) Entre los 450-650°C se produce la deshidroxilación de los minerales arcillosos [21]. 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 [22]. Por otra parte, entre los 400 y 550°C la mayor parte del agua estructural de las illitas es eliminada, lo cual produce un pico endotérmico alrededor de los 540°C, sin embargo, el análisis térmico gravimétrico muestra que 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 [23].

- d) 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 [24].
- e) A partir de los 600°C tiene lugar la descomposición del  $\text{CaCO}_3$  con liberación de  $\text{CO}_2$ , la cual está asociada con el efecto endotérmico situado a 790°C [25]. 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 (figura 2.10). La reacción que se produce puede representarse por el esquema:



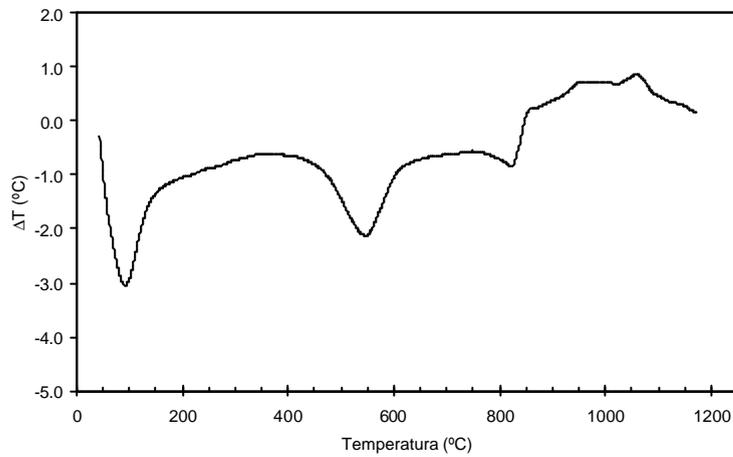
Poco después de la pérdida de  $\text{CO}_2$  hay una reorganización de los átomos para formar núcleos de  $\text{CaO}$ . Al prolongar el calentamiento, dichos núcleos crecen. La velocidad de crecimiento es grande al principio, pero disminuye con el tiempo.

El intervalo de temperatura en el que se produce la descomposición está influenciado por el contenido en dióxido de carbono de la atmósfera en contacto con la muestra y por el grado de cristalinidad y tamaño de las partículas de la misma.

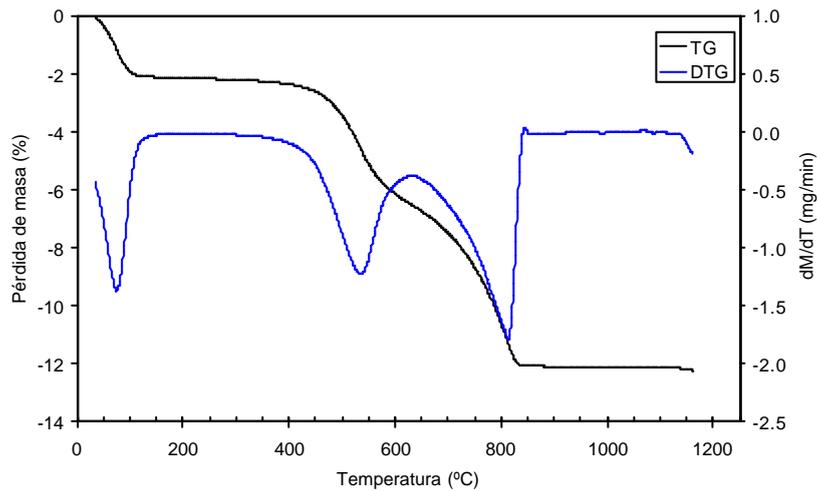
- f) Coincidiendo prácticamente con la finalización de la etapa de descomposición se produce una sinterización rápida de la muestra entre los 825-950°C, que se manifiesta en una brusca contracción de la probeta y en una reducción paralela de su porosidad y superficie específica. La velocidad a la que se desarrolla esta sinterización alcanza un máximo a los 860°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

amorfos procedentes de la descomposición de los minerales arcillosos y del CaO procedente del  $\text{CaCO}_3$ .

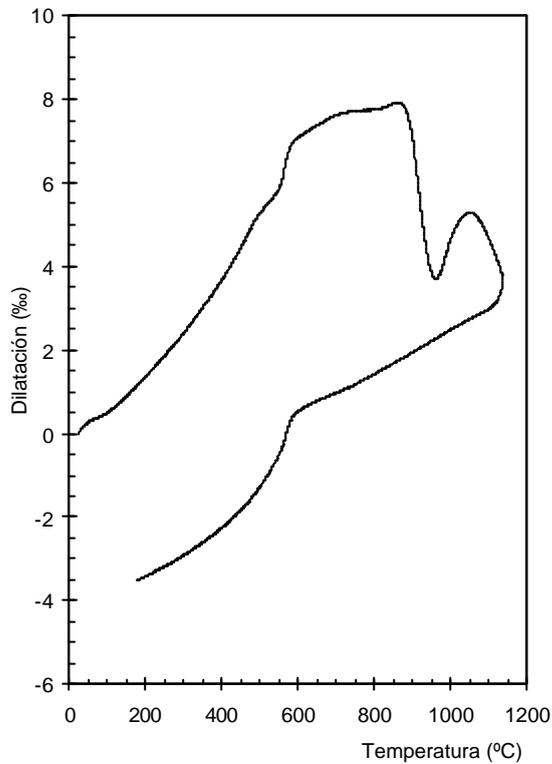
- g) Al seguir calentando se produce una nueva expansión debido a la progresiva formación de gelenita y, sobre todo, de pseudowollastonita y anortita; simultáneamente, el tamaño de los poros va creciendo sin que se modifique prácticamente la porosidad de la muestra.
- h) Finalmente, a temperaturas superiores a  $1100^\circ\text{C}$ , comienza la fusión progresiva de las fases cristalinas y la sinterización de la pieza debido a la fase líquida desarrollada rica en  $\text{Ca}^{2+}$ .



**Figura 2.8** Análisis térmico diferencial de una composición de azulejo.



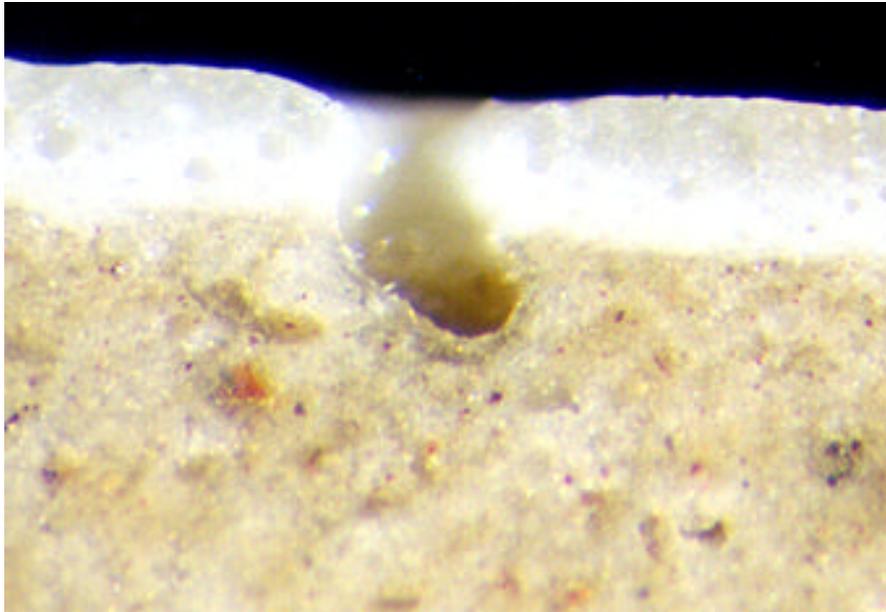
**Figura 2.9** Análisis termogravimétrico de una composición de azulejo.



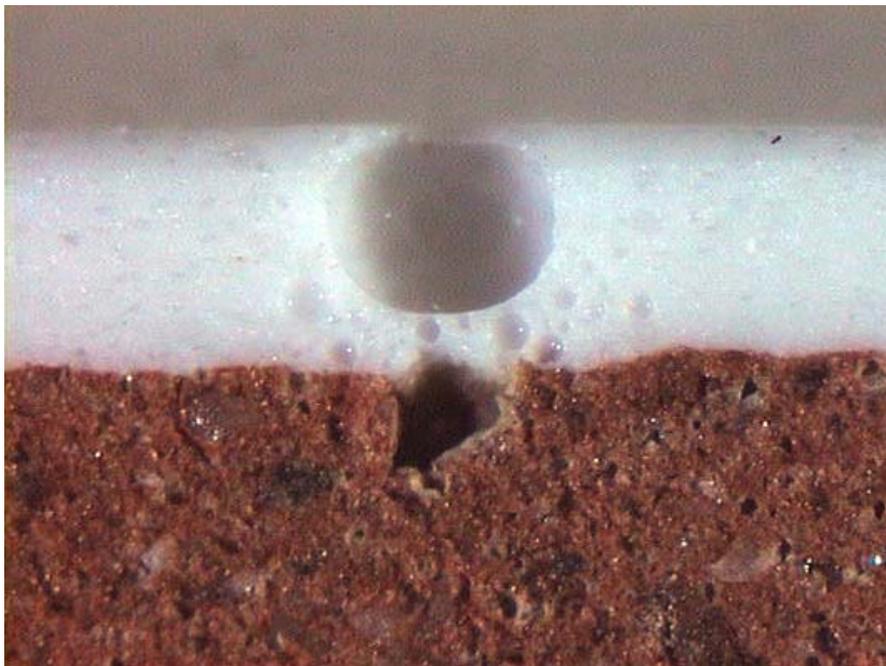
**Figura 2.10** Curva de expansión-contracción de una composición de azulejo.

Como se ha indicado anteriormente, la tecnología empleada para cocer los azulejos es la denominada monococción, en la cual se cuece simultáneamente el soporte y el esmalte. El soporte de los azulejos experimenta, durante la fase de precalentamiento de la etapa de cocción, una serie de reacciones de descomposición con liberación de gases: oxidación de la materia orgánica, deshidroxilación de los minerales arcillosos y descomposición de la calcita.

Estas reacciones de descomposición deben completarse en su totalidad previamente a que el esmalte funda e impermeabilice superficialmente la pieza. De lo contrario, los gases liberados pueden acceder a la superficie de la pieza y quedar retenidos en la capa de esmalte fundido en forma de pequeñas burbujas. Estas burbujas, en función de la viscosidad del fundido, podrán acceder a la superficie del mismo, originando una serie de defectos entre los que destacan las depresiones y pinchados [26]. En las figuras 2.11 y 2.12 puede observarse la sección transversal de una pieza que presenta estos defectos.



*Figura 2.11 Sección transversal de una pieza con defecto de pinchados.*



*Figura 2.12 Sección transversal de una pieza con defecto de pinchado.*

En el proceso de fabricación de azulejos con soporte poroso de cocción blanca, la reacción de descomposición que se produce a temperatura más elevada y que, además, libera una mayor cantidad de gas es la descomposición de la calcita. Por ello, la presencia de estos defectos suele estar asociada a una tardía descomposición de las partículas de calcita. Si estas partículas son pequeñas y la permeabilidad del soporte de la pieza es lo suficientemente elevada, esta reacción suele completarse a temperaturas inferiores a la de impermeabilización de la capa de esmalte. Ahora bien, a medida que aumenta el tamaño de las partículas de calcita se requiere un tiempo más largo para completar la reacción, lo cual puede conducir, si el ciclo de cocción no está adecuadamente diseñado, a que ésta se produzca a temperaturas próximas o superiores a la de impermeabilización del vidriado. Ello conduce a la obtención de piezas con los defectos indicados anteriormente.

## 2.6. Estudios cinéticos de descomposición de carbonato cálcico

La disponibilidad de un modelo cinético que relacione el grado de avance del proceso de descomposición de las partículas de calcita, contenidas en las piezas crudas de azulejo, con las variables de operación, durante la cocción, es básico para controlar y optimizar el desarrollo del proceso.

En la bibliografía consultada, como se apreciará a continuación, existen grandes discrepancias respecto a la cinética del proceso de descomposición del carbonato cálcico debido, en nuestra opinión, a las diferentes condiciones a las que se han desarrollado los estudios experimentales realizados. En efecto, en muchos trabajos se sugiere que las constantes cinéticas determinadas dependen en gran medida del tipo de muestra descompuesta y de las condiciones a las que se realizó el ensayo [27-29].

Por otra parte, no se ha encontrado ningún trabajo en el que se estudie la descomposición de gránulos o partículas de calcita incluidos y distribuidos uniformemente en una matriz de naturaleza arcillosa.

En lo que sigue se revisan y comentan los trabajos que se han considerado más representativos en relación con el estudio de la cinética de descomposición térmica de la calcita. La revisión se ha dividido en dos partes, utilizando como criterio de clasificación el tipo o características de muestra descompuesta. En primer lugar, se hará referencia a los trabajos en los que se estudia la descomposición de partículas de calcita. Posteriormente se comentaran los estudios en los que se han empleado piezas conformadas a partir de partículas de calcita o agregados cristalinos de tamaño considerable.

### 2.6.1. Modelos que estudian la cinética de descomposición de partículas de calcita

En la bibliografía consultada se han localizado varios trabajos en los que se utiliza la técnica de Análisis Térmico Simultáneo para determinar la energía aparente de activación y el factor preexponencial de la ecuación de Arrhenius para la reacción de descomposición de carbonatos de distinta naturaleza (calcita, dolomita, siderita, etc.) en presencia de atmósfera de aire, a vacío, así como con distintas presiones parciales de CO<sub>2</sub>, basándose en la metodología propuesta por KISSINGER [30], OZAWA [31], FREEMAN y CARROLL [32], etc. Estos procedimientos solo aportan información acerca del valor de los citados parámetros cinéticos, ya que su aplicación es independiente de la mayor o menor complejidad del componente de la ecuación de velocidad que contiene la variable de composición, el cual está íntimamente relacionado con el mecanismo por el que se desarrolla el proceso.

En muchos trabajos se propone un mecanismo de reacción y una ecuación de velocidad o una expresión matemática que relaciona el grado de avance de la reacción con el tiempo y la temperatura para el proceso de descomposición térmica del  $\text{CaCO}_3$ , que se eligen, en la mayor parte de los casos, de entre las propuestas anteriormente por otros autores, utilizando como criterio de selección el hecho de que es el que mejor se ajusta, de entre los ensayados, a los datos experimentales.

En la tabla 2.4 se resumen las ecuaciones de velocidad y las correspondientes expresiones que relacionan el grado de avance de la reacción con el tiempo y la temperatura más utilizadas, hasta ahora, para interpretar los resultados experimentales obtenidos en los estudios realizados sobre reacciones en estado sólido [33]. En lo que sigue se hará referencia al conjunto “letra mayúscula – número”, que consta en la primera columna de dicha tabla, para identificarlas.

En alguno de los trabajos consultados [34] se pone de manifiesto la discrepancia existente entre las propuestas efectuadas por diferentes investigadores sugiriendo que la causa de la misma se debe, tal como se ha indicado anteriormente, a las diferencias existentes entre las condiciones de operación a las que se han desarrollado los estudios experimentales correspondientes. En este trabajo, al estudiar la descomposición térmica de calcita finamente molida, en condiciones isotérmicas, en atmósfera de aire, en el intervalo de temperaturas comprendido entre  $680^\circ\text{C}$  y  $830^\circ\text{C}$ , suponiendo que la velocidad de descomposición de la calcita se adaptaba a la de una reacción de orden  $1/3$ , se propuso un valor para la energía aparente de activación de  $156 \text{ kJ/mol}$ .

**Tabla 2.4 Ecuaciones más frecuentemente utilizadas en el análisis cinético de reacciones en estado sólido.**

	$g(X) = k(t' - t_0) = kt$	$f(X) = (1/k) (dX / dt)$	$X=h(t)$
<b>LP</b> Ley Potencial	$X^{1/n}$	$n(X)^{(n-1)/n}$	
<b>LE</b> Ley Exponencial	$\ln X$	$X$	
<b>A2</b> Avrami-Erofeev	$[-\ln(1-X)]^{1/2}$	$2(1-X)[- \ln(1-X)]^{1/2}$	
<b>A3</b> Avrami-Erofeev	$[- \ln(1-X)]^{1/3}$	$3(1-X)[- \ln(1-X)]^{2/3}$	
<b>A4</b> Avrami-Erofeev	$[- \ln(1-X)]^{1/4}$	$4(1-X)[- \ln(1-X)]^{3/4}$	
<b>An</b> Avrami-Erofeev	$[- \ln(1-X)]^{1/n}$	$n(1-X)[- \ln(1-X)]^{(n-1)/n}$	$1-\exp[-(kt)^n]$
<b>B1</b> Prout-Tompkins	$\ln[X/(1-X)]$	$X(1-X)$	$\{1+[\exp(kt)]^{-1}\}^{-1}$
<b>R2</b> Area contractil	$1-(1-X)^{1/2}$	$2(1-X)^{1/2}$	$1-(1-kt)^2$
<b>R3</b> Volumen contractil	$1-(1-X)^{1/3}$	$3(1-X)^{2/3}$	$1-(1-kt)^3$
<b>D1</b> En una dimensión	$X^2$	$1/2X$	$(kt)^{1/2}$
<b>D2</b> En dos dimensiones	$(1-X) \ln(1-X) + X$	$[- \ln(1-X)]^{-1}$	
<b>D3</b> En Tres dimensiones	$[1-(1-X)^{1/3}]^2$	$3/2(1-X)^{2/3}[1-(1-X)^{1/3}]^{-1}$	$1-[1-(kt)^{1/2}]^3$
<b>D4</b> Ginstling-Brounshtein	$1-(2X/3) - (1-X)^{2/3}$	$3/2[(1-X)^{-1/3}-1]^{-1}$	
<b>F0</b> Orden Cero	$X$	$1$	$kt$
<b>F1</b> Primer Orden	$-\ln(1-X)$	$1-X$	$1-\exp(-kt)$
<b>F2</b> Segundo Orden	$[1/(1-X)]-1$	$(1-X)^2$	$1-(kt+1)^{-1}$
<b>F3</b> Tercer Orden	$[1/(1-X)^2]-1$	$(1-X)^3$	$1-(kt+1)^{-1/2}$

1. Variación del grado de conversión con el tiempo de reacción,  $dX/dt=k \cdot f(X)$ ;  $g(X)$  es la función integrada de  $X$  que varía linealmente con el tiempo  $t$  y  $h(t)$  es la función de  $t$  que varía linealmente con  $X$ .
2. Los coeficientes de velocidad  $k$  son diferentes en cada expresión y los tiempos  $t$  se supone que han sido corregidos restando el periodo de inducción,  $t_0$ .
3. Las unidades de  $k$  están siempre expresadas como  $(\text{tiempo})^{-1}$ . En las ecuaciones que incorporan el exponente, la expresión correcta debe ser  $X=k^n \cdot t^n$  y no  $X=k \cdot t^n$ .

ADONY [35] también revisa los resultados de trabajos anteriores, encontrando que el orden de la reacción que proponen para la descomposición de la calcita varía entre 0 y 1 mientras que la energía aparente de activación que determinan oscila entre 147 y 398 kJ/mol. Este autor también pone de manifiesto que las diferentes condiciones a las que se efectúa la experimentación son la causa de dichas discrepancias, por lo que decide estudiar la influencia de algunas de ellas como la masa de la muestra, la velocidad de calentamiento y la forma del crisol. Para ello utilizó polvo de calcita micronizado (10  $\mu\text{m}$ ) que descompuso en condiciones no isotermas utilizando atmósfera de aire. Independientemente de las condiciones de operación empleadas, el orden de reacción, calculado por el método propuesto por FREEMAN y CARROLL, se mantenía invariable e igual a 0.25, mientras que la energía de activación variaba entre 152 y 238 kJ/mol dependiendo, en este caso, de las condiciones a las que se desarrollaba la experimentación.

GALLAGHER y JOHNSON estudiaron la descomposición de aglomerados de microcristales de calcita (de tamaño comprendido entre 20-44  $\mu\text{m}$  en corriente de  $\text{O}_2$  [36] en condiciones isotérmicas (880K-981K) y no-isotérmicas. Los resultados obtenidos en ambas series de ensayos se ajustaban bastante bien al *modelo R2* de la tabla 2.4, con un orden de reacción de 1/2. La constante de velocidad, así como la energía de aparente de activación y el factor preexponencial de la ecuación de Arrhenius variaban con la masa de muestra empleada, lo que sugieren se debe a un efecto de autoenfriamiento de la muestra por el carácter endotérmico de la reacción y a la geometría de los aglomerados de cristales, que modificaba la difusión del  $\text{CO}_2$  a través de la muestra. Al estudiar la descomposición en corriente  $\text{CO}_2$  [37] en condiciones isotérmicas (900-950°C) y no-isotérmicas, el análisis de los datos indicó que el mejor ajuste se obtenía utilizando la ecuación del *modelo R3*, con un orden de reacción de 2/3. La energía aparente de activación obtenida variaba entre 837 y 4187 kJ/mol dependiendo del tamaño de la muestra y de la velocidad de calentamiento utilizada. Concluyen que la etapa controlante del proceso es la transferencia de calor más que las de transporte de materia o de reacción química.

ASAKI, FUKUNAKA, NAGASE y KONDO [38] estudiaron la descomposición de partículas de calcita de tamaño comprendido entre 150 y 1180  $\mu\text{m}$ , en el intervalo de temperaturas comprendido entre 825 y 875°C, empleando un reactor de lecho fluidizado que funcionaba isotérmicamente. Suponiendo que la reacción seguía el modelo de núcleo sin reaccionar, encontraron que la etapa controlante variaba en función del tamaño de las partículas. Así, para tamaños de partícula comprendidos entre 150 y 250 $\mu\text{m}$ , la etapa controlante era la de transmisión de calor desde la pared del reactor al lecho de partículas fluidizado, mientras que para tamaños superiores (650-

1180  $\mu\text{m}$ ) la etapa de reacción química y la de transmisión de calor controlaban simultáneamente el desarrollo del proceso.

GORBACHEV [39] propone que la reacción de descomposición de la calcita, en condiciones isoterma, puede describirse según la ecuación correspondiente al *modelo R2* y mediante la *ecuación de Erofeev (A2)*, cuando se utiliza un valor de  $n=2$ . La constante de velocidad  $y$ , por tanto, la energía aparente de activación y el factor pre-exponencial determinados, dependían de la masa de muestra empleada.

CALDWELL, GALLAGHER y JOHNSON [40] estudiaron la influencia de la atmósfera del reactor sobre la cinética de la reacción de descomposición de la calcita, en condiciones isotérmicas y no isotérmicas, concluyendo que los datos experimentales se ajustaban al *modelo R2* y que la velocidad de descomposición dependía marcadamente de la conductividad térmica del gas empleado.

BORGWARDT [41] estudió la cinética de la descomposición de pequeñas partículas de calcita (entre 1 y 90  $\mu\text{m}$ ), dispersas en lana de vidrio, en el seno de una corriente de nitrógeno de caudal elevado, con vistas a eliminar la influencia de las etapas de transferencia de masa y calor a través de la fase gaseosa. Operando en condiciones, en las que la etapa controlante era la de reacción química, concluyó que la velocidad de descomposición era proporcional a la superficie específica de calcita sin descomponer.

ELDER y REDDY [42] estudiaron la descomposición de calcita, en polvo, en el seno de una atmósfera de nitrógeno, en condiciones no isotérmicas. Concluyeron que, en las primeras etapas de la descomposición, la etapa que parecía ser más lenta era la de contracción de la interfase de reacción (*modelo R2*) mientras que, con el avance de la reacción, la difusión del  $\text{CO}_2$  a través de la costra de  $\text{CaO}$  formada era la etapa controlante de la velocidad global del proceso (*Modelo D4*) obteniendo, para esta segunda fase de la reacción, un valor de la energía aparente de activación de 172.4 kJ/mol.

KOGA y TANAKA [28], al estudiar la descomposición carbonato de calcio, en condiciones tanto isotérmicas como no-isotérmicas, en el seno de una corriente de nitrógeno, encontraron que los datos experimentales se ajustaban bastante bien al *modelo R2* con un valor de  $n=1.8$ .

ROMERO, GARCÍA Y BENEITEZ, [43] estudiaron la influencia de algunas condiciones del ensayo (masa de muestra, tamaño de partícula, etc) sobre la cinética de descomposición de  $\text{CaCO}_3$ , en atmósfera de nitrógeno y en condiciones no isotérmicas. Concluyó que la descomposición de calcita puede describirse mediante el *modelo R2* con un valor de  $n=2$ .

SARANGI, RAY, TRIPATHY, y SARANGI [44] estudiaron la descomposición de partículas de calcita ( $<75 \mu\text{m}$ ) en atmósfera de aire y de  $\text{CO}_2$ , mediante termogravimetría no isoterma. Admitiendo que la reacción de descomposición sigue el *modelo R3* determinaron las energías de activación de la reacción, obteniendo valores de 138.4-286.0 kJ/mol en atmósfera de aire y 586.6-674.9 kJ/mol en atmósfera de  $\text{CO}_2$ .

NINAN, KRISHNAN y KRISHNAMURTHY [45] estudiaron la descomposición de calcita grado analítico y de calcita generada in situ, a partir de oxalato cálcico mediante métodos dinámicos, en atmósfera de nitrógeno. La modificación de algunas de las variables de operación, como la masa de la muestra y la velocidad de calentamiento no parecían influir sobre los resultados, pero sí el tipo de muestra empleada. La diferencia de comportamiento de los dos tipos de muestras preparados la relacionan con la existencia de una mayor cantidad de microporos presentes en la calcita generada in situ. Concluyen que el mecanismo de descomposición sigue el *modelo R2* con un valor de  $n=0.5$ . La energía aparente de activación obtenida oscilaba entre 180 y 218 kJ/mol.

DOLLIMORE, PING TONG y ALEXANDER [46] estudiaron la descomposición de calcita, mediante ensayos, en condiciones no isotérmicas, en atmósfera de nitrógeno, concluyendo que el mecanismo más probable de reacción es el correspondiente al *modelo D4*. La energía de activación que determinaron fue de 391 kJ/mol.

RAJESWARA RAO [47] propuso un método para el cálculo de la energía de activación y factor preexponencial de la ecuación de Arrhenius, a partir de experimentos no isotermos, representando la variación de la masa de la muestra con el tiempo frente a la inversa de la temperatura, para masas de muestra comprendidas entre del 95% y el 70% del valor inicial. Admitiendo que la reacción de descomposición sigue el modelo cinético de núcleo sin reaccionar, con geometría esférica, obtuvo una serie de valores, para la energía aparente de activación, comprendidos entre 109.81 y 175.52 kJ/mol.

L'VOV [48] analizó los resultados experimentales obtenidos por otros autores, sobre la descomposición térmica de carbonatos alcalinotérreos, indicando que muy probablemente en el mecanismo de descomposición existía un paso intermedio consistente en la formación de hidróxido de calcio. Este compuesto intermedio se formaría por interacción del carbonato con vapor de agua o hidrógeno y posteriormente se descompondría formando  $\text{CaO}$ . Suponiendo que las reacciones siguen el *modelo R3* determinó una energía aparente de activación para el proceso de 205 kJ/mol.

KOGA y CRIADO [49] estudiaron la influencia de la transferencia de materia sobre la descomposición de aglomerados de calcita ( $<30 \mu\text{m}$ ) a vacío

realizando ensayos a velocidad de descomposición constante (CRTA). Eliminando la influencia de la transferencia de materia en la fase gas obtuvieron un valor para la energía aparente de activación de 223 kJ/mol. Propusieron como ecuación representativa de la cinética más adecuada la de primer orden (*F1*) debido probablemente a la distribución del tamaño de partícula de la muestra empleada.

BOUINEAU, PIJOLAT y SOUSTELLE [50] estudiaron la descomposición de distintas muestras de calcita, en condiciones isotérmicas, a 700°C modificando la presión parcial de CO<sub>2</sub>. Interpretaron los resultados experimentales mediante un modelo de nucleación y crecimiento basado en el modelo de Mampel. Los resultados ponen de manifiesto la gran influencia que ejerce la presencia de impurezas en las muestras sobre la reactividad de la calcita.

MACIEJEWSKI [29] realizó un estudio sobre la descomposición de calcita, en atmósfera de nitrógeno y a vacío, empleando métodos isoterms y no isoterms. En base a los resultados experimentales obtenidos concluyó que las constantes cinéticas (energía de activación, factor pre-exponencial y modelo de reacción) no son propiedades intrínsecas de los sólidos, sino que dependen de las condiciones experimentales y métodos de análisis de datos empleados. También puso de manifiesto que es necesario utilizar métodos de análisis que requieran la utilización de, al menos, tres velocidades de calentamiento diferentes para obtener parámetros cinéticos fiables.

SAMTANI, DOLLIMORE y ALEXANDER [51] realizaron un estudio comparativo de la cinética de las reacciones de descomposición de calcita, dolomita y magnesita. Concluyeron que los tres carbonatos se decomponen mediante un proceso de única etapa en atmósfera de nitrógeno. Mientras que la calcita y dolomita se decomponen mediante un mecanismo de *orden cero*, la magnesita presenta un *orden de reacción igual a uno*. La energía de activación calculada para la calcita es de 192.5 kJ/mol.

### ***2.6.2. Modelos que estudian la cinética de descomposición de aglomerados de partículas o de cristales de CaCO<sub>3</sub>***

La mayor parte de artículos consultados indican que el proceso de descomposición del carbonato cálcico, en aglomerados de tamaño relativamente grande, se efectúa siguiendo el modelo de núcleo sin reaccionar. Sin embargo, en la bibliografía consultada existen grandes discrepancias en lo que respecta a la etapa o etapas controlantes del proceso de descomposición, lo cual es bastante lógico dada la disparidad existente entre la naturaleza, forma, tamaño, etc., de las muestras o probetas ensayadas en cada caso, como puede apreciarse en los trabajos que se resumen a continuación.

HYATT, CUTLER, y WADSWORTH [52] estudiaron la descomposición de fragmentos de calcita cristalina en una termobalanza en atmósfera controlada de CO<sub>2</sub>. A partir de estos experimentos dedujeron una ecuación de velocidad en base a la hipótesis de que la etapa controlante del proceso era la de reacción química. A partir de ella propusieron una ecuación de velocidad aplicable al caso de que hubiera dióxido de carbono en la fase gaseosa, en contacto con la calcita, en la que se tiene en cuenta la influencia de la concentración de CO<sub>2</sub> en la fase gaseosa y la presión de equilibrio a la temperatura a la que se efectúa la descomposición.

SATTERFIELD y FEAKES [53] estudian la descomposición de cilindros y esferas, conformados a partir de partículas de calcita de distintos tamaños. Para ello efectúan ensayos en condiciones isotérmicas, en el intervalo de temperaturas comprendido entre 980 y 1040°C, en un reactor tubular. Partiendo de los datos experimentales representativos de la evolución de la temperatura en el centro de las piezas con el tiempo de reacción, concluyen que la etapa controlante del proceso varía en función del tamaño de las partículas. Así, para probetas con partículas de tamaño inferior a 1 μm, la etapa controlante es la de transmisión de calor, mientras que para tamaños mayores, entre 10 y 15 μm, debe considerarse, además, la etapa de reacción química.

NARSIMHAM [54], basándose en que la velocidad del proceso está controlada simultáneamente por la transferencia de calor y la de materia, desarrolla expresiones matemáticas para predecir los tiempos totales de descomposición para geometrías esféricas y cilíndricas. Posteriormente utiliza las ecuaciones obtenidas para ajustar resultados experimentales con resultados aceptables.

INGRAHAM y MARIER [55] estudiaron la descomposición de piezas prensadas (porosidad: 30%) a partir de partículas de tamaño inferior a 56 μm y de cristales a 850°C. A estas condiciones de operación, concluyen que la etapa que controla la velocidad a la que se desarrolla el proceso de descomposición es la de difusión del CO<sub>2</sub> desprendido, a través de la costra de CaO formado.

HILLS [56], estudió la descomposición de esferas sinterizadas de carbonato cálcico (porosidad: 10%), empleando una termobalanza modificada para determinar simultáneamente la temperatura y la masa de la muestra. En el intervalo de temperaturas estudiado, 600 a 900°C, observó que la reacción de descomposición tiene lugar en una interfase bien definida entre la calcita sin reaccionar y la costra de óxido de calcio formada a su alrededor. Esta interfase se desplaza hacia el interior de la pieza manteniendo su forma esférica. En estas condiciones sugiere que la velocidad del proceso está

controlada por la transferencia de calor a la interfase y por la transferencia de  $\text{CO}_2$  a través de la costra de  $\text{CaO}$ .

CAMPBELL, HILLS y PAULIN [57] desarrollaron técnicas experimentales para determinar la conductividad térmica de la calcita y el coeficiente de difusión del  $\text{CO}_2$  a través de ella. Sugieren que la difusión se efectúa por el mecanismo de Knudsen. Posteriormente utilizan estos resultados y concluyen que la descomposición de esferas compactadas de calcita a  $900^\circ\text{C}$  en atmósfera de aire está controlada por transferencia de calor y materia.

BERUTO y SEARCY [58] partieron de cristales grandes de calcita, estudiando su descomposición térmica, en condiciones isotérmicas, a vacío, en el intervalo de temperaturas comprendido entre 934 y 1013K. Encontraron que la velocidad de descomposición era constante hasta valores del grado de conversión de 0.8. Mediante examen micrográfico de la interfase de reacción detectaron una capa, de aproximadamente  $30\ \mu\text{m}$ , de óxido de calcio metaestable. Al revisar trabajos anteriores observaron que el orden de reacción variaba entre 0.2 y 1, poniendo de manifiesto que esta variación no podía ser debida a la geometría de las piezas, sino más bien a diferencias entre la difusión inter e intraparticular del  $\text{CO}_2$ .

POWELL y SEARCY [59] estudiaron la descomposición de cristales grandes de calcita, a vacío y en condiciones isotérmicas entre 900 y 1175 K. Midiendo la velocidad de descomposición, en condiciones de operación a las que la etapa química debía controlar la velocidad global del proceso determinaron para la energía aparente de activación, el valor de 209 kJ/mol.

RAJESWARA RAO, GUNN y BOWEN [60] estudiaron la descomposición de piezas (porosidad: 35%) de calcita en una termobalanza, en atmósfera de nitrógeno, en el intervalo de temperatura  $680$  y  $875^\circ\text{C}$ , utilizando distintas presiones parciales de  $\text{CO}_2$  entre  $840$  y  $875^\circ\text{C}$ . Dado que la reacción de descomposición es fuertemente endotérmica no asumen que la temperatura en el interior de las piezas permanece constante e igual a la del ambiente, en especial en las primeras etapas de descomposición. En este trabajo se indica que la descomposición de la calcita tiene lugar según un modelo de partícula granulada. En un trabajo posterior [61], determinaron la constante de velocidad descomponiendo piezas prismáticas de calcita, en el intervalo  $670$  -  $740^\circ\text{C}$ , en condiciones isotérmicas. Asimismo determinaron la difusividad efectiva, la conductividad térmica efectiva y los coeficientes de transmisión de calor al ensayar la descomposición de piezas cilíndricas a temperaturas comprendidas entre  $840$  y  $875^\circ\text{C}$ .

A la vista de estos resultados tan dispares, parece evidente que los parámetros cinéticos determinados en estos trabajos no pueden aplicarse genéricamente a la etapa de reacción química de descomposición del carbonato cálcico, ya que

están fuertemente influenciados por las características y tamaño de las muestras de calcita estudiadas y por las condiciones a las que se efectuaron los ensayos. Por ello, los parámetros cinéticos calculados son únicamente válidos para las condiciones experimentales a las que se han determinado y para el tipo y tamaño de las muestras ensayadas. En consecuencia, su extrapolación a otras condiciones de trabajo puede ser incorrecta.

### 3. Objetivos y Plan de Trabajo

#### 3.1. Objetivos

Los azulejos, como se ha indicado en el apartado 2.2, son piezas cerámicas que se utilizan habitualmente para el revestimiento de paredes interiores que se caracterizan por la elevada porosidad del soporte, baja expansión por adsorción de humedad y alta estabilidad dimensional. Estas propiedades se adquieren debido a la formación de determinadas fases cristalinas, durante la etapa de cocción, tales como silicatos de calcio y aluminosilicatos (gelenita, anortita, wollastonita) que evitan la formación de una cantidad excesiva de fase vítrea. Estas fases cristalinas se forman, a temperaturas superiores a 900°C, como consecuencia de la reacción de óxido de cálcico con alúmina y sílice, procedentes de la descomposición de los minerales arcillosos presentes en la mezcla de materias primas utilizada para su fabricación [14, 16, 62-66].

La mezcla de materias primas que se utiliza habitualmente, para la fabricación del soporte de los azulejos (revestimiento cerámico vidriado), contiene entre 12-15% de carbonato cálcico que, al descomponerse durante la cocción, suministra el óxido de calcio necesario para producir las fases cristalinas que le proporcionan las propiedades técnicas requeridas. En el caso de los azulejos con soporte de cocción roja, las arcillas naturales utilizadas para preparar la mezcla de materias primas contienen, como impureza, la proporción de carbonato cálcico necesaria.

Las mezclas de minerales arcillosos que se emplean para la fabricación de los soportes de cocción blanca carecen de carbonatos, por lo que es necesario introducir el CaO en forma de partículas de calcita (de tamaño inferior a 100  $\mu\text{m}$ ), dado que es el mineral más barato de entre los que contienen dicho óxido.

Las partículas de calcita presentes en los soportes de los azulejos se descomponen, durante la etapa de cocción, proporcionando el CaO necesario y desprendiéndose dióxido de carbono que, si el ciclo de cocción no está adecuadamente diseñado, puede dar lugar a defectos en el recubrimiento vidriado del producto acabado.

Cuando las partículas de calcita son suficientemente pequeñas y la permeabilidad del soporte es lo bastante grande, la reacción de descomposición de las mismas se desarrolla en unos diez minutos, entre los 800 y los 900°C. Dentro de este intervalo de temperaturas la capa de esmalte que recubre el soporte no ha fundido todavía, por lo que éste sigue siendo lo suficientemente poroso para permitir la evacuación del CO<sub>2</sub> que se va desprendiendo.

Cuando se utiliza una fracción granulométrica de calcita de tamaño mayor que el habitual o se aumenta la compacidad del soporte, se requieren tiempos de permanencia de las piezas mayores en el intervalo de temperaturas 800-900°C del ciclo de cocción. En este caso, si dicho ciclo no ha sido convenientemente rediseñado, la descomposición de la calcita puede continuar después de haber fundido la capa superficial de esmalte que recubre el soporte y el dióxido de carbono que se desprende en el soporte puede quedar atrapado en la capa de esmalte fundido, en forma de pequeñas burbujas. Dependiendo de la mayor a menor viscosidad del esmalte fundido, dichas burbujas de CO<sub>2</sub> pueden llegar a alcanzar la superficie exterior de la capa de esmalte y producir defectos importantes, entre los que cabe destacar las depresiones y el pinchado a los que se ha hecho referencia en el apartado 2 (figuras 2.11 y 2.12).

Dado que el tiempo durante el que se supone que se completa la descomposición de las partículas de CaCO<sub>3</sub> contenidas en el soporte cerámico (en crudo), durante su cocción a escala industrial, es actualmente un dato completamente empírico, se consideró que sería interesante disponer de una expresión matemática que relacionara el grado de avance del proceso de descomposición con las condiciones de operación (tiempo, temperatura, porosidad de las piezas, etc.), con el fin de poder calcular, en cada caso, el intervalo de tiempo más adecuado para descomponer totalmente dichas partículas, permitiendo la optimización del ciclo de cocción en lo que a la etapa de descomposición de la calcita se refiere.

Para deducir la expresión matemática indicada en el párrafo anterior, es preciso disponer previamente de una ecuación de velocidad fiable representativa del proceso de descomposición de partículas de calcita. Posteriormente se ha de proponer un modelo cinético, aplicable a la descomposición de las partículas de calcita uniformemente distribuidas en la pieza cruda conformada, con vistas a deducir una ecuación de la velocidad global del proceso a fin de aplicarla, luego, al balance de materia referido al CaCO<sub>3</sub> presente en la pieza, para obtener la expresión matemática que relacione el grado de conversión del carbonato cálcico con el tiempo, la temperatura y cuantas variables de operación se considere que pueden afectar al desarrollo del proceso.

### 3.2. Plan de Trabajo

Como se ha visto en el apartado 2.6, los resultados experimentales obtenidos por los diferentes investigadores, para la descomposición térmica de partículas o de probetas de calcita de mayor tamaño, se han interpretado generalmente en base a ensayar ecuaciones de la forma  $X=f(t)$  (grado de conversión en función del tiempo de reacción) que fueron propuestas hace años por distintos investigadores, para interpretar diferentes sistemas de reacción con participación de sólidos. Por ello no se dispone de una ecuación de velocidad fiable para la etapa química de la reacción de descomposición del  $\text{CaCO}_3$ .

En consecuencia se consideró indispensable obtener esta ecuación de velocidad, como paso previo, para abordar la descomposición térmica de las partículas de calcita, contenidas en las piezas crudas del soporte de los azulejos, durante su cocción.

Para ello se pensó en desarrollar el plan de trabajo que se esquematiza a continuación:

- a) Montar una instalación adecuada que permita desarrollar el estudio de la descomposición de partículas de calcita, tanto aisladas, como incluidas en la composición de piezas crudas de soporte de azulejo, utilizando para ello un reactor tubular de temperatura y atmósfera fácilmente controlable.
- b) Estudiar la cinética de la descomposición de partículas aisladas de calcita de naturaleza análoga a las que se emplean en la mezcla de materias primas que se usa industrialmente para obtener el soporte de los azulejos, intentando obtener una ecuación de velocidad aplicable a la etapa química de dicho proceso de descomposición. Para ello se decidió realizar varias series de experimentos, en condiciones isotérmicas, estudiando la influencia, sobre la velocidad del proceso, de las siguientes variables:
  - Velocidad del gas que circula a través del reactor que contiene las muestras.
  - Temperatura a la que se desarrolla el proceso.
  - Tamaño medio de la fracción granulométrica de las partículas estudiadas.
  - Concentración de dióxido de carbono en el gas que circula a través del reactor, en contacto con las partículas de calcita.
- c) Una vez obtenida y contrastada con los resultados experimentales la ecuación de velocidad de la etapa química del proceso de descomposición de la calcita, se pensó desarrollar la segunda fase del

estudio consistente en estudiar la cinética de la descomposición de las partículas de calcita contenidas en probetas conformadas a partir de la mezcla de materias primas que se usa normalmente para fabricar el soporte de los azulejos. Para ello fue necesario realizar inicialmente una serie de experimentos previos para poner a punto la metodología a utilizar. A continuación se planificó la realización de varias series de experimentos para estudiar la influencia, sobre la velocidad global del proceso, de las siguientes variables de operación:

- Velocidad del gas que circula a través del reactor donde se ubican las probetas para su tratamiento térmico.
  - Temperatura de reacción.
  - Espesor de las probetas.
  - Compacidad de las probetas.
  - Tamaño medio de las partículas de calcita.
  - Contenido en calcita de las probetas.
- d) Proponer un modelo cinético y deducir una ecuación que relacione el grado de avance de la transformación con el tiempo, válida para cualquier temperatura dentro del intervalo de dicha variable estudiado, que se ajuste bien a los resultados experimentales.

## 4. Materiales, aparato y técnica experimental

### 4.1. Materiales

#### 4.1.1. Descomposición de partículas de calcita aisladas

Para estudiar la cinética de descomposición de partículas de carbonato cálcico se empleó como materia prima una calcita natural procedente de la firma Reverté, S.A. Esta calcita es la que se usa habitualmente en la industria para preparar la mezcla de materias primas con la que se conforma el soporte de las piezas de revestimiento (azulejos). En la tabla 4.1 se detalla la composición química de la calcita utilizada.

*Tabla 4.1 Composición química (% peso).*

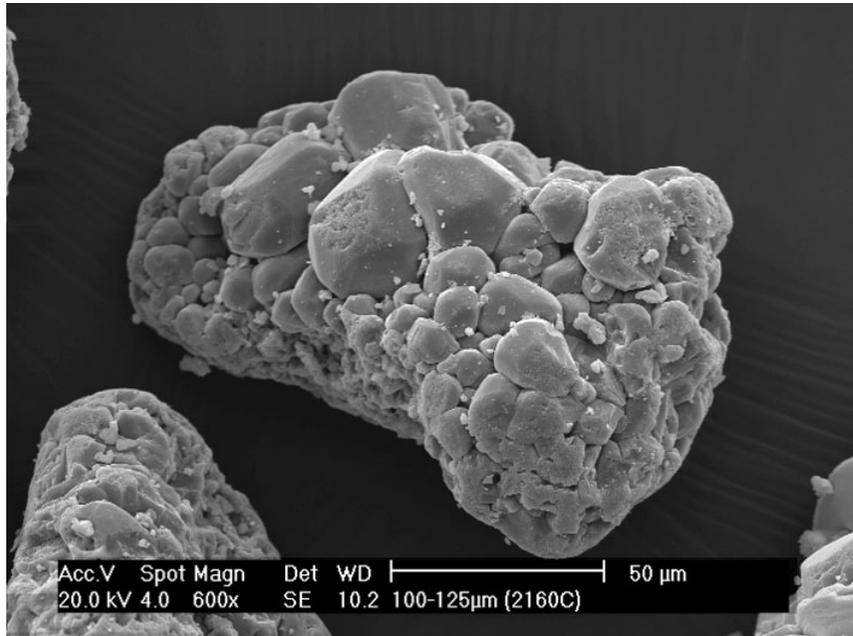
SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaO	MgO	p.p.c
0.2	0.1	0.05	-	-	0.01	55.7	0.20	43.5

Como puede apreciarse, su contenido en CaO coincide prácticamente con el del carbonato cálcico puro (56%) y el contenido en impurezas es muy reducido.

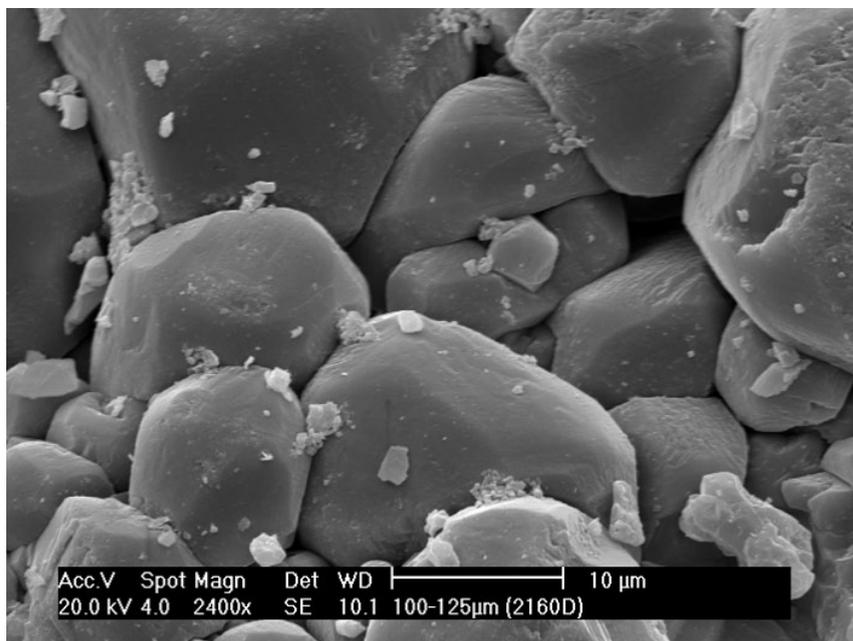
A partir de la calcita seleccionada se obtuvieron varias fracciones granulométricas, de diferente tamaño, por tamizado vía seca, utilizando una batería de tamices certificados situada sobre una mesa vibratoria. La letra de referencia asignada a cada fracción granulométrica, así como el radio medio de cada fracción granulométrica obtenida, se indican en la tabla 4.2.

La densidad aparente, determinada experimentalmente, para las partículas de calcita utilizadas fue de 2.27 g/cm<sup>3</sup>, equivalente a 22.7 kmol de CaCO<sub>3</sub>/m<sup>3</sup> y su porosidad fue del 16.5 %.

En las figuras 4.1 y 4.2 se muestran las fotomicrografías, obtenidas por microscopía electrónica de barrido (MEB), de una de las partículas de calcita utilizadas. Como puede apreciarse visualmente, dichas partículas consistían en agregados cristalinos, constituidos por microcristales de calcita casi en su totalidad de tamaño inferior a 20 μm, que presentaban una estructura aparentemente muy porosa acorde con los valores de la porosidad que se indican en el párrafo anterior.



*Figura 4.1 Fotomicrografía de una de las partículas de calcita.*



*Figura 4.2 Detalle de los microcristales que constituyen la partícula la de la figura anterior.*

Por otra parte, en la tabla 4.2 se detallan los resultados obtenidos al medir la superficie específica de las diferentes fracciones granulométricas estudiadas. Como puede apreciarse, esta característica es prácticamente independiente del tamaño de las partículas, pudiendo asignársele un valor medio de  $0.60\text{m}^2/\text{g}$ , si se tiene en cuenta la magnitud del error instrumental.

**Tabla 4.2 Radio medio ( $r_s$ ) y superficie específica ( $S_{esp}$ ) de las diferentes fracciones granulométricas estudiadas.**

Fracción Granulométrica	A	B	C	D	E	F	G	H
$r_s$ ( $\mu\text{m}$ )	1050	700	460	300	225	120	81	62
$S_{esp}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	0.61	0.59	0.55	0.57	0.60	0.64	0.61	0.57

En el apartado 7.1 se muestra el diagrama de difracción de rayos X, el análisis racional y el análisis térmico simultáneo de la calcita estudiada, así como la distribución granulométrica de aquellas fracciones de tamaño de partícula que pudieron determinarse por la técnica de difracción láser.

#### **4.1.2. Descomposición del $\text{CaCO}_3$ contenido en piezas de azulejo**

Para el estudio de la descomposición del carbonato cálcico contenido en el soporte de los azulejos, se conformaron probetas cilíndricas de 40 mm de diámetro y 5.0, 7.0, 9.0, y 12.0 mm de espesor, a partir de las mezclas de materias primas que se describen a continuación.

Las mezclas se prepararon a partir de una arcilla caolinitico-illítica de cocción blanca, una arena feldespática y la misma calcita utilizada para estudiar la descomposición de partículas aisladas, con un radio medio de partícula de  $3.5 \mu\text{m}$ . Estas materias primas son de uso habitual para la fabricación de azulejos por la técnica de monococción. En las tablas y en las figuras del apartado 7.2 se muestran las características físico-químicas de la arcilla y la arena feldespática utilizadas: composición química y mineralógica, distribución del tamaño de partícula y análisis térmico simultáneo. También se incluye la distribución del tamaño de partícula de la calcita utilizada.

A partir de las materias primas citadas anteriormente, se preparó la mezcla standard A0 (tabla 4.3) análoga a las que habitualmente se utilizan en la industria para fabricar los soportes de los azulejos. Con esta mezcla se estudió la influencia que, sobre la cinética del proceso de descomposición del carbonato cálcico, tenían las variables siguientes: temperatura del tratamiento térmico, densidad aparente de las probetas, espesor de las probetas y tamaño de partícula del carbonato cálcico añadido.

**Tabla 4.3 Mezcla standard utilizada (% en peso).**

<b>Materia Prima</b>	<b>A0</b>
Arcilla	60
Arena feldespática	25
Calcita	15

Para estudiar la influencia que ejerce el contenido en carbonato cálcico de las probetas, se preparó una serie de mezclas con distinta proporción de calcita. En la tabla 4.4 se detalla la composición de las probetas preparadas.

**Tabla 4.4 Composición (% en peso) de las probetas preparadas para estudiar la influencia del contenido en  $\text{CaCO}_3$ .**

<b>Materia Prima</b>	<b>A0</b>	<b>A1</b>	<b>A2</b>	<b>A3</b>
Arcilla	60	62.8	61.4	58.6
Arena feldespática	25	26.2	25.6	24.4
Calcita	15	11	13	17

La distribución granulométrica de la fracción de partículas de calcita empleada en todos los experimentos fue la denominada fracción X cuyo radio medio se indica en la tabla 4.5, excepto en los experimentos realizados para estudiar la influencia del tamaño medio de partícula de calcita, en los que se empleó una fracción de calcita cuyo radio medio se muestra también en la citada tabla.

**Tabla 4.5. Radio medio de las fracciones granulométricas de calcita estudiadas.**

<b>Fracción granulométrica</b>	<b>Radio medio (<math>\mu\text{m}</math>)</b>
Fracción X	3.5
Fracción W	185

## 4.2. Aparato

### 4.2.1. Esquema de la instalación

El estudio de la descomposición, tanto de partículas de calcita aisladas, como del  $\text{CaCO}_3$  contenido en probetas confeccionadas con polvo de prensa análogo al que se utiliza en la fabricación de azulejos, se realizó en un horno (reactor) tubular calentado eléctricamente en el que se podía controlar la composición de la fase gaseosa que circulaba continuamente. La instalación disponía de un sistema de alimentación y de regulación y medida del caudal de los gases que se introducían en el reactor (aire y  $\text{CO}_2$ ), así como de un precalentador para que dichos gases alcanzaran la temperatura adecuada a la entrada del horno. En la figura 4.3 se muestra un esquema de la instalación utilizada.

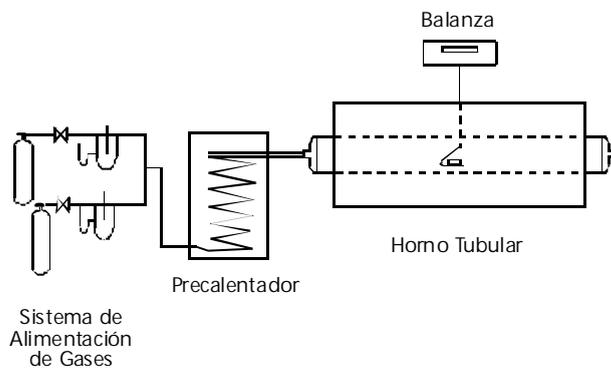


Figura 4.3 Esquema de la instalación utilizada.

### 4.2.2. Sistema de alimentación y regulación de gases

Los gases empleados en la realización de los experimentos procedían de botellas a presión, provistas del correspondiente mano-reductor. El caudal de gas se regulaba mediante válvulas de aguja. Para controlar el caudal de gas se utilizaron orificios medidores de vidrio intercalados entre dos tubos en forma de T, también de vidrio, los cuales estaban conectados a un manómetro diferencial que utilizaba agua como líquido manométrico. La T situada antes del orificio medidor estaba conectada a un manómetro de rama abierta con mercurio, como líquido manométrico, que medía la presión estática del gas en ese punto. Un termómetro situado antes del orificio medidor permitía determinar la temperatura pre-orificio del gas. El dispositivo medidor estaba convenientemente calibrado, de forma que, a partir de las lecturas manométricas, podían calcularse rápidamente los caudales correspondientes (apartado 7.3).

### 4.2.3. Precalentador

El precalentador utilizado consistía en un tubo helicoidal de acero inoxidable, de 5 m de longitud, situado en el interior de un cilindro metálico revestido con fibra refractaria. El cilindro se calentaba mediante resistencias eléctricas protegidas adecuadamente. Este precalentador elevaba la temperatura de los gases que entraban al reactor hasta la temperatura a la que se deseaba operar.

### 4.2.4. Reactor

Los experimentos se realizaron en un reactor tubular de alúmina recristalizada, calentado eléctricamente. En la figura 4.4 se muestra un esquema de la sección transversal del mismo, correspondiente a la zona de reacción. En dicho esquema se han incluido los dispositivos empleados para la medida de la temperatura, en dicha zona, y para la determinación de la variación de la masa de las muestras tratadas, a lo largo de cada experimento.

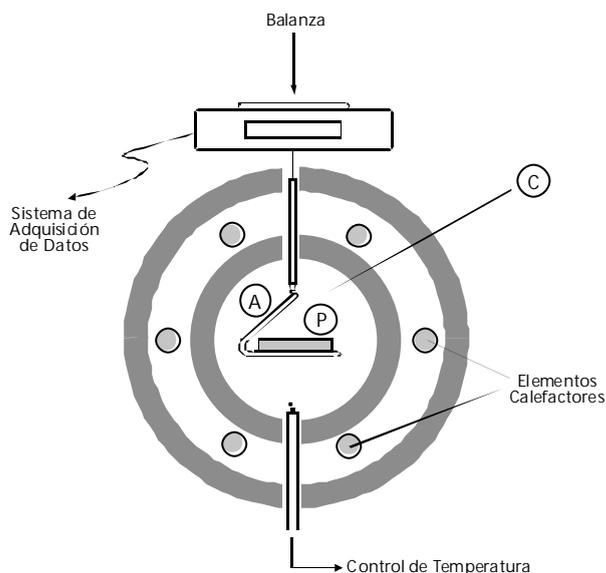


Figura 4.4 Sección transversal del reactor en la zona de reacción.

Dichos dispositivos consistían en un par termoelectrico y un soporte (P) en el que se podía situar una cápsula de platino conteniendo la muestra a tratar (cuando se estudiaba la descomposición de partículas de  $\text{CaCO}_3$  aisladas) o una probeta cilíndrica (cuando se estudiaba la descomposición del  $\text{CaCO}_3$  contenido en las piezas). El soporte, situado en el centro de la cámara de cocción (C), estaba suspendido, mediante una varilla de alúmina (A), de una balanza electrónica monoplato con la que era posible determinar, en cada momento, la masa de la muestra suspendida. La balanza estaba conectada a un ordenador que disponía de un programa informático que le permitía registrar las parejas de valores masa-tiempo.

### 4.3. Técnica experimental

#### 4.3.1. Obtención de las fracciones granulométricas de calcita

A partir de la calcita comercial se obtuvieron distintas fracciones granulométricas por molienda y tamizado vía seca. Para la separación por tamaños se empleó una batería de tamices certificados situada sobre una mesa vibratoria. La letra de referencia asignada a cada fracción granulométrica obtenida, así como el intervalo de tamaños correspondiente a cada fracción, se indican en la tabla 4.6. Los radios medios respectivos se han mostrado en la tabla 4.2.

Tabla 4.6. Fracciones granulométricas estudiadas.

Fracción granulométrica	Tamiz superior ( $\mu\text{m}$ )	Tamiz inferior ( $\mu\text{m}$ )
A	2500	1600
B	1600	1000
C	1000	750
D	750	500
E	500	400
F	300	200
G	200	125
H	125	100

Las diferentes fracciones granulométricas obtenidas se secaron a 110°C en una estufa eléctrica con recirculación de aire hasta pesada constante.

#### 4.3.2. Obtención de las probetas

##### 4.3.2.1. Acondicionamiento de las materias primas

En primer lugar se procedió a la homogeneización y cuarteo de la arcilla, secándola a continuación a 110°C en una estufa eléctrica de laboratorio con recirculación de aire. Posteriormente se molturaba vía seca en un molino (de martillos) de laboratorio provisto de un tamiz de salida de 0.5 mm. La arcilla molida se dispersaba vía húmeda con acetona, en un molino planetario provisto de bolas de alúmina, durante 10 minutos, secándose la suspensión obtenida mediante lámparas de infrarrojos.

La arena feldespática y las fracciones de calcita utilizadas (fracciones X y W), fueron suministradas con la distribución granulométrica adecuada para preparar las mezclas de partida, por lo que no se sometieron a tratamiento previo alguno.

#### 4.3.2.2. Mezclado de las materias primas

En primer lugar se procedía a disgregar la arcilla en un desleidor de coronas concéntricas que operaba a una velocidad de giro de 3000 r.p.m. A continuación, se adicionaban la arena y la calcita, en las proporciones adecuadas, a la suspensión arcillosa. El conjunto se homogeneizaba utilizando un agitador de baja intensidad al objeto de no modificar la distribución de tamaños de partícula de la mezcla. Finalmente, las suspensiones obtenidas se secaban empleando lámparas de infrarrojos.

#### 4.3.2.3. Conformado de las probetas

La mezcla homogeneizada, en estado pulverulento, se humidificaba hasta alcanzar un contenido en humedad de 0.055 kg de agua/kg de sólido seco. Con este polvo se conformaban probetas cilíndricas, de 40 mm de diámetro y diferentes espesores (5.0, 7.0, 9.0, y 12.0 mm), por prensado unidireccional en una prensa automática de laboratorio. Al objeto de mantener constante la densidad aparente de las probetas, se determinaron previamente los diagramas densidad aparente-presión aplicada, para el contenido en humedad elegido, a partir de los cuales se seleccionaba la presión de prensado que proporcionaba un valor de la densidad aparente de  $1950 \text{ kg/m}^3$ , valor similar al empleado en la industria.

Únicamente se modificaron las condiciones de conformado descritas (presión de prensado) en las series de probetas preparadas para determinar la influencia de la compacidad o porosidad de las piezas sobre la velocidad de descomposición del  $\text{CaCO}_3$  que contenían.

Las probetas, una vez conformadas, se secaban a  $110^\circ\text{C}$  en estufa eléctrica de laboratorio con recirculación de aire hasta pesada constante.

#### 4.3.2.4. Caracterización de las probetas crudas

Las probetas, una vez secas, se pesaban en una balanza de 0.001 g de precisión, se midió su espesor con un pie de rey de 0.01 mm de precisión y se determinó su densidad aparente por el método de inmersión en mercurio.

La densidad aparente de las probetas secas ( $d_{ap}$ ) se determinaba en un dispositivo diseñado y construido en el ITC, consistente en medir el empuje que sufre la probeta al sumergirla en mercurio, utilizando la fórmula:

$$d_{ap} = \frac{m_S \cdot r_{Hg}}{e_P}$$

siendo:

$m_S$ : masa de la probeta seca (kg)

$r_{Hg}$ : densidad del mercurio (13530 kg/m<sup>3</sup>)

$e_P$ : empuje de la probeta sumergida en mercurio (kg).

A partir de la densidad aparente de las piezas secas y de su densidad real podía calcularse su porosidad total  $e_0$  empleando la siguiente ecuación:

$$e_0 = 1 - \frac{d_{ap}}{d_R}$$

siendo  $d_R$  la densidad real de la composición utilizada.

#### 4.3.3. Realización de los experimentos de descomposición del $\text{CaCO}_3$

En todos los experimentos se procedía a estabilizar las condiciones de operación del reactor de la forma se describe a continuación. En primer lugar se conectaban las resistencias del reactor y del precalentador, fijando la temperatura de operación deseada. A continuación se procedía a regular el caudal de aire que se alimentaba al reactor. El dispositivo permanecía conectado durante 3 horas, para que se alcanzara la temperatura requerida, con el fin de estabilizarla en el interior de la cámara de cocción y evitar posibles gradientes de temperatura en la zona del reactor donde se ubicaban las muestras a ensayar.

##### 4.3.3.1. Experimentos con partículas de calcita aisladas

La muestra a ensayar se extraía de una estufa, donde se mantenía seca a 110°C, pesando una determinada cantidad ( $500 \pm 10$  mg), que se colocaba uniformemente repartida, formando una monocapa, en un recipiente de platino.

Una vez tarada la balanza se conectaba el sistema de adquisición de datos y se introducía rápidamente dicho recipiente en el reactor, registrando las parejas de valores masa-tiempo. En el momento en que la masa de la muestra se estabilizaba se daba por finalizado el experimento, por considerar que se había descompuesto todo el  $\text{CaCO}_3$ . Los experimentos se efectuaron por duplicado al objeto de promediar los resultados.

#### 4.3.3.2. Experimentos con probetas

Para cada valor de las condiciones de operación seleccionadas se realizaron un mínimo de dos experimentos con el fin de promediar los resultados obtenidos. Cada experimento se desarrolló del siguiente modo:

Una vez estabilizada la temperatura, se conectaba el sistema de adquisición de datos (masa-tiempo).

Seguidamente se introducía la probeta en el interior del reactor, por uno de sus extremos. Previamente, dicha probeta se había secado en una estufa eléctrica a 110°C, como se ha indicado anteriormente.

El periodo de reacción se prolongaba hasta que se estabilizaba la masa de la probeta, momento en que se extraía del reactor.

#### 4.3.4. Cálculo del grado de conversión

##### 4.3.4.1. Descomposición de partículas de calcita aisladas

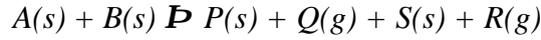
A partir de las medidas de pérdida de masa realizadas en la balanza acoplada al reactor, se calculaba el grado de conversión del carbonato cálcico ( $X$ ) en la reacción de descomposición de dicho componente, mediante la ecuación (apartado 7.4.1).

$$X = \frac{\Delta m}{\Delta m_f} \quad (4.1)$$

donde  $\Delta m$  es la pérdida de masa experimentada por la muestra al cabo de cierto tiempo ( $t$ ) después de comenzar el experimento (tiempo de reacción) y  $\Delta m_f$  es la pérdida de masa que experimenta la muestra al cabo de un tiempo suficientemente largo para que se alcance masa constante, por haberse descompuesto totalmente el  $\text{CaCO}_3$ .

##### 4.3.4.2. Descomposición del $\text{CaCO}_3$ contenido en las piezas conformadas con las mezclas preparadas

Las probetas utilizadas en los ensayos, tal como se ha indicado en las tablas 4.3 y 4.4, estaban conformadas con una mezcla de arcilla y arena feldespática a la que se añadía una cierta proporción de partículas de calcita. Las reacciones que ocurren durante la cocción de las piezas se pueden representar mediante el siguiente esquema global:



Donde  $A$  representa el conjunto arcilla-arena feldespática y  $B$  la calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) contenidas inicialmente en la probeta;  $P$  representa el  $\text{CaO}$  formado;  $Q$  el  $\text{CO}_2$  desprendido;  $S$  y  $R$  los productos de reacción de la mezcla arcilla-arena feldespática (sólidos y gaseosos).

De acuerdo con el esquema de reacción anterior, durante la cocción de las piezas, la calcita y otros minerales presentes en la mezcla arcilla-arena feldespática inicial se descomponen desprendiendo gases y dando otros productos sólidos. Como consecuencia de estas transformaciones, la pieza sufre una pérdida de masa a lo largo del proceso de cocción.

Para determinar la pérdida de masa que correspondía únicamente a la descomposición del  $\text{CaCO}_3$  contenido en la pieza ( $m_B$ ), para cada valor del tiempo de reacción seleccionado, se operó del modo siguiente:

Se realizaba un ensayo, a cada temperatura, para determinar la curva de descomposición,  $\Delta m_A = m_{A0} - m_A = f(t)$ , correspondiente a la mezcla arcilla-arena feldespática, exenta de calcita, utilizada (tablas 4.3 y 4.4) en la que dichos componentes estaban en la proporción prevista, en cualquiera de los casos que se muestran en dichas dos tablas y con la misma masa inicial ( $m_{A0}$ ), siendo  $m_A$  la masa de dicha mezcla que corresponde a un tiempo de reacción cualquiera ( $t$ ). El ensayo se prolongaba hasta masa prácticamente constante ( $m_{Af}$ ), con objeto de calcular  $\Delta m_{Af} = m_{A0} - m_{Af}$ .

Por otra parte, en cada experimento realizado con las probetas conformadas con la mezcla arcilla-arena feldespática-calcita, se obtenía la curva de descomposición  $\Delta m_{AB} = m_{AB0} - m_{AB} = f(t)$ , de pérdida de masa total de las mismas con el tiempo de reacción, determinando en ella, para valores del tiempo suficientemente largos  $\Delta m_{ABf} = m_{AB0} - m_{ABf}$ .

Con los valores de  $m_{AB0}$ ,  $m_{A0}$ ,  $m_{ABf}$ ,  $m_{Af}$ , y las parejas de valores de  $m_A-t$  y  $m_{AB}-t$  obtenidos, en cada experimento, se calculaba el grado de conversión ( $X_L$ ) del  $\text{CaCO}_3$ , correspondiente a diferentes valores del tiempo de reacción, aplicando la expresión (apartado 7.4.2):

$$X_L = \frac{\Delta m_B}{\Delta m_{Bf}} = \frac{m_{B0} - m_B}{m_{B0} - m_{Bf}} = \frac{(m_{AB0} - m_{AB}) - (m_{A0} - m_A)}{(m_{AB0} - m_{ABf}) - (m_{A0} - m_{Af})} \quad (4.2)$$

## 5. Resultados y discusión

### 5.1. Estudio cinético de la reacción de descomposición de partículas de calcita aisladas

#### 5.1.1. *Velocidad mínima de gas, a través del reactor, a partir de la cual no influyen las etapas de transferencia de materia entre la superficie de las partículas y la fase gaseosa*

En primer lugar se trató de eliminar, en los experimentos que se iban a desarrollar para estudiar la cinética del proceso, la posible influencia de la etapa de transferencia de materia ( $\text{CO}_2$ ) desde la superficie de las partículas al seno de la fase gaseosa sobre la velocidad global del proceso de descomposición.

Para ello se realizó una serie de experimentos en  $\bar{h}$  que se mantuvieron invariables las condiciones de operación excepto la velocidad del gas que se iba aumentando en cada uno de ellos [67-68]. Los experimentos se realizaron a la temperatura de  $950^\circ\text{C}$ , con las partículas de la fracción  $B$  ( $r_s = 700 \mu\text{m}$ ). Los resultados obtenidos se detallan en la tabla 7.20 (apartado 7.5) y se han representado en la figura 5.1.

Como puede apreciarse en dicha figura, las curvas representativas del grado de conversión del  $\text{CaCO}_3$  frente al tiempo coinciden prácticamente en el intervalo de  $v_G$  ensayado (0.0033-0.0163 m/s) Estos resultados indican que, para velocidades del gas muy pequeñas (del orden de 0.0033 m/s), la etapa de transferencia de materia entre la superficie de las partículas y la fase gaseosa ya es mucho más rápida que el resto de etapas del proceso, no influyendo por tanto sobre la velocidad global a la que éste se desarrolla, a las condiciones de temperatura ensayadas.

A la vista de estos resultados se decidió realizar la totalidad de los experimentos cuyos resultados se exponen en el apartado 5.1.2, a una  $v_G$  igual a 0.007 m/s, a todas las temperaturas programadas.

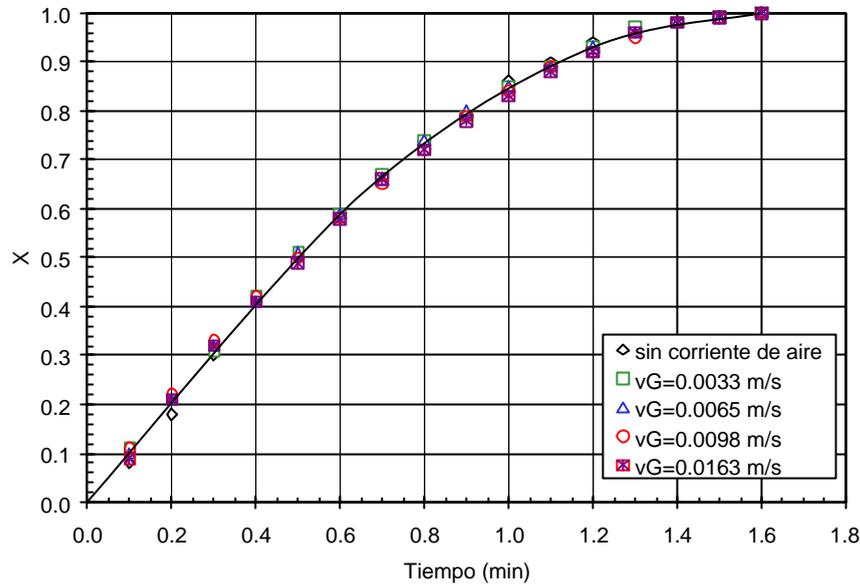


Figura 5.1 Influencia de la velocidad del gas sobre la velocidad global del proceso.

### 5.1.2. Resultados de los experimentos realizados en condiciones isotérmicas

En los dos subapartados siguientes se detallan los resultados obtenidos al estudiar la influencia, sobre la cinética del proceso, de la temperatura de reacción y del tamaño medio de partícula, en atmósfera de aire, y la influencia de la concentración de dióxido de carbono en el seno de la fase gaseosa en contacto con las partículas de  $\text{CaCO}_3$ . En todos los experimentos realizados la velocidad de la fase gaseosa, calculada a las condiciones de presión y temperatura de operación del reactor, fue del orden de 0.007 m/s, de acuerdo con lo concluido en el apartado anterior.

#### 5.1.2.1. Influencia de la temperatura de reacción y del tamaño medio de las partículas

En las tablas 7.21 a 7.28 (apartado 7.6) se detallan los resultados obtenidos en las series de experimentos realizadas, en condiciones isotérmicas, a las cinco temperaturas ensayadas (850, 875, 900, 925 y 950°C), con las siete fracciones granulométricas estudiadas. Estos resultados se han representado en las figuras 5.2 a 5.6, en la forma  $X$  (conversión fraccional) frente a  $t$  (tiempo de reacción), para cada temperatura y radio medio de partícula ensayados. En dichas figuras se ha restado del tiempo medido experimentalmente el correspondiente al periodo de inducción, que ha oscilado entre 0.20 minutos para la temperatura más alta y menor radio medio de partícula y 0.35 minutos

para la temperatura más baja y tamaño de partícula mayor, con el fin de que las curvas de  $X=f(t)$  pasasen por el origen de coordenadas.

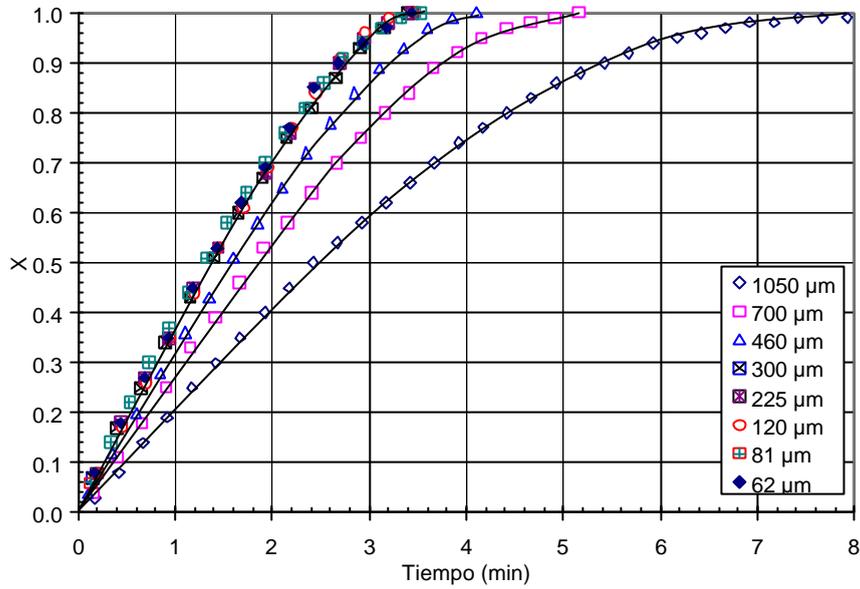


Figura 5.2 Variación del grado de conversión del carbonato cálcico con el tiempo a 850°C.

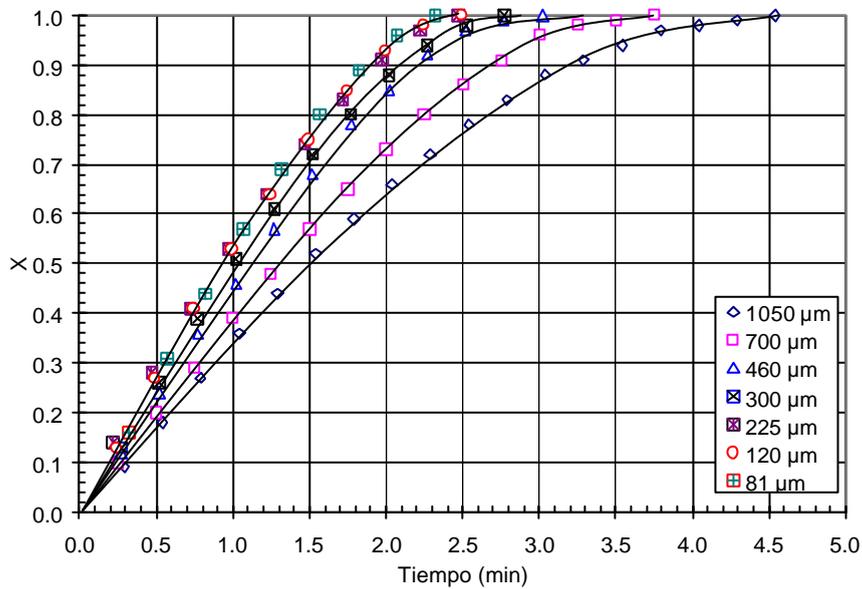


Figura 5.3 Variación del grado de conversión del carbonato cálcico con el tiempo a 875°C.

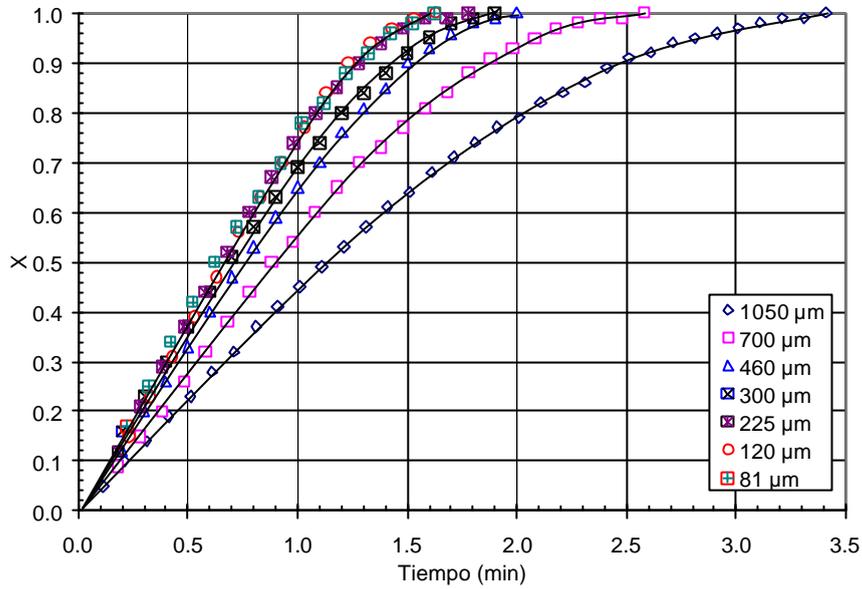


Figura 5.4 Variación del grado de conversión del carbonato cálcico con el tiempo a 900°C.

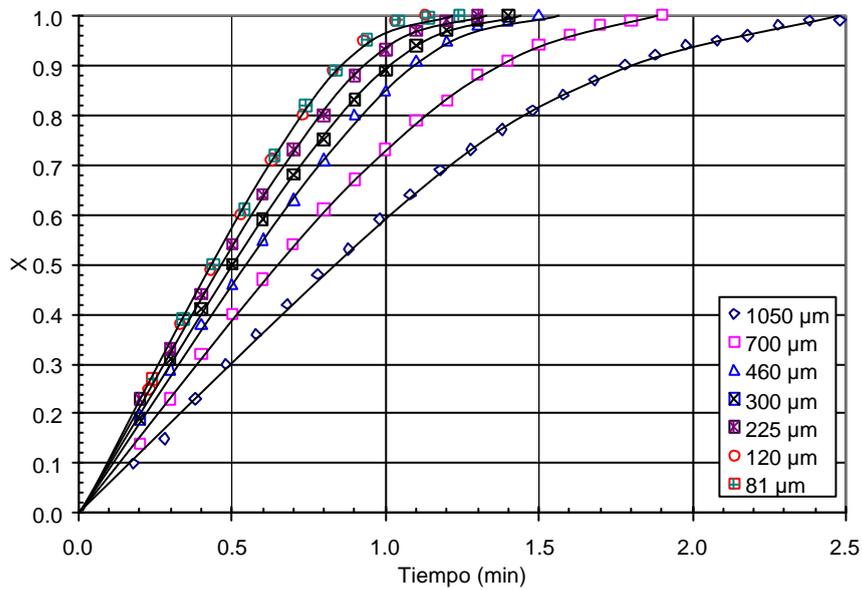


Figura 5.5 Variación del grado de conversión del carbonato cálcico con el tiempo a 925°C.

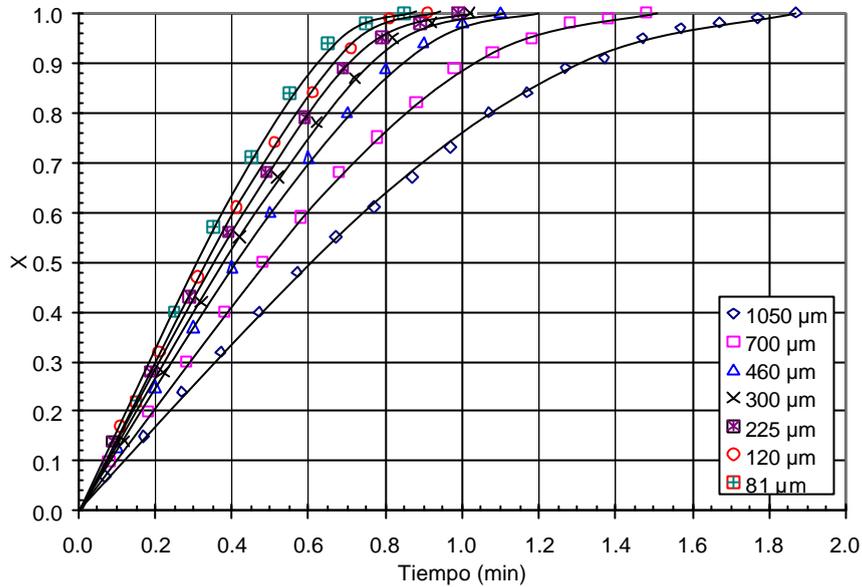


Figura 5.6 Variación del grado de conversión del carbonato cálcico con el tiempo a 950°C.

#### 5.1.2.2. Influencia de la concentración de dióxido de carbono en la fase gas

Para estudiar la influencia de la presencia de dióxido de carbono, en la fase gaseosa, sobre la velocidad de descomposición de las partículas de calcita, se realizaron varias series de experimentos, a la temperatura de 850°C, con la fracción granulométrica  $E$  de calcita, modificando el porcentaje de dicho componente en el gas que se introducía al reactor. Los resultados obtenidos se detallan en la tabla 7.29 (apartado 7.7). En la figura 5.7 se han representado los resultados en la forma  $X$  en función de  $t$ , para cada composición de la fase gas (expresada como porcentaje volumétrico de dióxido de carbono) estudiada.

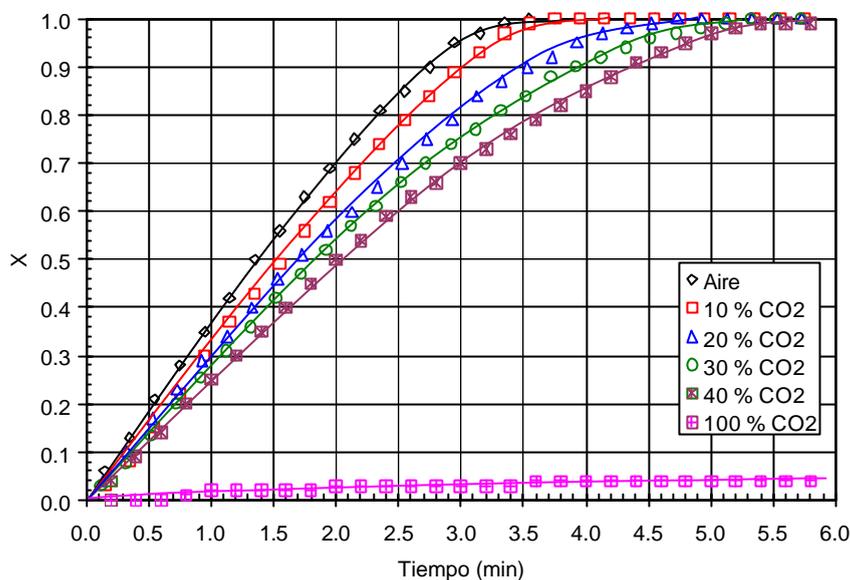


Figura 5.7 Influencia de la concentración de  $\text{CO}_2$  en la fase gaseosa.  $T = 850^\circ\text{C}$ .

### 5.1.3. Discusión de los resultados experimentales obtenidos

#### 5.1.3.1. Influencia de la temperatura y del tamaño medio de partícula sobre la velocidad de reacción: Modelo cinético que se propone

##### 5.1.3.1.1. Series de experimentos en los que el tamaño de partícula del carbonato cálcico estudiado no influye sobre la velocidad a la que se desarrolla el proceso.

En las figuras 5.2 a 5.5 se observa que los datos experimentales de  $X$  versus  $t$ , correspondientes a las fracciones de partículas cuyo radio medio es igual o inferior a  $300\ \mu\text{m}$  ( $850^\circ\text{C}$ ), a  $225\ \mu\text{m}$  ( $875$  y  $900^\circ\text{C}$ ) o a  $120\ \mu\text{m}$  ( $925^\circ\text{C}$ ), se acoplan a una curva de distribución única, para cada una de las temperaturas mencionadas, mientras que los correspondientes a tamaños mayores a los indicados se acoplan a diferentes curvas cuya pendiente, para cualquier valor de  $t$ , disminuye al aumentar el radio medio de partícula.

El único modelo cinético, de entre los propuestos en la bibliografía para reacciones gas-sólido, en el que la velocidad del proceso, expresada como variación del grado de conversión con el tiempo, en condiciones isotérmicas, (pendiente de las curvas de distribución representadas en las figuras 5.2 a 5.6), no depende del tamaño de partícula es el denominado “Modelo de Reacción Homogénea” [69] o de “Conversión Uniforme” [70] cuando se

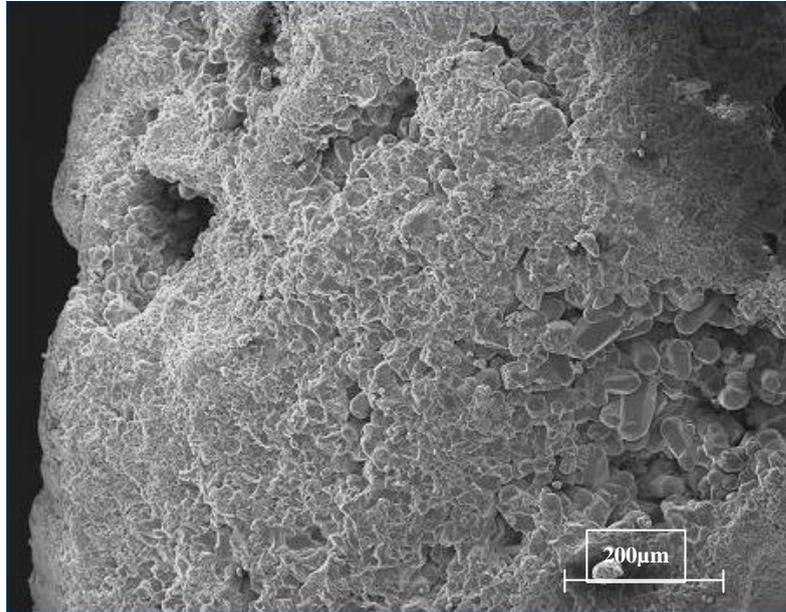
considera que la etapa limitante de la velocidad global del proceso es la de reacción química.

Teniendo en cuenta que las partículas de calcita son agregados cristalinos (figuras 4.1 y 4.2), solo en el caso de que se admitan las hipótesis de que las etapas de difusión intergranular (entre los microcristales que constituyen las partículas de calcita) y de difusión intragranular (a través de cada microcristal) del dióxido de carbono se desarrollan a velocidad mucho mayor que la etapa química de descomposición del carbonato cálcico, podría aceptarse que ésta es la etapa controlante de la velocidad global del proceso de descomposición. Para que dichas hipótesis sean viables es preciso que la estructura de las partículas de calcita (agregados cristalinos) y la del CaO que se forma, durante la descomposición, en cada microcristal que las constituye sean suficientemente porosas para que la difusión del dióxido de carbono, a través de la una y otra, sea mucho más rápida que la etapa de reacción química de descomposición.

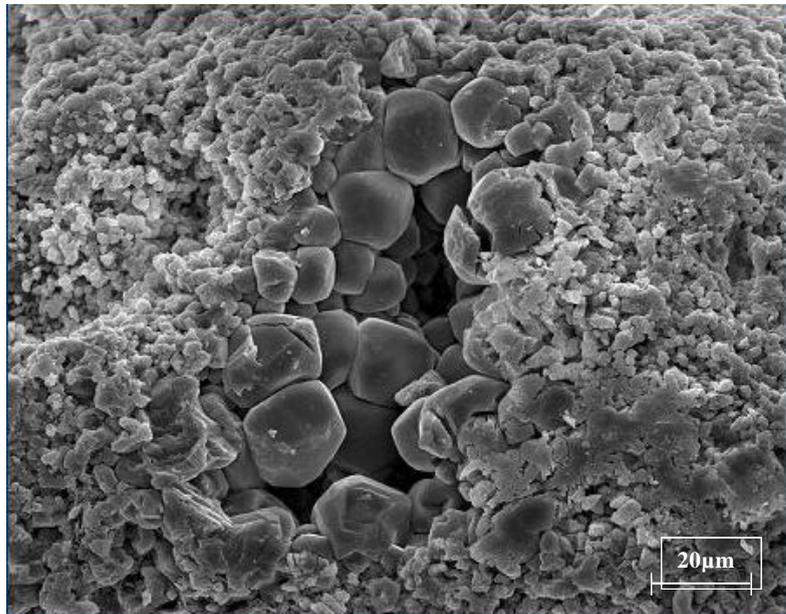
Además, para que el modelo cinético de “Reacción Homogénea o Uniforme” sea adecuado para representar los resultados obtenidos en las series de experimentos descritas en las que, a ciertas temperaturas y para ciertos valores del radio medio de las partículas de calcita, el grado de conversión no parece estar influenciado por el tamaño de dichas partículas, es necesario que la superficie específica de las partículas sea independiente de su tamaño, en el intervalo de valores que se está considerando (ver apartado 7.8.1).

En las figuras 5.8 y 5.9 se muestran las fotomicrografías, con diferentes aumentos (obtenidas con el MEB), de una de las partículas de calcita utilizadas. Como puede apreciarse visualmente dichas partículas estaban constituidas por microcristales de tamaño inferior a 20  $\mu\text{m}$ , arracimados formando una estructura aparentemente muy porosa.

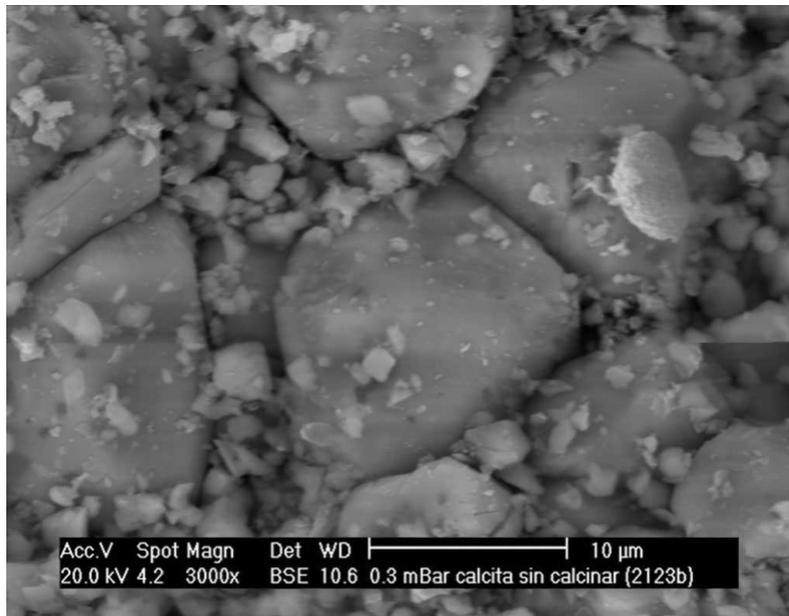
Por otra parte en las fotomicrografías representadas en las figuras 5.10 y 5.11, se muestra el aspecto de los microcristales que constituyen las partículas de la fracción granulométrica  $D$ , antes y después de someterlas a un tratamiento térmico a 900°C, durante 6 minutos. Puede apreciarse claramente que, tras el tratamiento térmico, los microcristales están cuarteados y llenos de fisuras, circunstancia que facilita la difusión del  $\text{CO}_2$ , procedente de la descomposición del  $\text{CaCO}_3$ , a través de la estructura porosa del CaO formado.



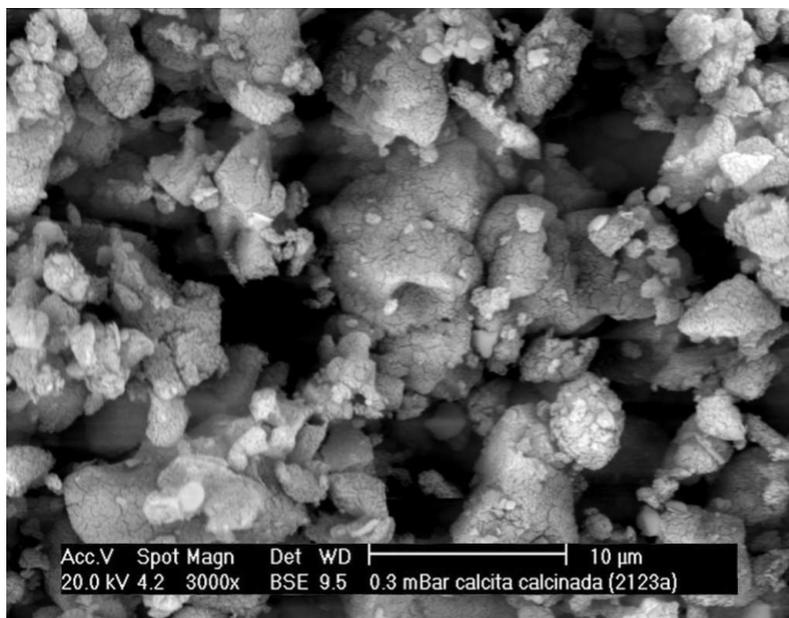
*Figura 5.8 Fotomicrografía de una de las partículas de calcita.*



*Figura 5.9 Fotomicrografía de una de las partículas de calcita.*



*Figura 5.10 Fotomicrografía del aspecto de los microcristales de una de las partículas de calcita antes de tratarla térmicamente.*



*Figura 5.11 Fotomicrografía del aspecto de los microcristales de una de las partículas de calcita, después de tratarla a 900°C, durante 6 min.*

Para confirmar esta apreciación se realizaron tres series de experimentos de descomposición, con la fracción granulométrica *D*, a las temperaturas de 850, 900 y 950°C respectivamente y distinto tiempo de reacción, determinando a continuación la superficie específica del sólido resultante. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 5.1. Como puede apreciarse, la superficie específica del conjunto de partículas tratado aumenta con el tiempo de reacción, como consecuencia del incremento del cuarteo y agrietamiento del material que se produce a medida que crece el grado de conversión. Esta circunstancia parece indicar que el cuarteo y la formación de fisuras se produce como consecuencia de la transformación del CaCO<sub>3</sub> original en CaO.

**Tabla 5.1** Variación de la superficie específica ( $m^2/g$ ) de la fracción granulométrica *D* de calcita con el tiempo de reacción, a tres temperaturas (850, 900 y 950°C).

Tiempo(min)	Superficie específica ( $m^2/g$ )		
	850°C	900°C	950°C
0.0	0.57	0.57	0.57
0.5	-	-	0.68
1.0	0.77	1.27	1.79
1.5	-	-	2.84
2.0	1.70	2.84	-
3.0	2.72	5.28	-
3.5	3.18	6.39	-

Por otra parte, en la tabla 5.2 se detallan los resultados obtenidos al medir la superficie específica inicial de las diferentes fracciones granulométricas estudiadas. Como puede apreciarse es prácticamente independiente del tamaño de las partículas, pudiendo asignársele un valor medio de 0.60  $m^2/g$ .

**Tabla 5.2** Superficie específica ( $S_{esp}$ ) de las fracciones granulométricas de calcita estudiadas.

Fracción Granulométrica	A	B	C	D	E	F	G	H
$r_s$ ( $\mu m$ )	1050	700	460	300	225	120	81	62
$S_{esp}$ ( $m^2/g$ )	0.61	0.59	0.55	0.57	0.60	0.64	0.61	0.57

A la vista de los resultados obtenidos al determinar las características mencionadas de las partículas estudiadas, y en los ensayos cuyos resultados se detallan en la tabla 5.1, se pensó en la viabilidad de aplicar el modelo de conversión uniforme para correlacionar los resultados experimentales, admitiendo que la etapa química de descomposición del  $\text{CaCO}_3$  era la controlante del proceso, partiendo del supuesto de que éste se desarrolla del modo siguiente:

- a) La reacción química de descomposición del carbonato cálcico se desarrolla según el esquema:



donde  $B = \text{CaCO}_3$ ;  $P = \text{CaO}$  y  $Q = \text{CO}_2$ .

- b) Cada microcristal de  $\text{CaCO}_3$  se descompone progresivamente de fuera a dentro, cuarteándose y agrietándose, de modo que se transforma en un sólido muy poroso, que no ofrece prácticamente resistencia al desplazamiento, a su través, del  $\text{CO}_2$  producto de la descomposición del carbonato cálcico (difusión intragranular despreciable), de modo que puede aceptarse que la reacción de descomposición se desarrolla, a la vez, en prácticamente toda la masa del microcristal.
- c) El  $\text{CO}_2$  se difunde, desde la superficie de cada microcristal, a través de la estructura porosa del agregado cristalino (partícula), no encontrando resistencia apreciable a su desplazamiento (difusión intergranular despreciable).

Para deducir una ecuación diferencial que relacionara el grado de conversión de la calcita ( $X$ ) con el tiempo de reacción ( $t$ ), acorde con el modelo cinético elegido se operó del modo que se detalla en el apartado 7.8.1 y que se resume a continuación: se aplicó el balance de materia a una partícula de  $\text{CaCO}_3$ , reactante que se tomó como componente de referencia, considerándola como un sistema de reacción intermitente, ensayando distintos valores del orden parcial de reacción para la reacción directa de la etapa de reacción química. La reacción inversa se consideró, de entrada, como de primer orden respecto al dióxido de carbono, de acuerdo con lo sugerido en la bibliografía [52], aún cuando se pensaba operar, en las series de experimentos correspondientes a este subapartado, haciendo pasar una corriente de aire, prácticamente exenta de  $\text{CO}_2$ , a través del reactor. No obstante, en el apartado 5.1.3.3 se confirma el orden supuesto para la reacción inversa.

Los mejores resultados se obtuvieron al utilizar para la etapa química de descomposición la ecuación de velocidad siguiente:

$$r = k \cdot c_B^{1/3} - k' \cdot c_{Qi} = k \cdot c_B^{0/3} \cdot (1-X)^{1/3} - k' \cdot c_{Qi}^S \quad (5.1)$$

donde:

$r$  = velocidad de reacción (kmol/(min·m<sup>2</sup>)).

$k$  = constante de velocidad de la reacción directa (kmol<sup>2/3</sup>/(m·min)).

$k'$  = constante de velocidad de la reacción inversa (m/min).

$c_B^0$  = concentración molar inicial de CaCO<sub>3</sub> en la partícula (kmol/m<sup>3</sup>).

$c_B$  = concentración molar de CaCO<sub>3</sub> en la partícula (kmol/m<sup>3</sup>).

$c_{Qi}^S$  = concentración molar de CO<sub>2</sub> en la interfaz de reacción (kmol/m<sup>3</sup>).

$X$  = grado de conversión fraccional del CaCO<sub>3</sub> (kmol de CaCO<sub>3</sub> descompuestos/kmol de CaCO<sub>3</sub> inicialmente presentes), equivalente al definido en el apartado 4.3.4.1.

Admitiendo las hipótesis antes mencionadas, suponiendo que, en cada partícula, el área de la interfaz de reacción ( $S_i$ ) coincidía con el producto  $V_{pB}^0 \cdot S_e$ , siendo  $V_{pB}^0$  el volumen inicial de una partícula (se suponía invariable a lo largo del proceso) y  $S_e$  la superficie específica inicial de la correspondiente fracción granulométrica de partículas (expresada en m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>), y que la resistencia correspondiente a la etapa de transferencia de CO<sub>2</sub> desde la superficie de las partículas a la fase gaseosa es despreciable, se obtuvo la expresión (apartado 7.8.1):

$$\frac{dX}{dt} = \left( \frac{S_e}{c_B^0} \right) \left[ k \cdot c_B^{0/3} \cdot (1-X)^{1/3} - k' \cdot c_Q^G \right] \quad (5.2)$$

En todos los experimentos a que se hace referencia en este subapartado 5.1.3.1 la concentración molar de CO<sub>2</sub> en la fase gaseosa ( $c_Q^G$ ) fue despreciable, debido a que la descomposición se desarrolló en el seno de una corriente de aire, prácticamente exento de dióxido de carbono. Si en la ecuación (5.2) se hace  $c_Q^G = 0$  y se integra entre límites indefinidos resulta la expresión:

$$1 - (1-X)^{2/3} = \frac{2}{3} \cdot S_e \cdot k \cdot c_B^{0/3} \cdot t \quad (5.3)$$

Con la ecuación (5.3), se ajustaron muy bien los resultados obtenidos en las series de experimentos correspondientes a los tamaños de partícula y temperaturas a que se hace referencia en el primer párrafo de este

subapartado 5.1.3.1 y al radio medio de 81  $\mu\text{m}$  a la temperatura de 950°C, como puede apreciarse en la figura 5.12, donde se ha representado el primer miembro de dicha ecuación, que se ha denominado  $F(X)$ , frente al tiempo de reacción.

A la vista de este resultado se concluye que la ecuación (5.1) parece ser suficientemente representativa de la velocidad a la que se desarrolla la etapa química de descomposición del carbonato cálcico en partículas de calcita de características análogas a las estudiadas en este trabajo, y por tanto al caso de que sean de radio medio inferior a 100  $\mu\text{m}$ , que era el objetivo principal de la primera parte de esta investigación.

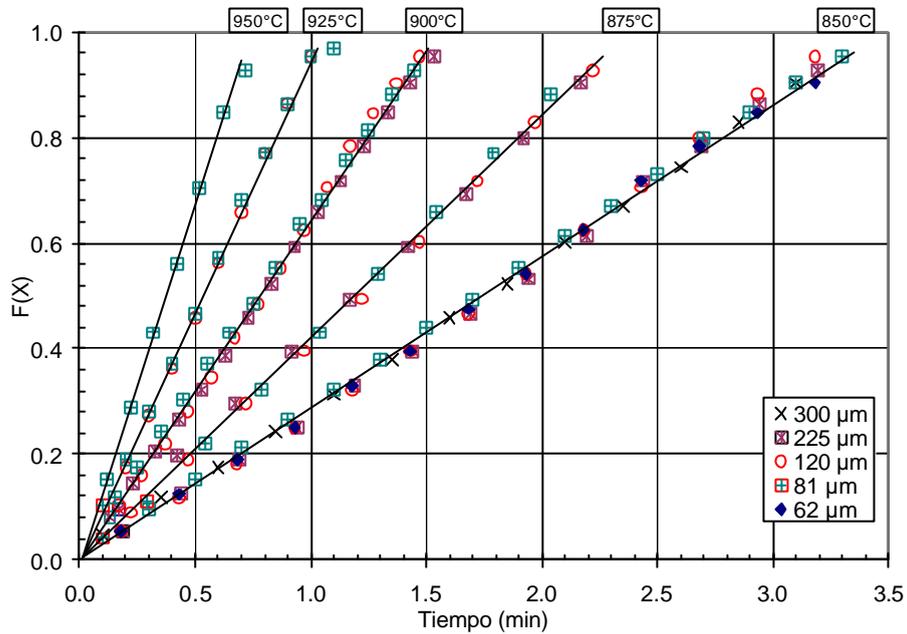


Figura 5.12 Correlación de los resultados experimentales mediante la ecuación (5.3).

El valor del producto  $(k \cdot S_e)$  de la ecuación (5.3), a cada temperatura, se calculó a partir de la pendiente de la recta correspondiente de la figura 5.12. En la tabla 5.3 de la página 78 se muestran los valores de  $(k \cdot S_e)$  obtenidos, junto con los correspondientes de la constante de velocidad de reacción  $(k)$  que se calcularon a partir de los respectivos de  $(k \cdot S_e)$  considerando, para todas las fracciones estudiadas, un valor medio de  $S_e = 1.362 \cdot 10^6 \text{ m}^2/\text{m}^3$ , equivalente a 060  $\text{m}^2/\text{g}$  de partícula de calcita, y un valor medio para la densidad molar de las partículas  $(c_B^0)$  igual a 22.7  $\text{kmol}/\text{m}^3$  que se determinó experimentalmente.

*5.1.3.1.2. Series de experimentos en los que el tamaño de partícula influye sobre la velocidad a la que se desarrolla el proceso.*

La ecuación (5.3) no era suficientemente representativa del sistema de reacción estudiado, puesto que solo se adaptaba bien a los resultados obtenidos en las series de experimentos en las que la velocidad del proceso, expresada como moles de carbonato cálcico descompuestos por mol de carbonato cálcico inicialmente presente y por unidad de tiempo (pendiente de las curvas de distribución obtenidas:  $dX/dt$ ), no variaba al modificar el radio medio de las partículas de calcita.

Para tratar de obtener una expresión de  $X=f(t)$  aplicable a todas las series de experimentos realizadas, se pensó en aplicar un modelo cinético en el que se considerara que la velocidad a la que se difunde el dióxido de carbono resultante de la descomposición del carbonato cálcico, desde el interior de cada partícula de calcita hacia la superficie de la misma, a través de la estructura porosa constituida por los microcristales de carbonato cálcico (difusión intergranular), fuera de un orden de magnitud suficientemente grande respecto a la velocidad a la que se desarrolla la etapa química de descomposición, en el caso de las partículas de mayor tamaño estudiadas, como para que ambas influyeran sobre la velocidad global del proceso, llegando a ser despreciable para el intervalo de tamaños de partícula más pequeños, a los que se refiere el apartado anterior.

La posibilidad de que un modelo de este tipo pudiera ser aplicable a todas las condiciones de operación estudiadas parecía estar reforzada por el hecho de que, al aumentar la temperatura, la influencia del radio medio sobre la pendiente de las curvas de  $X=f(t)$  se hace más importante, de modo que a 950°C afecta a todos los tamaños de partícula ensayados. En efecto, debido a que la energía aparente de activación de las etapas químicas, en general, es bastante más elevada que la de las etapas de difusión, es muy posible que, al aumentar la temperatura, la velocidad a la que se desarrolla la reacción química de descomposición, en cada microcristal de carbonato cálcico, se incremente muchísimo más rápidamente que la velocidad a la que se efectúa la etapa de difusión del dióxido de carbono, a través de los microcristales que constituyen la estructura porosa de cada partícula de calcita (difusión intergranular), dejando de ser la etapa controlante del proceso. Esto explicaría que, a la temperatura más baja ensayada (850°C), la velocidad global del proceso esté limitada por la velocidad a la que se desarrolla la etapa química de descomposición y que, en cambio, a la temperatura más elevada (950°C), la velocidad global esté afectada, además, por el radio medio de las partículas, debido a la influencia creciente de la etapa de difusión intergranular.

De acuerdo con este planteamiento se ensayó, en primer lugar, la posibilidad de que se aplicara el “Modelo de Núcleo Sin Reaccionar” (MSN) [69, 70], basándose en la ecuación (5.1) deducida para la etapa de reacción química de descomposición, pero los resultados no fueron satisfactorios.

Al probar nuevas posibilidades, solo se obtuvieron resultados coherentes al ensayar el citado Modelo de Conversión Uniforme, basado en las hipótesis de que el carbonato cálcico se descompone simultáneamente en todos los microcristales que constituyen cada partícula de calcita y de que la etapa de difusión del  $\text{CO}_2$  entre los microcristales (intergranular) que se están descomponiendo, se desarrolla como consecuencia de un gradiente de concentraciones, entre el centro de la partícula y los límites de la misma, que se mantiene constante a lo largo del proceso. Esta última suposición permitía obtener una expresión de  $X=f(t)$  muy sencilla (ver ecuaciones 5.4 y 5.5).

Se desechó ensayar un modelo más complejo, dado que la expresión de  $X=f(t)$  que se obtenía en este caso, además de sencilla, se adaptaba suficientemente bien a los resultados experimentales, como se verá a continuación.

El citado gradiente de concentraciones molares se consideró igual a la diferencia entre la concentración correspondiente a la presión de descomposición del carbonato cálcico, a la temperatura del sistema, y la concentración correspondiente a la presión parcial de dióxido de carbono en la fase gaseosa, en contacto con cada partícula. De acuerdo con estas hipótesis, se obtuvo la siguiente ecuación diferencial que relaciona el grado de conversión de carbonato cálcico y el tiempo de reacción (ver apartado 7.8.1):

$$\frac{dX}{dt} = \left( \frac{1}{c_B^0} \right) \left[ \frac{K_C \cdot c_B^{0/3} \cdot (1-X)^{1/3} - c_Q^G}{\frac{K_C}{k \cdot S_e} + \frac{r_s^2}{3 \cdot D_e}} \right] \quad (5.4)$$

que integrándola, a temperatura constante, entre límites indefinidos, considerando que  $c_Q^G$  es despreciable, circunstancia que puede admitirse para todos los experimentos correspondientes a este subapartado, tal como se ha indicado anteriormente, resulta:

$$1-(1-X)^{2/3} = \frac{2}{3} \cdot \left[ \frac{K_C \cdot c_B^{0-2/3} \cdot t}{\frac{K_C}{k \cdot S_e} + \frac{r_s^2}{3 \cdot D_e}} \right] \quad (5.5)$$

en la que  $K_C$  es  $k/k'$ ,  $r_s$  es el radio medio de la fracción de partículas considerada que se supone se mantiene constante a lo largo del proceso,  $D_e$  es la difusividad efectiva intergranular del  $\text{CO}_2$  y  $t$  el tiempo de reacción.

De acuerdo con esta expresión, al representar los datos experimentales en la forma  $F(X) = 1 - (1-X)^{2/3}$  frente a  $t$  en coordenadas rectangulares, debían resultar líneas rectas, de pendiente igual a:

$$\frac{2}{3} \cdot \left[ \frac{K_C \cdot c_B^{0-2/3}}{\frac{K_C}{k \cdot S_e} + \frac{r_s^2}{3 \cdot D_e}} \right]$$

En las figuras 5.13 a 5.17 se ha efectuado dicha representación para las cinco temperaturas estudiadas. Como puede apreciarse, la correlación (5.5) se adapta bien a los resultados experimentales para los tamaños de partícula más pequeños (inferiores a  $460 \mu\text{m}$ ) y presenta una ligera desviación para valores de  $F(X) = 1 - (1-X)^{2/3}$  superiores a 0.85, que corresponden a valores de  $X$  mayores que 0.95, para los tamaños de partícula superiores a  $460 \mu\text{m}$  estudiados.

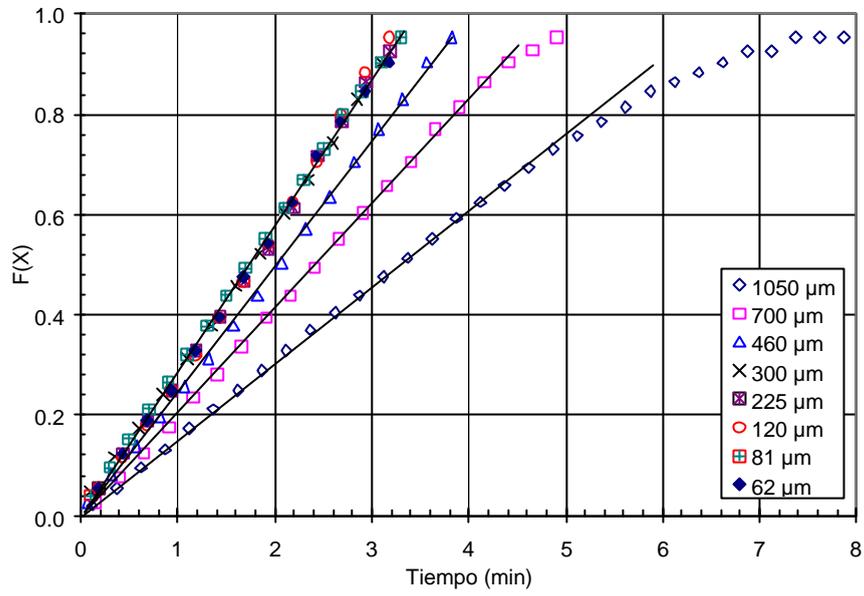


Figura 5.13 Variación de  $F(X)$  con el tiempo de reacción a 850°C.

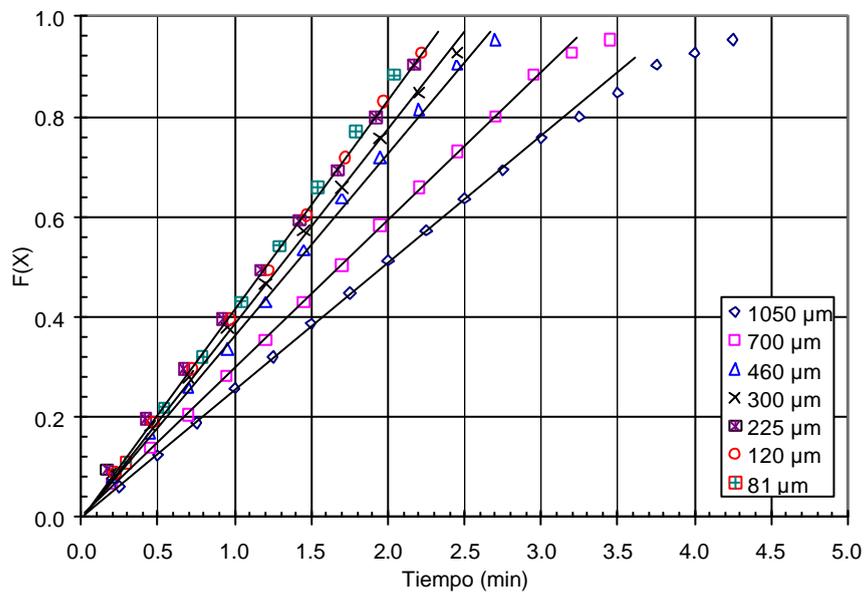


Figura 5.14 Variación de  $F(X)$  con el tiempo de reacción a 875°C.

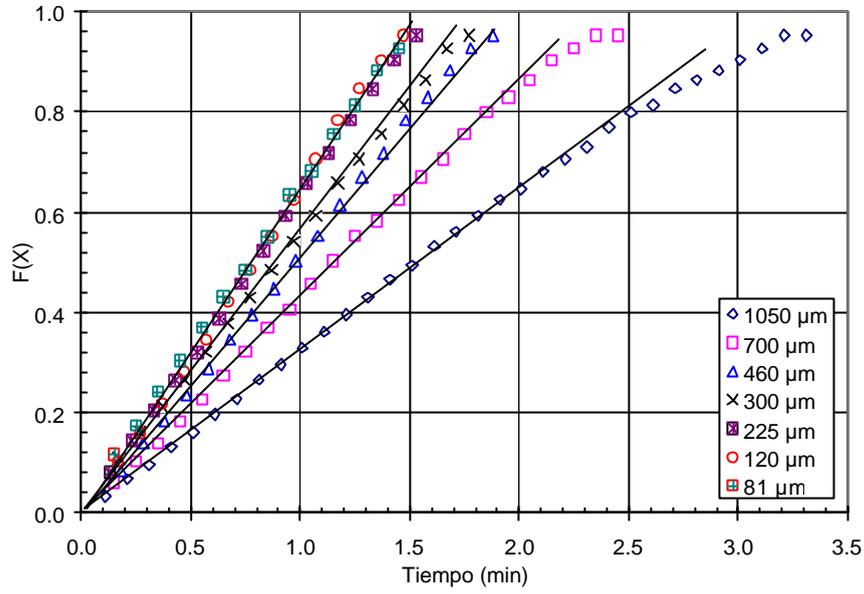


Figura 5.15 Variación de  $F(X)$  con el tiempo de reacción a 900°C.

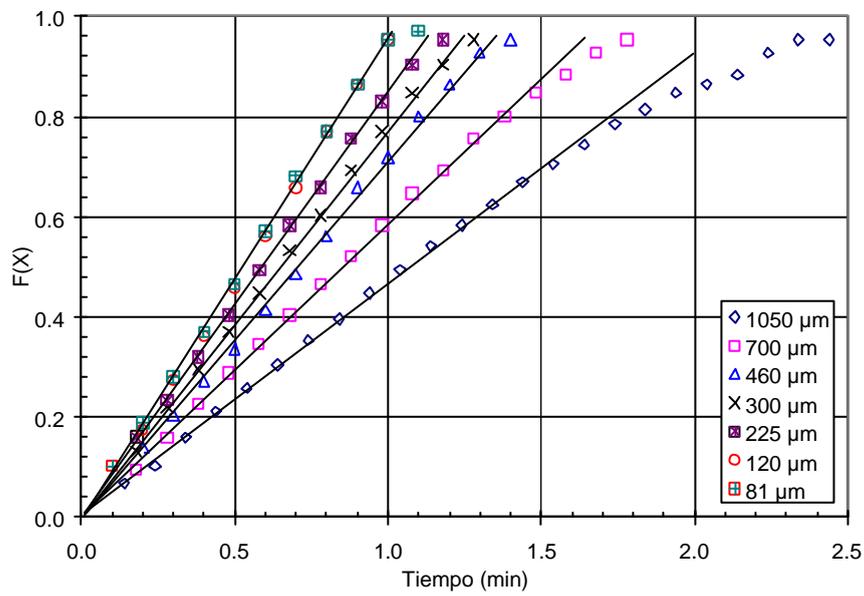


Figura 5.16 Variación de  $F(X)$  con el tiempo de reacción a 925°C.

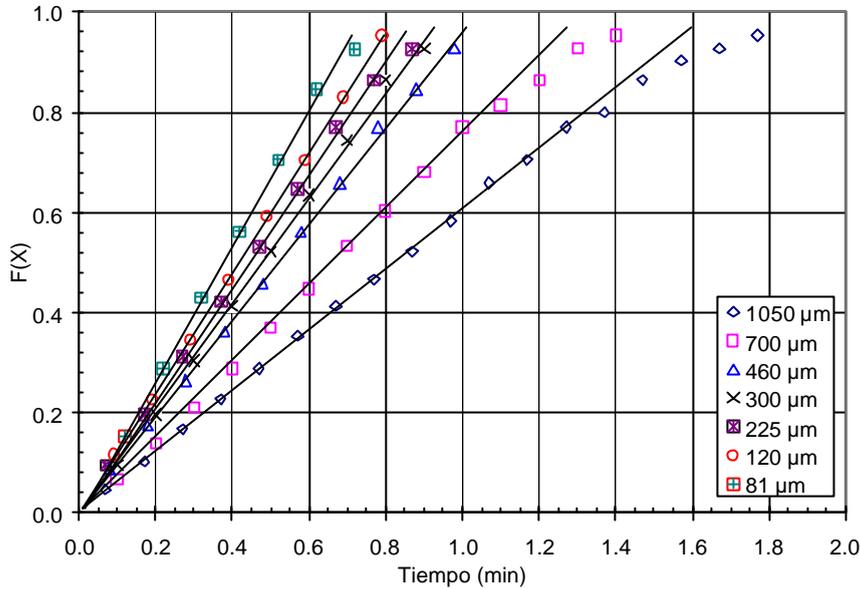


Figura 5.17 Variación de  $F(X)$  con el tiempo de reacción a  $950^{\circ}\text{C}$ .

Los valores de  $D_e$ , a cada una de las cinco temperaturas de reacción ensayadas, se determinaron ajustando los valores experimentales obtenidos mediante la ecuación (5.4), en la que se hacía  $c_Q^G=0$ , se sustituían los correspondientes valores del producto ( $k \cdot S_e$ ) que se tomaban de la tabla 5.3 y los respectivos valores de  $K_C$  ( $\text{kmol}/\text{m}^3$ ) que se calcularon mediante la expresión [71]:

$$K_C = \frac{P_Q^0}{R \cdot T} = \frac{(1.3158 \cdot 10^{-3}) \cdot (10^{(10.4022 - 8792.3/T)})}{R \cdot T} \quad (5.6)$$

en la que  $P_Q^0$  es la presión de descomposición (en atm) del carbonato cálcico a la temperatura  $T$  (expresada en K) y  $R=0.082 \text{ atm} \cdot \text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .

Para efectuar el ajuste se integraba la ecuación (5.4) por el método de Runge Kutta de cuarto orden, partiendo de las condiciones de contorno  $X=0$ ;  $t=0$  y se iban dando valores al parámetro  $D_e$  hasta obtener la curva que mejor se adaptaba a los resultados experimentales. Los valores obtenidos se contrastaron con los calculados a partir de las pendientes de las rectas de las figuras 5.13 a 5.17, obtenidas al representar los resultados experimentales en la forma  $F(X)=1-(1-X)^{2/3}$  frente a  $t$  de acuerdo con la ecuación (5.5).

Los valores de  $D_e$  seleccionados, para cada temperatura, se muestran en la tabla 5.3.

Tabla 5.3 Valores de  $k$  y  $D_e$  de las ecuaciones (5.4) y (5.5).

$T$ (K)	$k \cdot S_e$ ( $\text{kmol}^{2/3}/(\text{m}^2 \cdot \text{min})$ )	$D_e \cdot 10^4$ ( $\text{m}^2/\text{min}$ )	$k \cdot 10^6$ ( $\text{kmol}^{2/3}/(\text{m} \cdot \text{min})$ )
1123	3.47	3.00	2.55
1148	5.31	3.05	3.90
1173	7.63	3.10	5.60
1198	11.31	3.17	8.30
1223	16.21	3.23	11.90

Al representar, en coordenadas semi-logarítmicas, la variación de los valores de  $k$  y  $D_e$  que se detallan en la tabla 5.3 frente a la inversa de la temperatura, expresada en grados Kelvin (figuras 5.18 y 5.19), resultaron líneas rectas, a partir de las que se obtuvieron las ecuaciones (5.7) y (5.8):

$$k = 367.56 \cdot \exp\left(-\frac{175384}{R \cdot T}\right) \quad (5.7)$$

$$D_e = 0.0007436 \cdot \exp\left(-\frac{8497}{R \cdot T}\right) \quad (5.8)$$

donde  $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

El valor de la energía aparente de activación obtenido: 175.38 kJ/mol, correspondiente a la reacción química directa de descomposición, es del mismo orden que los propuestos en algunos de los trabajos resumidos en el apartado 2.6.1 [34, 42, 45, 47].

Sustituyendo las ecuaciones (5.6), (5.7) y (5.8) en la ecuación (5.5) o en la (5.4) e integrando por Runge Kutta de cuarto orden es posible reproducir, con suficiente exactitud, los resultados experimentales obtenidos al estudiar la descomposición de las partículas de calcita utilizadas en este trabajo, en condiciones isotérmicas, dentro del intervalo de condiciones de operación ensayadas (apartado 5.1.3.2), como se verá a continuación.

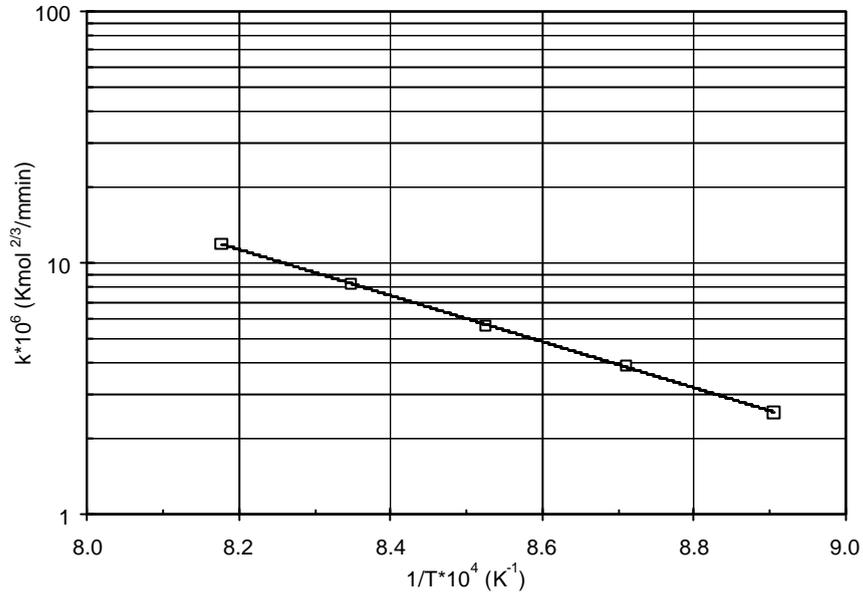


Figura 5.18 Variación de  $k$  con la inversa de la temperatura de reacción.

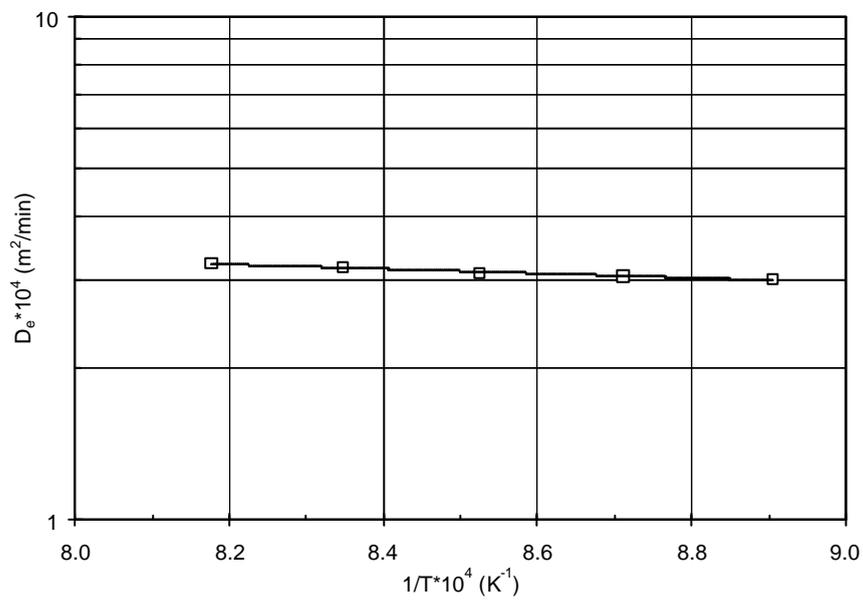


Figura 5.19 Variación de  $D_e$  con la inversa de la temperatura de reacción.

5.1.3.2. Comparación de los resultados experimentales y los calculados

Sustituyendo las ecuaciones (5.6), (5.7) y (5.8) en la ecuación (5.5) se ha tratado de reproducir los resultados obtenidos en los experimentos realizados en condiciones isotérmicas. Los valores calculados con la ecuación (5.5), a las diferentes condiciones de operación ensayadas y con las distintas fracciones granulométricas estudiadas, se han representado en las figuras 5.20 a 5.24, en la forma  $X=f(t)$  (línea continua), junto con los resultados experimentales.

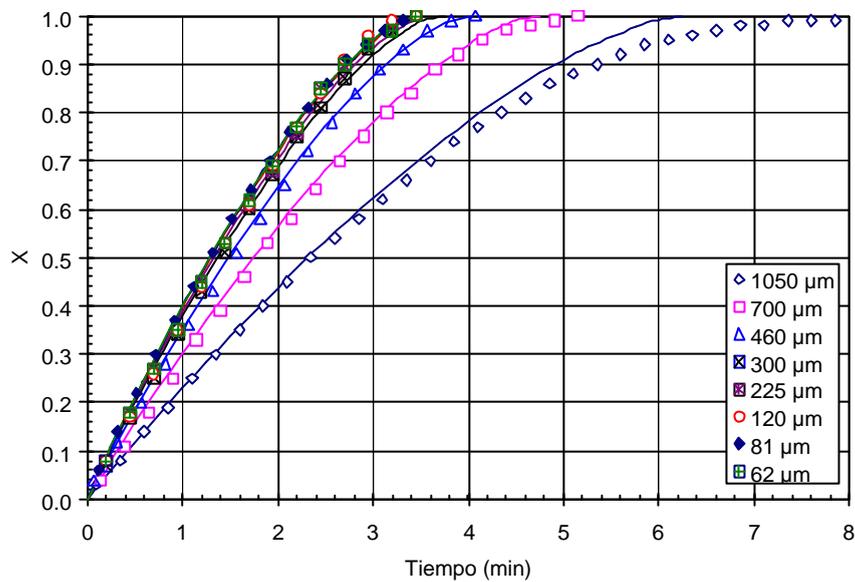


Figura 5.20 Comparación de los resultados experimentales con los calculados mediante la ecuación (5.5).  $T=850^{\circ}\text{C}$ .

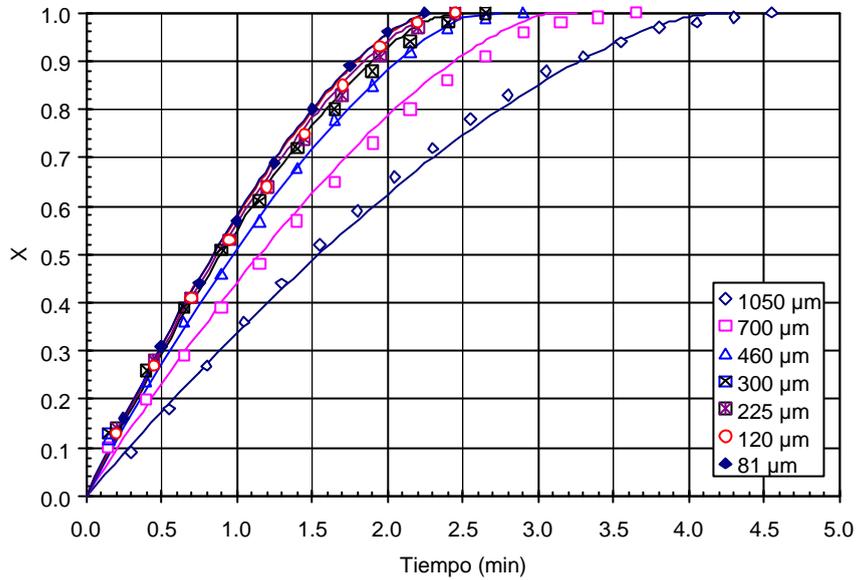


Figura 5.21 Comparación de los resultados experimentales con los calculados mediante la ecuación (5.5).  $T=875^{\circ}\text{C}$ .

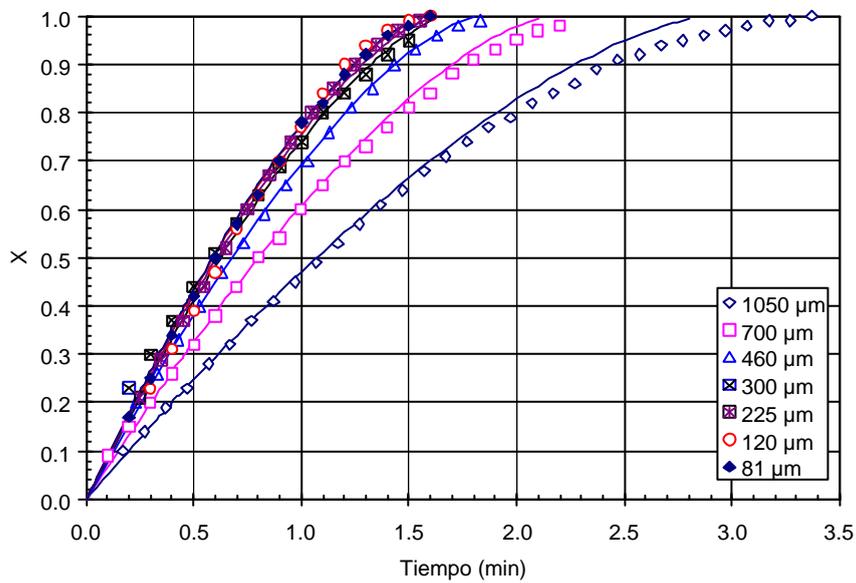


Figura 5.22 Comparación de los resultados experimentales con los calculados mediante la ecuación (5.5).  $T=900^{\circ}\text{C}$ .

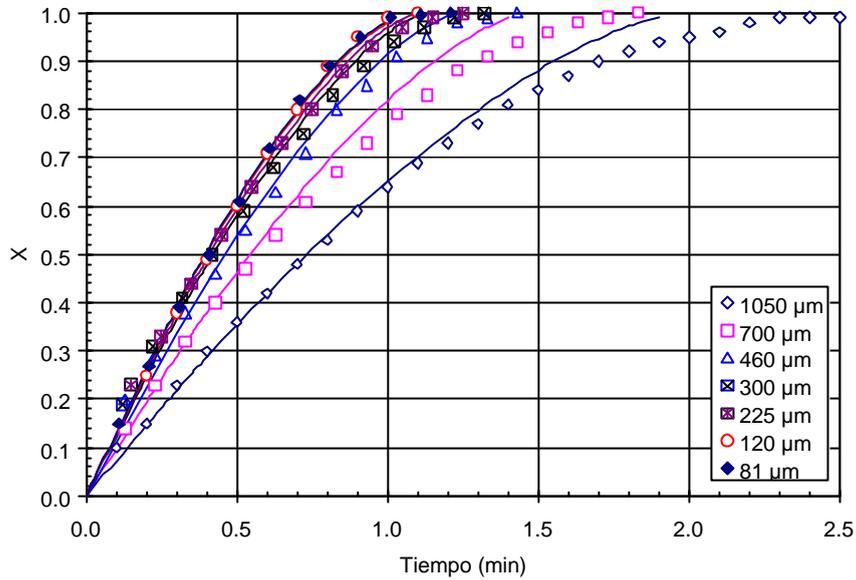


Figura 5.23 Comparación de los resultados experimentales con los calculados mediante la ecuación (5.5).  $T=925^{\circ}\text{C}$ .

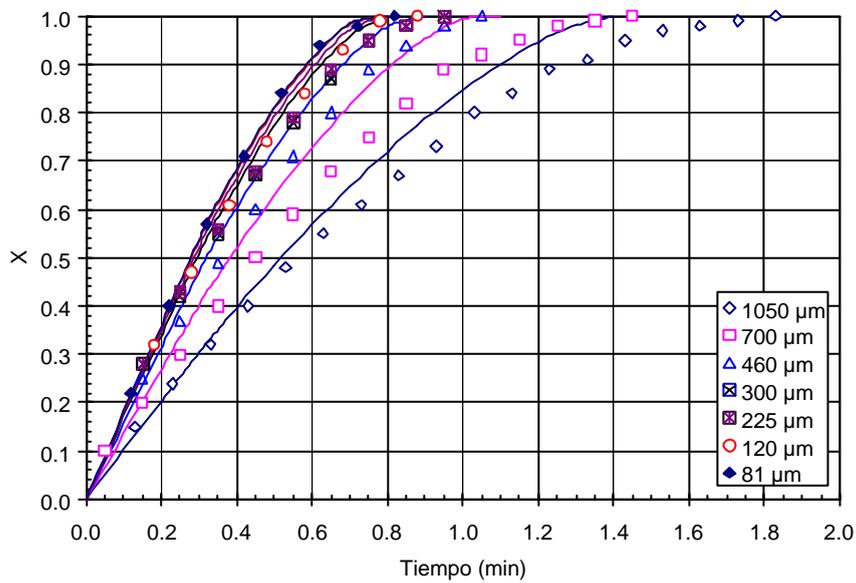


Figura 5.24 Comparación de los resultados experimentales con los calculados mediante la ecuación (5.5).  $T=950^{\circ}\text{C}$ .

Como puede apreciarse, los valores de  $X$  calculados se adaptan muy bien a los experimentales, para todas las fracciones granulométricas estudiadas, en el intervalo de temperaturas 850–900°C, y para las fracciones de diámetro medio inferior a 460  $\mu\text{m}$  a las temperaturas de 925 y 950°C, observándose cierta desviación, a estas dos últimas temperaturas, para los dos tamaños superiores ensayados.

Puede pues concluirse que la ecuación (5.5) o su forma diferencial (5.4) (haciendo  $c_O^G=0$ ), permiten predecir adecuadamente los resultados de la descomposición térmica de partículas de calcita de características análogas a las aquí estudiadas, dentro del intervalo de condiciones de operación ensayado, salvo en las excepciones mencionadas.

### 5.1.3.3. *Influencia de la concentración de $\text{CO}_2$ en la fase gaseosa sobre la velocidad de descomposición de la calcita*

En la figura 5.7 puede apreciarse, de forma cualitativa, que al aumentar el contenido de  $\text{CO}_2$  en la fase gaseosa, se desplazan las curvas de  $X=f(t)$  hacia el eje de abscisas, es decir disminuye la velocidad a la que se desarrolla el proceso de descomposición, como era de esperar por ser reversible la reacción de descomposición del carbonato cálcico.

Para confirmar el orden de la reacción inversa propuesto, en principio, en la ecuación de velocidad de la etapa química de descomposición (5.1), se trató de comprobar si la ecuación (5.4) se ajustaba a los resultados experimentales expuestos en el subapartado 5.1.2.2, utilizando para ello los valores de los parámetros de velocidad y de las características físicas de la fracción granulométrica de partículas empleada que se citan en el subapartado 5.1.3.1.

Teniendo en cuenta que los experimentos correspondientes a este apartado se realizaron a 850°C, utilizando la fracción granulométrica de calcita designada por la letra  $E$ , para realizar la integración se sustituyeron en la ecuación (5.4) los siguientes valores:

$$c_B^0 = 22.7 \text{ kmol/m}^3; K_C = 0.00534 \text{ kmol/m}^3; S_e = 1.362 \cdot 10^6 \text{ m}^2/\text{m}^3$$

$$k = 2.55 \cdot 10^{-6} \text{ kmol}^{2/3}/(\text{m} \cdot \text{min}); D_e = 3.0 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{min}; r_s = 2.25 \cdot 10^{-4} \text{ m}$$

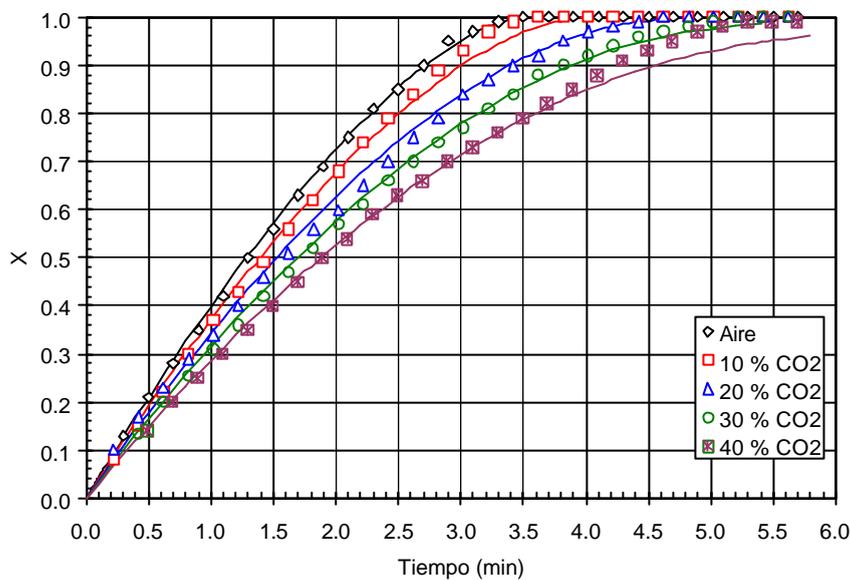
a  $c_O^G$  se le asignó, en cada caso, el valor correspondiente a la fracción volumétrica de  $\text{CO}_2$  empleada.

Después de sustituir los valores de los distintos parámetros y propiedades en la ecuación (5.4), ésta se integró por un método numérico para los valores de  $c_O^G$  que se detallan en la tabla 5.4. En la figura 5.25 se han representado los valores de  $X$  calculados junto con los experimentales. Como puede apreciarse

la concordancia es muy buena lo que confirma que la reacción inversa de la ecuación (5.1) es de primer orden respecto al dióxido de carbono.

**Tabla 5.4** Valores de  $c_Q^G$  correspondientes a los porcentajes de  $CO_2$  en la fase gas empleados, a las condiciones de presión y temperatura de operación.

Volumen de $CO_2$ en la fase gas (%)	0	10	20	30	40
$c_Q^G \cdot 10^3$ (kmol/m <sup>3</sup> )	0	1.06	2.12	3.18	4.24



**Figura 5.25** Comparación de los resultados experimentales, obtenidos a 850°C para diferentes concentraciones de  $CO_2$  en la fase gas, con los calculados mediante la ecuación (5.4).

De cuanto antecede se deduce que el modelo cinético propuesto, con las hipótesis asumidas, se ajusta bien a los resultados experimentales obtenidos, por lo que la ecuación de velocidad (5.1), puede considerarse idónea para representar la cinética de la etapa química de descomposición de las partículas de calcita estudiadas en este trabajo, que son análogas a las que se emplean industrialmente para preparar la mezcla de materias primas con la que se conforma el soporte de las piezas en la fabricación de revestimiento cerámico vidriado (azulejos).

El resultado obtenido difiere de los propuestos en la bibliografía para la cinética de la reacción de descomposición térmica de partículas de carbonato cálcico. Los resultados que más se le aproximan son los de los autores que proponen una cinética de orden parcial  $\frac{1}{2}$  para la reacción directa [28, 36, 39,

42, 43, 45]. En nuestro caso, la ecuación basada en esta última hipótesis se ajustaba bastante bien, para valores del grado de conversión bajos, a los resultados experimentales, aunque peor que la de orden 1/3 seleccionada (ecuación 5.1).

## 5.2. Estudio cinético de la reacción de descomposición del $\text{CaCO}_3$ contenido en las probetas conformadas con las mezclas preparadas

### 5.2.1. Experimentos previos

#### 5.2.1.1. Determinación de las curvas de $X_L = f(t)$

Durante el tratamiento térmico de los soportes de los azulejos se produce, además de la descomposición del carbonato cálcico, otra serie de reacciones de descomposición que llevan asociadas pérdidas de masa. Entre ellas cabe destacar la deshidroxilación de los minerales arcillosos a partir de los que se conforma el soporte y la combustión de la materia orgánica que suelen contener. Por ello, las pérdidas de masa determinadas mediante el procedimiento experimental descrito en el apartado 4.3.3.2 son debidas a la suma de todas ellas.

En efecto, los resultados del análisis térmico simultáneo (apartado 7.2.4) de la arcilla y de la arena feldespática utilizadas en este trabajo, indican que el intervalo de temperatura en el que se produce la deshidroxilación de dichos materiales se inicia alrededor de los  $370^\circ\text{C}$ , prolongándose la pérdida de masa hasta temperaturas superiores a los  $800^\circ\text{C}$ . En consecuencia, la reacción de descomposición de la calcita, que se inicia hacia los  $600^\circ\text{C}$  (apartado 7.1.4), se solapa parcialmente con las reacciones de descomposición de la mezcla arcilla - arena feldespática utilizada, junto a aquella, para confeccionar las probetas con las que se ha realizado el estudio.

Por tanto, para obtener las curvas de pérdida de masa debidas únicamente a la descomposición de las partículas de carbonato cálcico que contenían las probetas hubo que realizar, en cada caso, dos series de experimentos. En una de ellas, las probetas se conformaban a partir de la mezcla de arcilla, arena feldespática y calcita, y en la otra se utilizaba la misma mezcla (las mismas cantidades) exenta de este último componente. Por diferencia entre las curvas de pérdida de masa frente al tiempo, correspondientes a cada pareja de experimentos realizados a las mismas condiciones de operación, se obtenía la curva de pérdida de masa debida exclusivamente a la descomposición del carbonato cálcico.

A modo de ejemplo, en la tabla 5.5 se muestran las composiciones de dos probetas correspondientes a un mismo ensayo de descomposición. Asimismo se indican las características de la pieza y la temperatura a la que se realizó el experimento. Los resultados obtenidos se han representado en la forma  $?m_{AB}$ ,  $?m_A$  y  $?m_B$  (ver apartado 4.3.4.2) frente a  $t$  (tiempo de descomposición), en la figura 5.26.

Tabla 5.5 Composiciones y condiciones de operación ensayadas.

Composiciones utilizadas		
	Composición 1 Masa en g	Composición 2 Masa en g
Arcilla	60	60
Arena Feldespática	25	25
Calcita	15	--
Condiciones de operación		
Temperatura (°C)	825	
Densidad aparente (kg/m <sup>3</sup> )	1950	
Espesor (mm)	7.0	

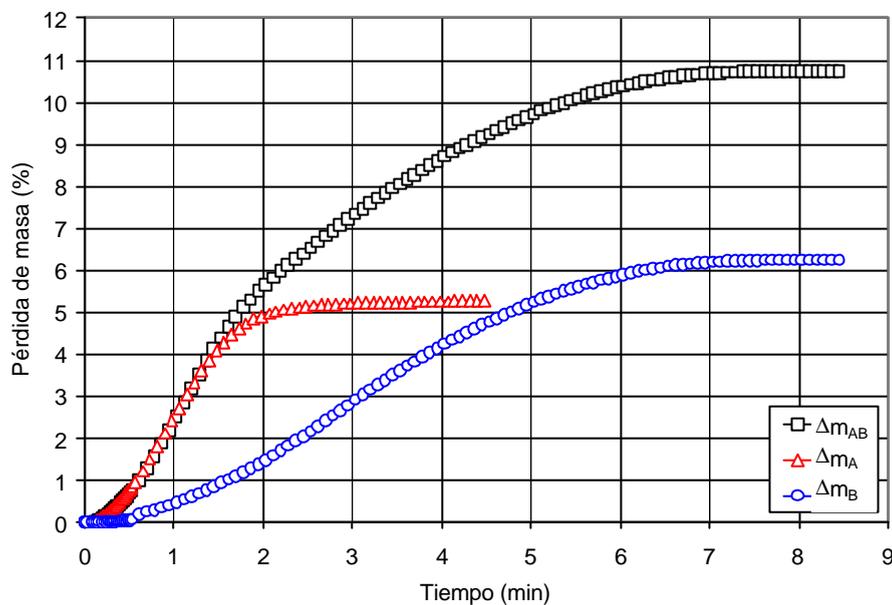


Figura 5.26 Curvas de descomposición de la probeta, de la matriz arcillosa y del carbonato cálcico contenido en la misma, a las condiciones de operación estudiadas.

A partir de estas curvas se podía calcular el grado de conversión de la calcita contenida en la probeta, a lo largo de cada experimento (apartado 4.3.4.2).

### 5.2.1.2. Velocidad mínima de gas, a través del reactor, a partir de la cual no influye la etapa de transferencia de materia entre la superficie de las probetas y la fase gaseosa

Como paso previo para realizar el estudio cinético era conveniente determinar en que condiciones la etapa de transferencia de materia ( $\text{CO}_2$ ) a

través de la fase gaseosa era lo suficientemente rápida como para no influir sobre la velocidad global del proceso.

Para determinar la velocidad mínima del gas (aire), a través del reactor,  $v_G$ , por encima de la cual la etapa de transferencia de materia en el seno de la fase gaseosa no afectaba a la velocidad global, se realizaron varios experimentos, manteniendo constantes todas las condiciones de operación excepto la velocidad del gas a través del reactor [67, 68].

En estos experimentos se utilizaron probetas confeccionadas con la composición A0 (tabla 4.3) con una densidad aparente en seco de  $1850\text{kg/m}^3$ . La temperatura seleccionada para realizar el tratamiento isoterma fue de  $950^\circ\text{C}$ . Estas condiciones de operación son, en principio, a las que la velocidad de la reacción descomposición y de difusión del dióxido de carbono a través de la estructura de la pieza, son más elevadas y, por tanto, a las que la velocidad de transferencia de materia entre la superficie de la pieza y el seno de la fase gaseosa es más fácil que pueda llegar a controlar la velocidad global del proceso, en el intervalo de temperatura que se tenía previsto ensayar. Las condiciones de operación empleadas y los resultados obtenidos se detallan en la tabla 5.6 y en la tabla 7.30 respectivamente, habiéndose representado en la figura 5.27.

**Tabla 5.6 Condiciones de operación empleadas en la determinación de  $v_G$  mínima.**

Condiciones de operación	Valor
Densidad aparente en seco ( $\text{kg/m}^3$ )	1850
Espesor (mm)	7.0
Temperatura ( $^\circ\text{C}$ )	950
Gas	Aire

En la citada figura puede apreciarse que las curvas representativas del grado de conversión frente al tiempo coinciden en el intervalo de  $v_G$  estudiado. Estos resultados indican que ya para velocidades del gas muy pequeñas, la etapa de transferencia de materia entre la superficie de las probetas y la fase gaseosa es mucho más rápida que el resto de etapas del proceso, no influyendo por tanto sobre la velocidad global a la que éste se efectúa en las condiciones de operación ensayadas.

En consecuencia, la totalidad de experimentos que se realizaron a continuación, cuyos resultados se exponen en los próximos apartados, se planificaron de modo que  $v_G$  fuese igual a  $0.0067\text{ m/s}$  o algo mayor.

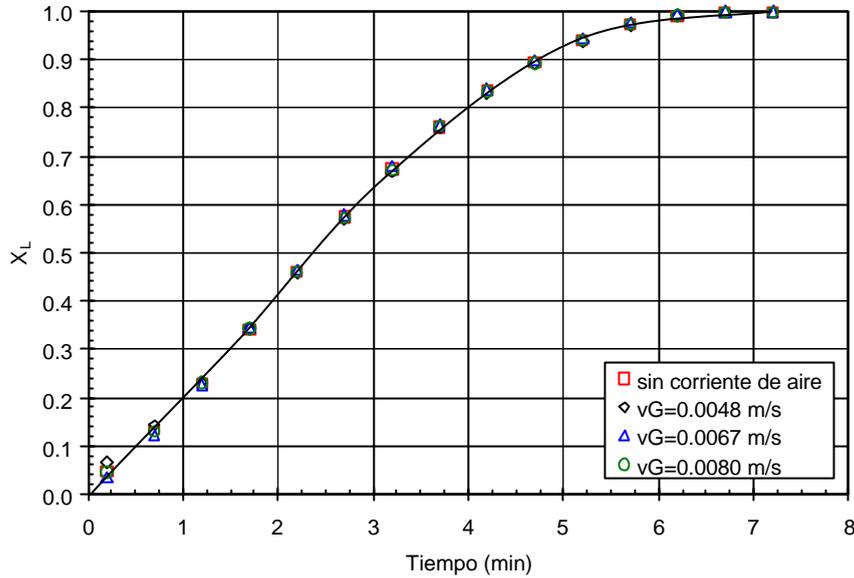


Figura 5.27 Evolución del grado de conversión con el tiempo para los diferentes valores de  $v_G$  ensayados.

### 5.2.2. Programación de los experimentos y exposición de los resultados obtenidos con las piezas conformadas con la mezcla A0

Para seleccionar un modelo cinético representativo del mecanismo y la cinética del proceso de descomposición de la calcita contenida en las probetas confeccionadas con dicho componente y las diferentes mezclas arcilla – arena feldespática, a fin de disponer de ecuaciones que relacionen el grado de avance del proceso con las diferentes variables de operación y con el tiempo de reacción, se planificó la realización de varias series de experimentos. Cada experimento se desarrollaría manteniendo constantes las condiciones de operación (temperatura, presión parcial de dióxido de carbono, contenido de calcita, etc.), modificando, en cada serie, una de las variables de operación: temperatura, espesor de probeta, compacidad o porosidad de la pieza, contenido en calcita y tamaño medio de las partículas de calcita utilizadas.

El tiempo de reacción comenzaría a contarse desde el momento en que se introdujera la probeta en el reactor, una vez que éste alcanzara la temperatura de reacción deseada.

### 5.2.2.1. Influencia de la temperatura de reacción y de la porosidad inicial de la pieza

Para estudiar la influencia de estas dos variables se realizaron dieciocho experimentos, utilizando probetas de 7.0 mm de espesor, conteniendo un 15.0% de partículas de calcita (en peso), con un radio medio de 3.5  $\mu\text{m}$ . La fase gaseosa utilizada en todos los experimentos fue una corriente de aire, con una presión parcial de dióxido de carbono despreciable.

Se ensayaron seis temperaturas: 825, 850, 875, 900, 925 y 950°C, y tres grados de compactación o de densidad aparente de las probetas: 1850, 1950 y 2050  $\text{kg/m}^3$  (correspondientes a porosidades de 0.304, 0.267 y 0.229 respectivamente), a cada temperatura.

Los resultados obtenidos se detallan en las tablas 7.31 a 7.33, habiéndose representado en las figuras 5.28 a 5.33, en la forma grado de conversión del carbonato cálcico contenido en las probetas ( $X_L$ ) frente al tiempo de reacción ( $t$ ). En dichas figuras se ha restado del tiempo medido experimentalmente el correspondiente al periodo de inducción ( $t_0$ ), que ha oscilado entre 0.8 minutos para la temperatura más baja y 1.3 minutos para la más alta, con el fin de que las curvas  $X_L=f(t)$  pasasen por el origen de coordenadas. En estas figuras las líneas que pasan por los puntos representativos de los resultados experimentales se han trazado aleatoriamente.

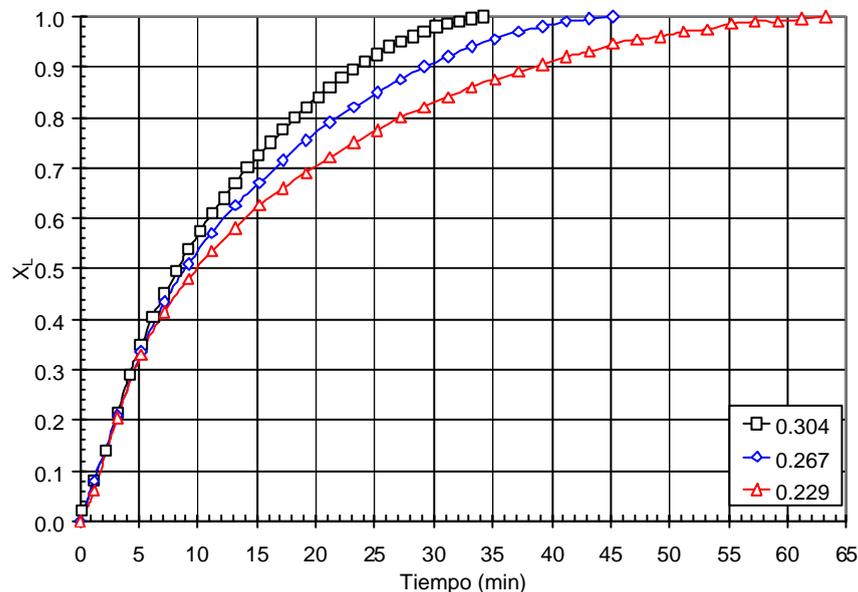


Figura 5.28 Variación del grado de conversión del carbonato cálcico con el tiempo a 825°C para probetas de diferente porosidad.

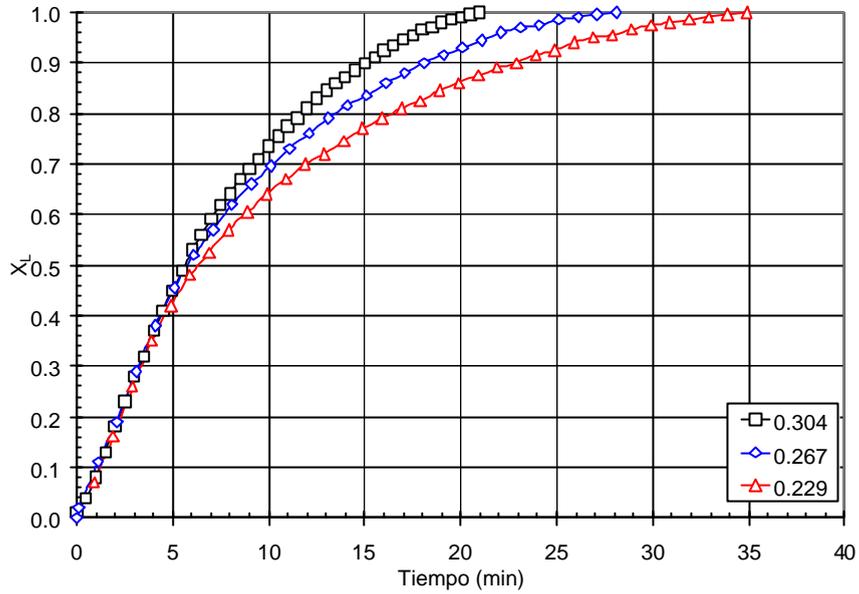


Figura 5.29 Variación del grado de conversión del carbonato cálcico con el tiempo a 850°C para probetas de diferente porosidad.

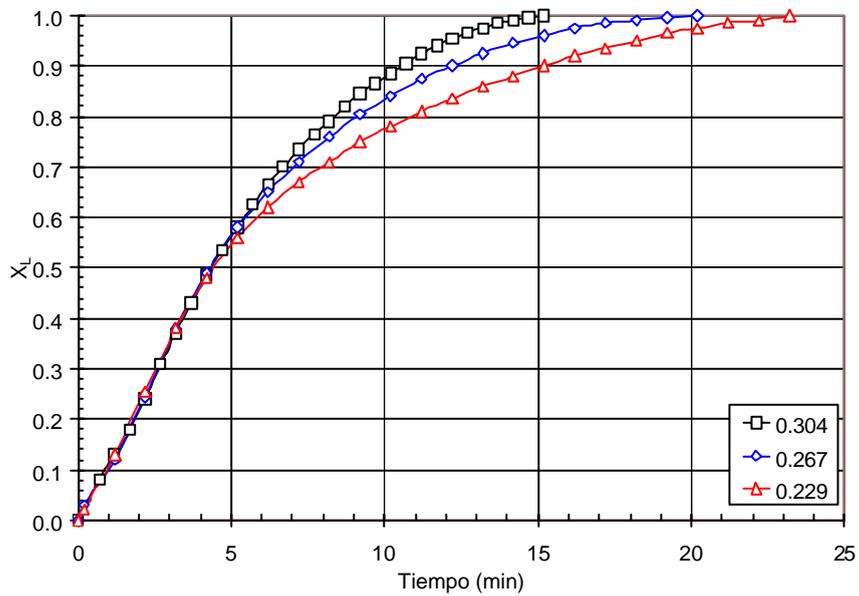


Figura 5.30 Variación del grado de conversión del carbonato cálcico con el tiempo a 875°C para probetas de diferente porosidad.

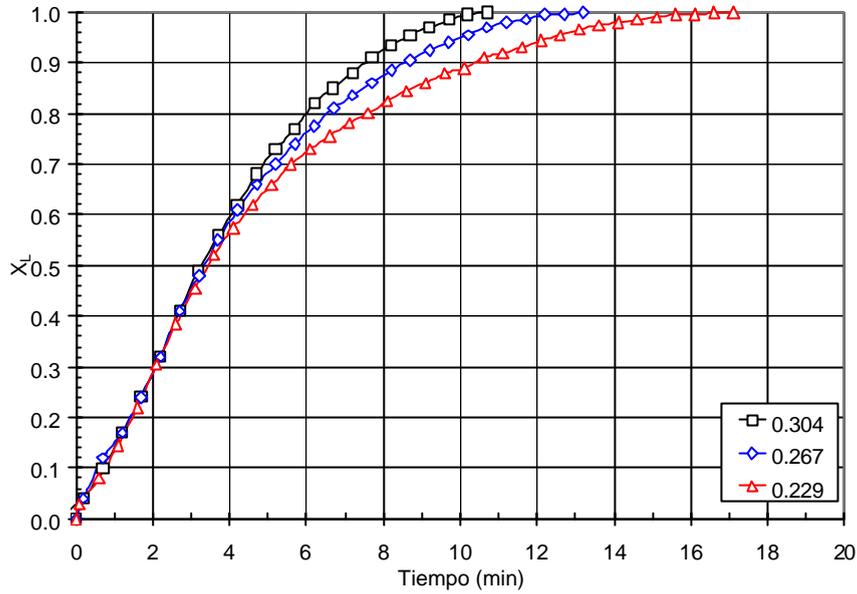


Figura 5.31 Variación del grado de conversión del carbonato cálcico con el tiempo a 900°C para probetas de diferente porosidad.

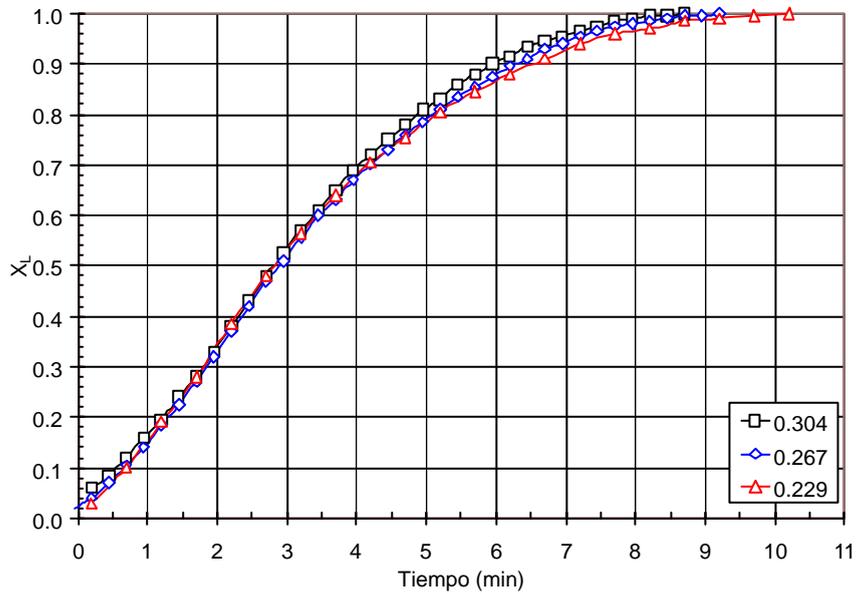
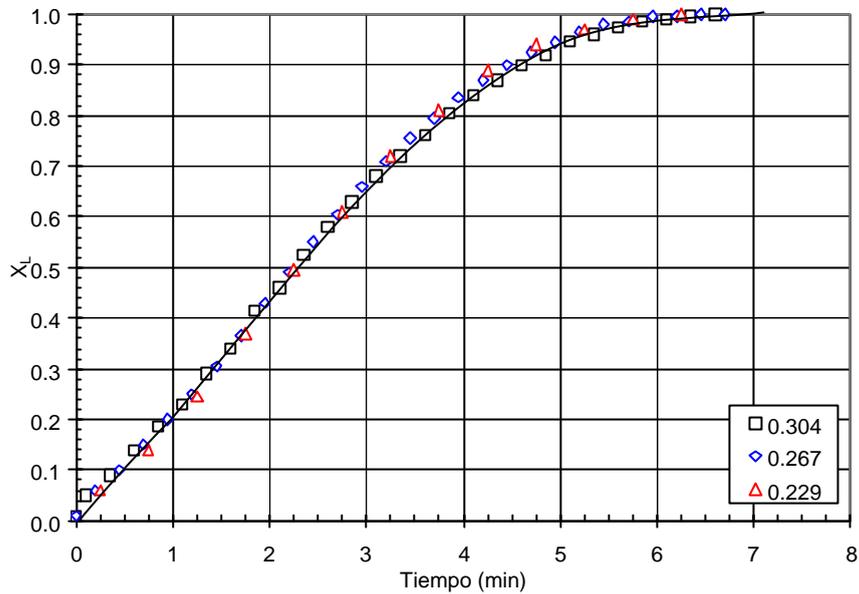


Figura 5.32 Variación del grado de conversión del carbonato cálcico con el tiempo a 925°C para probetas de diferente porosidad.



**Figura 5.33** Variación del grado de conversión del carbonato cálcico con el tiempo a 950°C para probetas de diferente porosidad.

#### 5.2.2.2. Influencia del espesor de la probeta

Para estudiar la influencia de esta variable se realizaron cuatro experimentos, variando en cada uno de ellos el espesor de las probetas y manteniendo constante el resto de condiciones de operación. La temperatura de reacción empleada fue de 875°C y las probetas contenían un 15.0 % de calcita (en peso), con un radio medio de partícula de 3.5  $\mu\text{m}$  y una densidad aparente, en seco, de 1950  $\text{kg}/\text{m}^3$ . Los valores del espesor de pieza ( $L$ ) ensayados fueron de 5.0, 7.0, 9.0 y 12.0 mm. En todos los experimentos se pasó aire, prácticamente exento de dióxido de carbono, a través del reactor.

Los resultados obtenidos en cada experimento se detallan en la tabla 7.34 y se han representado en la figura 5.34, en la forma habitual.

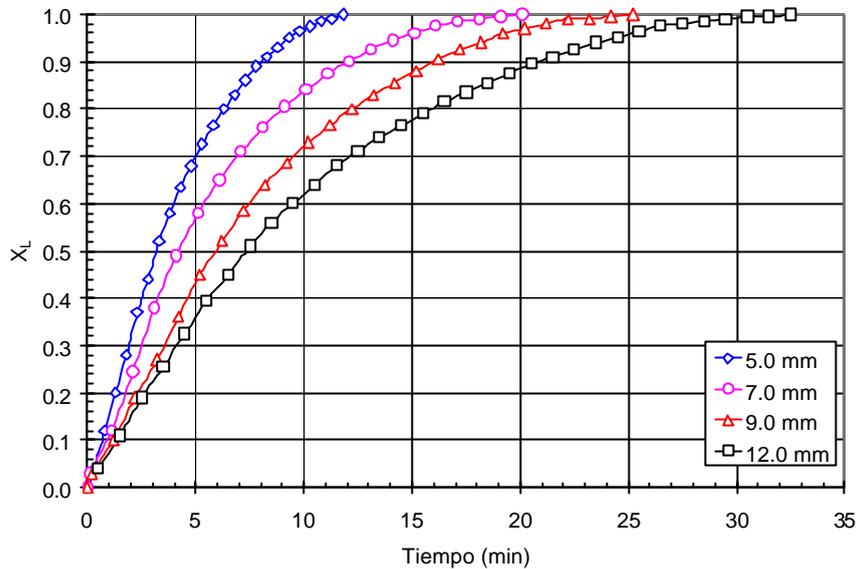
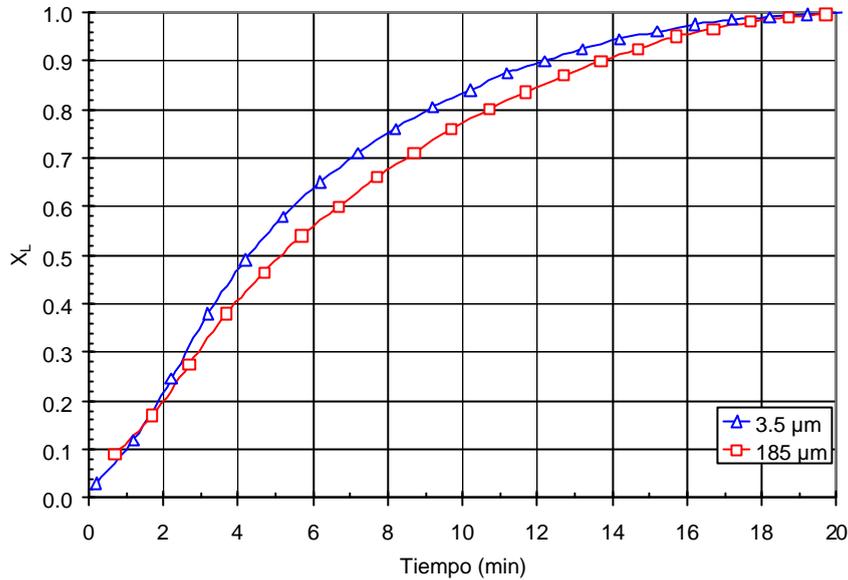


Figura 5.34 Variación del grado de conversión del carbonato cálcico con el tiempo a 875°C para probetas de diferente espesor.

### 5.2.2.3. Influencia del tamaño medio de las partículas de $\text{CaCO}_3$

Para confirmar la influencia del tamaño medio de partícula de la calcita incorporada a la mezcla de materias primas con las que se conformaban las probetas, se realizaron dos experimentos modificando, en cada uno, el tamaño de la fracción granulométrica de dicho componente añadida y manteniendo invariables todas las demás condiciones de operación, tanto las correspondientes a la composición, compacidad y espesor de la pieza, como las de operación del reactor. Las probetas utilizadas contenían un 15.0 % de calcita (en peso), tenían un espesor de 7.0 mm y una densidad aparente de  $1950 \text{ kg/m}^3$ . Los experimentos se desarrollaron a la temperatura de 875°C y en atmósfera de aire, prácticamente exento de dióxido de carbono.

Las condiciones de operación y los resultados obtenidos se muestran en la tabla 7.35 y se han representado en la figura 5.35, en la forma habitual.



**Figura 5.35** Variación del grado de conversión del carbonato cálcico con el tiempo a 875°C para probetas con calcita de diferente tamaño de partícula.

### 5.2.3. Resultados de los experimentos para estudiar la influencia del contenido en $\text{CaCO}_3$ (mezclas A0, A1, A2 y A3)

Se confeccionaron probetas de 7.0 mm de espesor, con una densidad aparente de  $1950 \text{ kg/m}^3$  y diferentes contenidos, en peso, de calcita (con radio medio de partícula de  $3.5 \mu\text{m}$ ) con objeto de estudiar la influencia de esta propiedad, manteniendo invariables el resto de las características de las probetas. Los experimentos se desarrollaron a 875°C, en atmósfera de aire prácticamente exento de dióxido de carbono. Se ensayaron cuatro contenidos de calcita: 11.0, 13.0, 15.0 y 17.0%, en peso, a los que correspondían concentraciones molares de carbonato cálcico en la probeta de 2.145, 2.535, 2.925 y  $3.315 \text{ kmol/m}^3$  respectivamente.

Los resultados obtenidos se detallan en la tabla 7.36, junto con los respectivos valores de la concentración molar de carbonato cálcico, y se han representado en la figura 5.36, en la forma habitual.

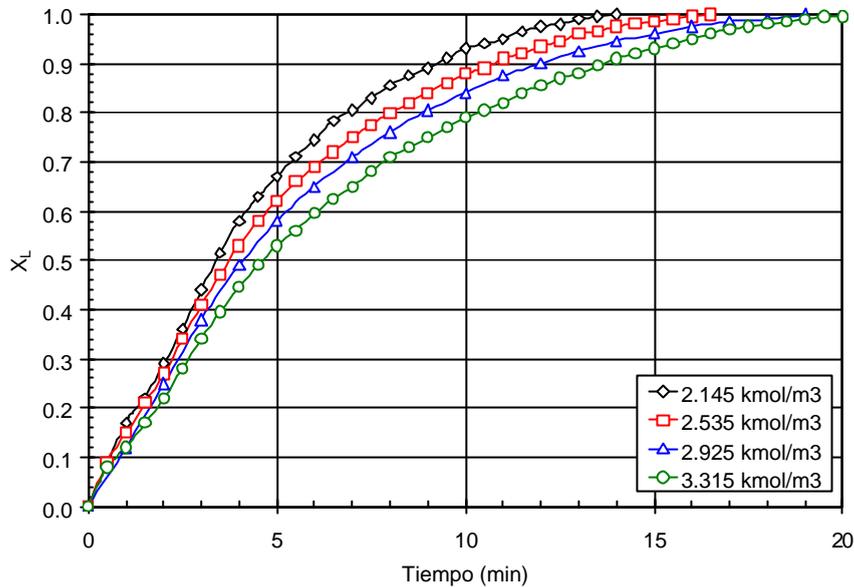


Figura 5.36 Variación del grado de conversión del carbonato cálcico con el tiempo a 875°C para probetas con diferente contenido de calcita.

#### 5.2.4. Discusión. Adaptación de los resultados experimentales obtenidos al modelo de núcleo sin reaccionar

Al estudiar las representaciones de  $X_L=f(t)$  contenidas en las figuras 5.28 a 5.36, se pone de manifiesto los siguientes hechos:

- A cada una de las temperaturas ensayadas (figuras 5.28 a 5.33), se observa que hay un tramo, en la zona de valores más bajos del grado de conversión, en el que las curvas correspondientes a las tres densidades aparentes en crudo (porosidades iniciales) de probeta ensayadas transcurren por trayectorias prácticamente superpuestas. Este tramo, que abarca el intervalo de valores del grado de conversión ( $X_L$ ) comprendido entre 0.0 y 0.3 a la temperatura de 825°C, se va extendiendo hacia valores más altos de  $X_L$ , a medida que aumenta la temperatura, llegando a abarcar prácticamente todo el intervalo de valores de dicha variable de composición a la máxima temperatura estudiada (950°C).
- En los tramos de las curvas correspondientes a los intervalos de valores más altos de  $X_L$ , excepto a la temperatura de 950°C a la que parecen confundirse las tres curvas trazadas, a medida que se reduce la porosidad inicial de las probetas (aumenta su densidad aparente en crudo) disminuye la pendiente de las curvas  $X_L=f(t)$ , desplazándose hacia el eje de abscisas.

- c) Al aumentar el espesor de las probetas, manteniendo constantes las demás condiciones de operación, disminuye la pendiente de las curvas  $X_L=f(t)$ .
- d) Al aumentar el radio medio de las partículas de calcita contenidas en las probetas por encima del valor umbral observado en el apartado 5.1.2.1 (figura 5.3) de 120  $\mu\text{m}$ , para la temperatura de 875°C, disminuye la pendiente de las curvas  $X_L=f(t)$ , de acuerdo con lo observado en dicho apartado.
- e) Al incrementar la concentración inicial de calcita en las probetas disminuye la pendiente de las curvas  $X_L=f(t)$ .

A la vista de estos resultados se consideró oportuno ensayar, por analogía con otros trabajos desarrollados con anterioridad [72-74], el modelo cinético de núcleo sin reaccionar [69,70] para correlacionar los resultados experimentales ya que, cualitativamente, se adapta a lo expuesto en los apartados b), c) y e).

Este modelo no es incompatible con el comportamiento de las curvas observado en los tramos de grado de conversión más bajo. En efecto, puede ocurrir que, en el intervalo de valores más bajo de  $X_L$ , la etapa de reacción química de descomposición del carbonato cálcico se desarrolle a velocidad mucho más reducida que la etapa de difusión del dióxido de carbono a través de la estructura de la probeta, por lo que podría ser la etapa controlante de la velocidad global del proceso. De acuerdo con el modelo de núcleo sin reaccionar, para tiempos cortos de reacción, el espesor de la costra de pieza donde se han descompuesto las partículas de calcita es o nulo (al iniciarse el proceso de descomposición desde la superficie al interior de la probeta) o muy pequeño, por lo que es perfectamente admisible que la etapa de difusión de  $\text{CO}_2$ , a su través, se pueda desarrollar a mayor velocidad que la de reacción química. Esto justificaría la coincidencia de las tres curvas correspondientes a diferentes porosidades iniciales en sus primeros tramos.

En cambio, en el intervalo más alto de valores del grado de conversión, debido a que el espesor de la costra mencionada va adquiriendo un valor considerable, la difusión de dióxido de carbono a su través puede ya influir sobre la velocidad global del proceso. En este caso al reducirse la porosidad de las probetas debe disminuir el valor de la difusividad efectiva y, en consecuencia, la pendiente de las curvas, tal como se observa en las figuras 5.28 a 5.32.

Ahora bien, el hecho de que a la temperatura de 925°C (figura 5.32) se aproximen los últimos tramos de las tres curvas de  $X_L=f(t)$ , obtenidas a los tres grados de porosidad ensayados, superponiéndose prácticamente a 950°C (figura 5.33), supone una aparente anomalía dado que, la energía aparente de activación de las etapas de difusión es normalmente mucho menor que la de

las etapas químicas. Por ello, parece razonable que a las temperaturas más altas se mantuviera o se acentuara la situación que se observa en el intervalo más bajo de temperaturas, en lo referente al segundo tramo de dichas curvas.

En efecto, la velocidad de la etapa química debe aumentar más rápidamente, con la temperatura, que la de la etapa de difusión, por lo que no hay, a priori, ninguna razón que explique lo observado, si se mantiene la estructura porosa inicial de las probetas o se modifica de la misma forma, durante el tratamiento térmico, en todo el intervalo de temperaturas estudiado.

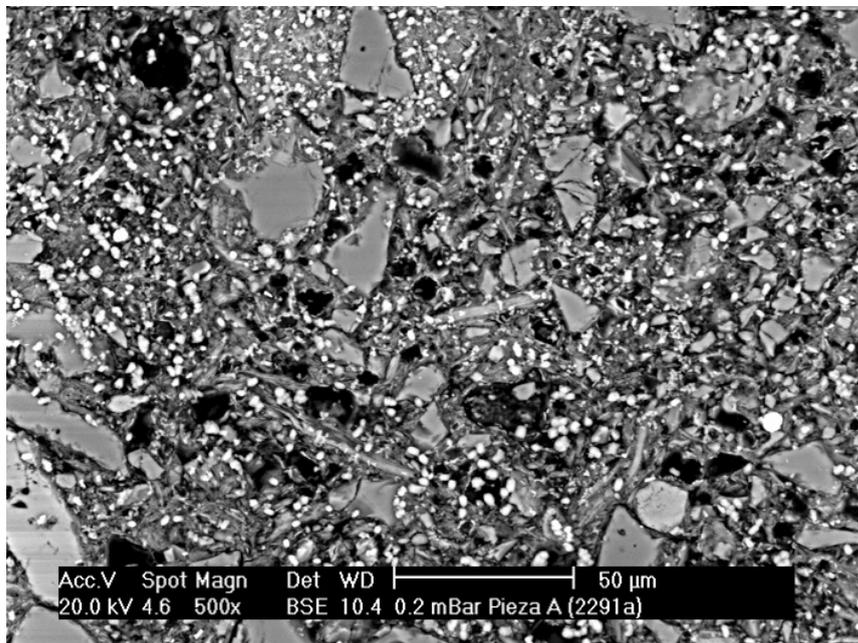
La única circunstancia que podría justificar estos resultados es la de que durante el tratamiento térmico, a medida que aumenta la temperatura, se modificara la estructura porosa inicial de la probeta, como consecuencia del proceso de sinterización que se debe desarrollar paralelamente a la descomposición térmica de la calcita, aumentando la permeabilidad de la pieza que está íntimamente relacionada con la difusividad del CO<sub>2</sub> a su través. Esto explicaría que, a las temperaturas más altas del intervalo estudiado, la etapa de difusión se siguiera desarrollando a mucha mayor velocidad que la de reacción química, por la que esta última etapa podría continuar siendo la más lenta y por tanto la controlante del proceso global.

Esta variación de la estructura porosa de piezas cerámicas, conformadas con materiales análogos a los utilizados en este trabajo, al someterlas a tratamiento térmico a temperaturas superiores a un cierto valor umbral (dependiente de la composición de la mezcla con la que se conforma, tamaño medio de las partículas que la constituyen, etc.), como consecuencia del proceso de sinterización, con un aumento de su permeabilidad, ha sido observada reiteradamente en otros estudios [75, 76].

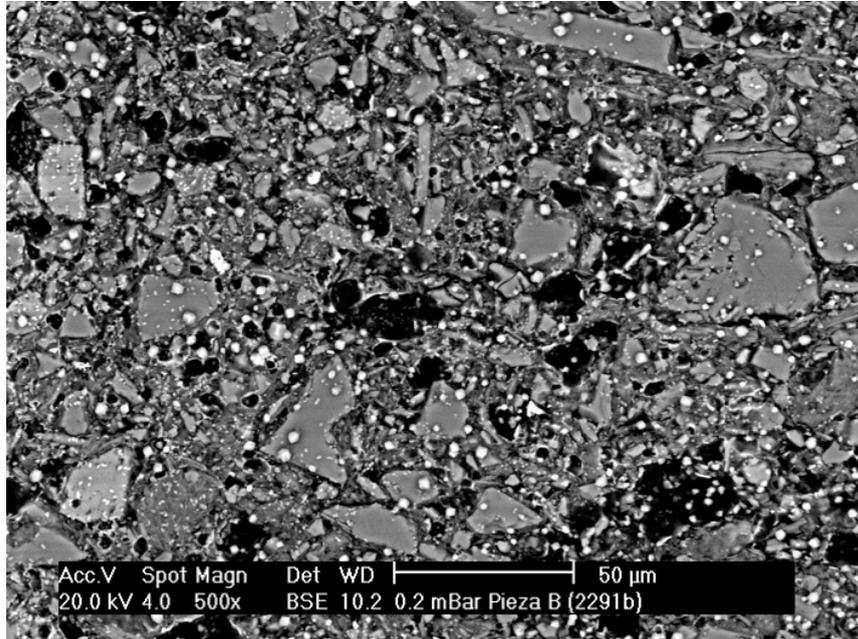
Para confirmar esta hipótesis se realizó una serie de experimentos de descomposición, utilizando probetas conformadas con la mezcla A0, con densidad aparente de 1950 kg/m<sup>3</sup>, a las temperaturas de 825, 850, 875, 900, 925 y 950°C, durante el tiempo necesario para descomponer totalmente las partículas de calcita, determinando a continuación la permeabilidad de las probetas resultantes y observando en el MEB su microestructura porosa. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 5.7 y en las figuras 5.37.

**Tabla 5.7** Coeficiente de permeabilidad ( $k_p$ ) de probetas tratadas térmicamente a diferentes temperaturas.  $d_{ap}=1950 \text{ kg/m}^3$ .

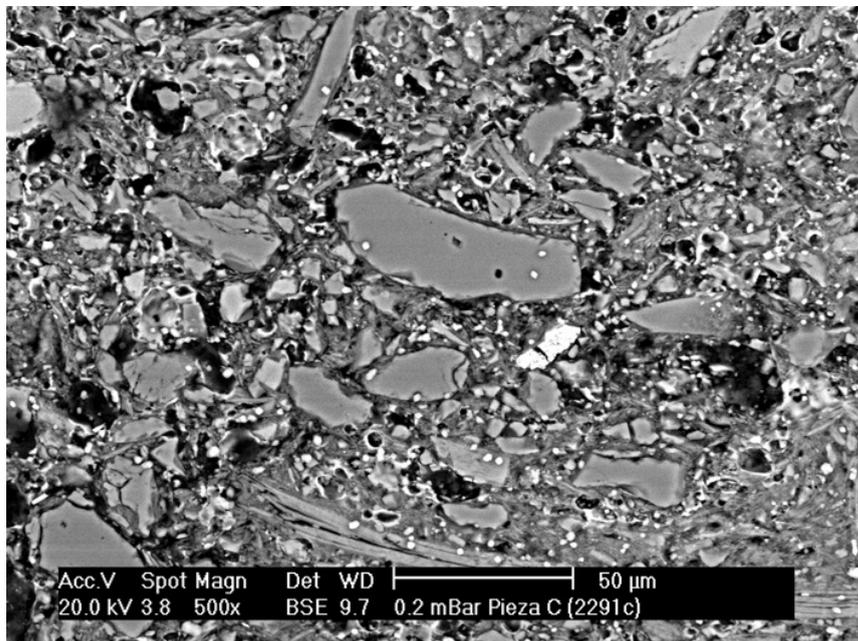
T(°C)	t (min)	$k_p \cdot 10^{15} (\text{m}^2)$
825	50	1.30
850	35	1.75
875	25	2.66
900	15	3.20
925	10	3.67
950	7	4.33



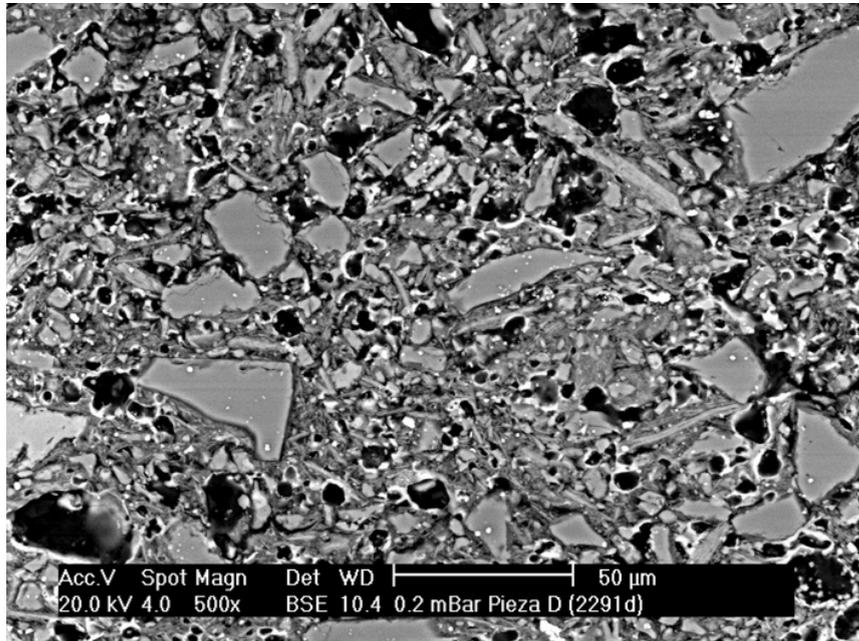
**Figura 5.37a** Fotomicrografía de la pieza después de tratarse térmicamente a 825°C.



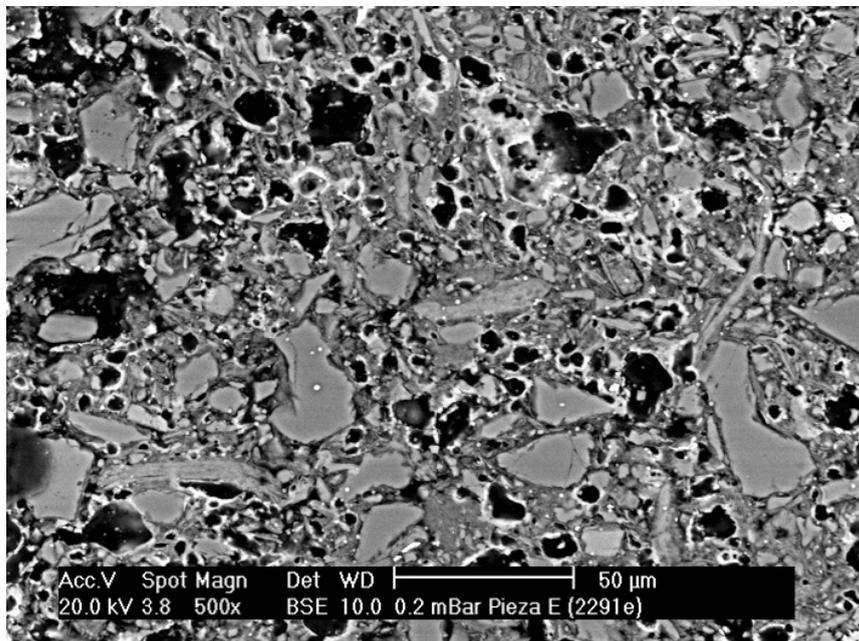
*Figura 5.37b Fotomicrografía de la pieza después de tratarse térmicamente a 850°C.*



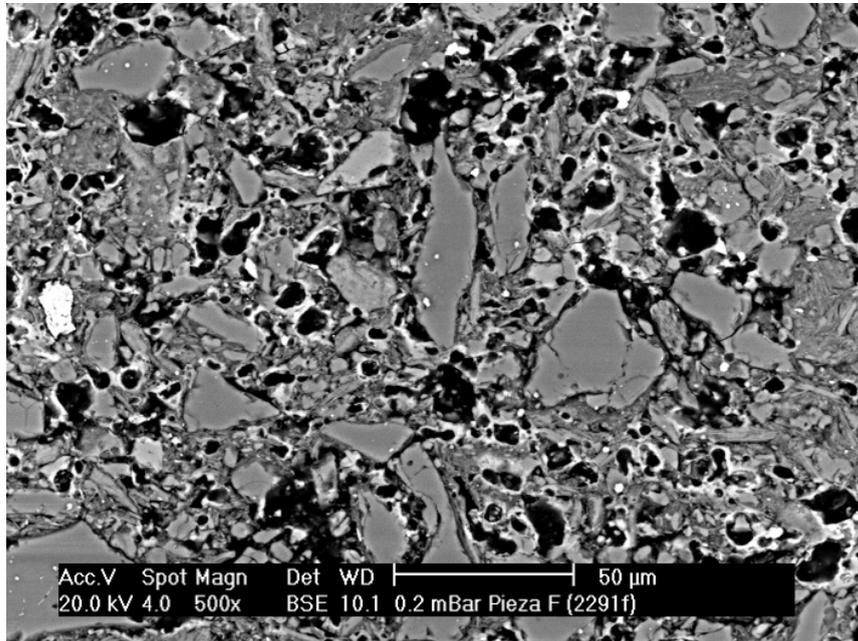
*Figura 5.37c Fotomicrografía de la pieza después de tratarse térmicamente a 875°C.*



*Figura 5.37d Fotomicrografía de la pieza después de tratarse térmicamente a 900°C.*



*Figura 5.37e Fotomicrografía de la pieza después de tratarse térmicamente a 925°C.*



*Figura 5.37f Fotomicrografía de la pieza después de tratarse térmicamente a 950°C.*

Como puede apreciarse en la tabla 5.7, la permeabilidad de las probetas ( $k_p$ ) se incrementa considerablemente, durante su tratamiento térmico, al aumentar la temperatura. Esto se debe, como puede apreciarse en las fotos de la figura 5.37, a que aumenta el radio medio de poro, aún cuando el número de estos se reduce. Estos resultados parecen confirmar la hipótesis antes apuntada de que, el fenómeno de sinterización influye considerablemente sobre la cinética del proceso, ya que la difusividad efectiva del  $\text{CO}_2$ , a través de la costra de probeta en la que ya se ha descompuesto el carbonato cálcico, aumenta mucho más rápidamente con la temperatura del tratamiento térmico, de lo que sería previsible si no se modificara simultáneamente la estructura porosa de las probetas como consecuencia de dicho tratamiento.

Por otra parte, a temperaturas superiores a  $900^\circ\text{C}$  la presión de descomposición de carbonato cálcico es superior a la atmosférica, que es a la que opera el reactor, por lo que el transporte de dióxido de carbono a través de la estructura porosa de la costra tiene lugar por flujo laminar, como consecuencia del gradiente que se establece de presiones estáticas, además de por difusión. En consecuencia el caudal de dicho producto gaseoso es superior al que resultaría si el único mecanismo de transporte por el que se desplaza fuera la difusión.

A la vista de estos resultados se decidió ensayar el modelo de núcleo sin reaccionar, aplicado a laminas planas (limitadas por superficies paralelas) de

espesor finito y ancho y largo infinitos, aún cuando las probetas con las que se realizó el estudio eran discos de 4 cm de diámetro.

Para deducir la correspondiente ecuación de  $X_L=f(t)$ , se partió de la ecuación de velocidad de reacción propuesta para la etapa química de descomposición (ecuación 5.1) en el apartado 5.1.3.1.1, y se supuso que la resistencia correspondiente a la etapa de transferencia de  $\text{CO}_2$  desde la superficie de las probetas a la fase gaseosa era despreciable, dado que se operó con velocidades del gas, a través del reactor, suficientemente elevadas como para aceptar esta hipótesis (apartado 5.2.1.2).

En el apartado 7.8.2 se detalla la deducción de la ecuación que mejor se ajustó a los resultados experimentales obtenidos, teniendo en cuenta las matizaciones que se detallan a continuación, que es de la forma:

$$\frac{dX_L}{dt} = \left( \frac{1}{L \cdot c_B^{L0}} \right) \cdot \left[ \frac{K_C \cdot c_B^{L0/3} \cdot (1 - X_L)^{1/3} - c_Q^G}{\frac{K_C \cdot S_S}{k \cdot S_i^L} + \frac{L \cdot X_L}{4 \cdot D_T^L}} \right] \quad (5.9)$$

donde:

$X_L$  = Grado de conversión de la calcita contenida en la probeta (kmoles de calcita reaccionada/kmoles de calcita inicialmente contenidos en la probeta).

$L$  = Espesor de las probetas (m).

$c_B^{L0}$  = Concentración molar inicial de calcita en las probetas (kmol de calcita/m<sup>3</sup>).

$S_S$  = Área de la sección transversal de la probeta (m<sup>2</sup>).

$S_i^L$  = Área de las dos interfaces de reacción (m<sup>2</sup>).

$D_T^L$  = Difusividad efectiva del dióxido de carbono a través de la estructura porosa de las probetas (m<sup>2</sup>/min).

El resto de las variables han sido definidas con anterioridad.

#### 5.2.4.1. *Influencia de la temperatura de reacción y de la porosidad inicial de las probetas*

Al tratar de correlacionar los resultados experimentales mediante la ecuación (5.9), integrándola desde valores de  $(X_L=0, t_0)$ , donde  $t_0$  era el tiempo de inducción (alrededor de un minuto), cuyos valores se detallan para cada experimento en la tabla 5.8, se conseguía adaptarla bastante bien al último

tramo de las curvas, pero no al correspondiente a los valores más bajos del grado de conversión y del tiempo de reacción. En consecuencia, se pensó en aplicarla solo al segundo tramo de dichas curvas, basándose en la hipótesis, antes enunciada, de que solo tendría sentido utilizarla en el tramo de valores más altos de  $X_L$ , para los que el espesor de la costra de probeta, donde se había descompuesto la calcita, era ya lo suficientemente grande como para que influyera la etapa de difusión de dióxido de carbono sobre la velocidad global del proceso.

Para el intervalo inicial de bajas conversiones durante el que, en principio, se supone que el proceso está controlado por la velocidad de la etapa química de descomposición de las partículas de calcita, tal como se ha indicado anteriormente, si en la ecuación (5.9) se desprecia la resistencia opuesta por la etapa de difusión del dióxido de carbono a través de la citada costra, resulta la expresión:

$$\frac{dX_L}{dt} = \left( \frac{I}{L \cdot c_B^{LO}} \right) \cdot \left[ \frac{K_C \cdot c_B^{LO^{1/3}} \cdot (I - X_L)^{1/3} - c_Q^G}{\frac{K_C \cdot S_S}{k \cdot S_i^L}} \right]$$

que se adaptó muy bien a los resultados experimentales correspondientes a dicho primer tramo.

Para aplicar esta última ecuación se admitió que  $c_Q^G$  era igual a cero, dado que se operó con aire prácticamente exento de dióxido de carbono, obteniendo una expresión más sencilla de la forma:

$$\frac{dX_L}{dt} = \left( \frac{I}{L \cdot c_B^{LO}} \right) \cdot \left[ \frac{c_B^{LO^{1/3}} \cdot (I - X_L)^{1/3}}{\frac{S_S}{k \cdot S_i^L}} \right] \quad (5.10)$$

En esta ecuación se sustituían los valores de  $L$ ,  $S_S$  y  $c_B^{LO}$ , correspondientes a las condiciones de operación a las que se había desarrollado cada experimento y se integraba por Runge Kutta de cuarto orden desde  $X_L=0$ , tanteando con distintos valores del producto  $(k \cdot S_i^L)$  y de  $t_0$ . El valor de  $t_0$  (tiempo de inducción de cada experimento) oscilaba entre 0.8 y 1.2 minutos, dependiendo de la temperatura de operación y de la porosidad (compacidad) y del espesor de las probetas.

Se operó con valores del producto  $(k \cdot S_i^L)$ , dado que no se conocía el valor de la superficie interfacial ( $S_i^L$ ) correspondiente a la etapa de reacción química.

Esta ecuación se adaptó perfectamente a los resultados experimentales, para valores del grado de conversión inferiores a 0.4, a todas las temperaturas y densidades aparentes de probeta ensayadas. A medida que aumentaba la temperatura de operación, el intervalo de valores de  $X_L$  al que se ajustaba dicha ecuación se iba incrementando paulatinamente, tal como se había observado en las figuras 5.28 a 5.33.

En la tabla 5.8 se detallan los valores de  $t_0$  y del producto ( $k \cdot S_i^L$ ), que resultaron de los mejores ajustes obtenidos, correspondientes a los primeros tramos de las representaciones gráficas obtenidas al aplicar la ecuación (5.10) a los resultados experimentales. Las correspondientes curvas se muestran en las figuras 5.38 a 5.55 (primer tramo de las líneas rojas de trazo continuo), junto con los correspondientes valores experimentales y los respectivos valores de las variables de operación.

**Tabla 5.8** Valores de  $t_0$  y del producto.  $k \cdot S_i^L$ , obtenidos en los mejores ajustes con la ecuación (5.10); ( $L=0.007$  m;  $S_s=0.00125$  m<sup>2</sup>).

T (°C)	T (K)	$d_{ap}$ (kg/m <sup>3</sup> )	$e_0$	$c_B^{L0}$ (kmol/m <sup>3</sup> )	$K_C$ (kmol/m <sup>3</sup> )	$t_0$ (min)	$k \cdot S_i^L \cdot 10^6$ (kmol <sup>2/3</sup> ·m/min)
825	1098	1850	0.304	2.775	0.00363	0.8	1.25
825	1098	1950	0.267	2.925	0.00363	0.8	1.25
825	1098	2050	0.229	3.075	0.00363	0.8	1.25
850	1123	1850	0.304	2.775	0.00534	1.2	1.80
850	1123	1950	0.267	2.925	0.00534	0.9	1.80
850	1123	2050	0.229	3.075	0.00534	1.2	1.80
875	1148	1850	0.304	2.775	0.00774	1.1	2.39
875	1148	1950	0.267	2.925	0.00774	1.0	2.39
875	1148	2050	0.229	3.075	0.00774	1.0	2.39
900	1173	1850	0.304	2.775	0.01103	1.05	3.20
900	1173	1950	0.267	2.925	0.01103	1.0	3.20
900	1173	2050	0.229	3.075	0.01103	1.1	3.20
925	1198	1850	0.304	2.775	0.01549	1.2	4.00
925	1198	1950	0.267	2.925	0.01549	1.1	4.00
925	1198	2050	0.229	3.075	0.01549	1.1	4.00
950	1223	1850	0.304	2.775	0.02143	1.2	5.00
950	1223	1950	0.267	2.925	0.02143	1.05	5.00
950	1223	2050	0.229	3.075	0.02143	1.15	5.00

Partiendo de los valores del producto ( $k \cdot S_i^L$ ), obtenidos al ajustar con la ecuación (5.10) el primer tramo de las curvas  $X_L=f(t)$  y los correspondientes valores de las condiciones de operación que se detallan en la tabla 5.8, se integró por Runge Kutta de cuarto orden la ecuación (5.9), previo hacer  $c_G^0$  igual a cero, partiendo de  $X_{L02}=X_L'$  y  $t_{02}=t'$ , siendo  $X_L'$  y  $t'$  una pareja de valores correspondientes a las curvas obtenidas a partir de la ecuación (5.10).

Esta pareja de valores de  $X_L'$  y  $t'$  está ubicada en la zona donde visualmente se aprecia que la ecuación (5.10) deja de adaptarse a los resultados experimentales, como consecuencia de que comienza a influir la etapa de difusión del dióxido de carbono a través de la costra antes mencionada. En cada experimento, la determinación del valor de  $X_{L02}=X_L'$  y de  $t_{02}=t'$ , así como la del correspondiente valor de  $D_T^L$  se realizó tanteando hasta conseguir el mejor ajuste de la ecuación (5.9) al último tramo de los resultados experimentales.

En la tabla 5.9 se muestran los valores de  $X_{L02}=X_L'$  y de  $t_{02}=t'$ , así como los de  $D_T^L$  resultantes de los mejores ajustes obtenidos al aplicar la ecuación (5.9) a los segundos tramos de las representaciones de los resultados experimentales.

Conviene poner de manifiesto que los valores de  $t_{02}$  de la citada tabla 5.9, y así como los de dicha variable a los que se hará referencia en adelante, son los resultantes de restar del tiempo determinado experimentalmente el correspondiente al periodo de inducción ( $t_0$ ), en cada caso.

Las curvas correspondientes a los mejores ajustes obtenidos se muestran en las figuras 5.38 a 5.55 (segundo tramo de las líneas azules de trazo continuo), junto con los valores de los resultados experimentales obtenidos en cada caso y los valores respectivos de las variables de operación.

Como puede apreciarse la ecuación (5.9) se ajusta muy bien a los resultados experimentales, en el intervalo de valores más alto del grado de conversión.

Tabla 5.9 Valores de  $X_{L,02} = X_L'$  y de  $t_{02} = t'$  y de  $D_T^L$  obtenidos en los mejores ajustes de la ecuación (5.9); ( $L=0.007$  m;  $S_5=0.00125$  m<sup>2</sup>).

T (°C)	$d_{ap}$ (kg/m <sup>3</sup> )	$t_{02}$ (min)	$X_{L,02}$	$D_T^L$ (m <sup>2</sup> /min)
825	1850	7.44	0.48	0.00044
825	1950	7.74	0.49	0.00027
825	2050	8.04	0.48	0.00016
850	1850	5.88	0.55	0.00053
850	1950	6.13	0.55	0.00031
850	2050	6.23	0.54	0.00019
875	1850	5.52	0.66	0.00064
875	1950	5.63	0.65	0.00035
875	2050	5.63	0.63	0.00021
900	1850	4.45	0.70	0.00074
900	1950	4.92	0.74	0.00041
900	2050	4.42	0.66	0.00024
925	1850	3.91	0.75	0.00085
925	1950	4.50	0.81	0.00048
925	2050	4.72	0.82	0.00028
950	1850	3.52	0.82	0.00098
950	1950	4.32	0.91	0.00056
950	2050	4.62	0.93	0.00032

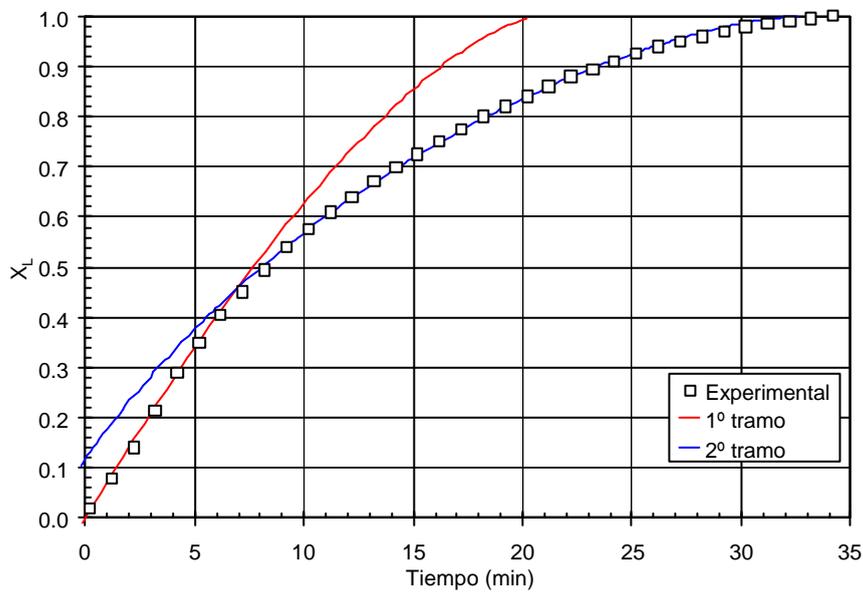


Figura 5.38 Ajuste de los resultados experimentales con las ecuaciones (5.9) y (5.10).  
 $T=825^{\circ}\text{C}$ ,  $d_{ap}=1850$  kg/m<sup>3</sup>.

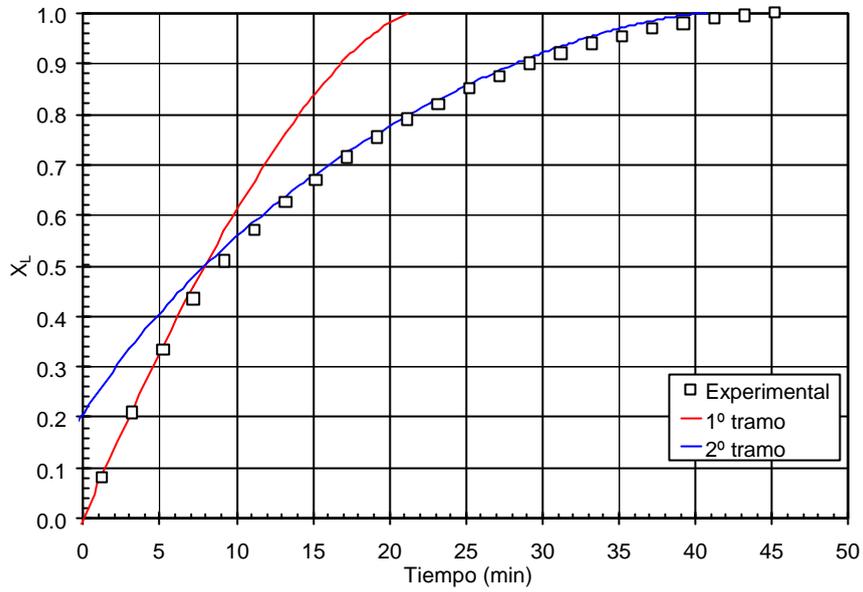


Figura 5.39 Ajuste de los resultados experimentales con las ecuaciones (5.9) y (5.10).  
 $T=825^{\circ}\text{C}$ ,  $d_{ap}=1950 \text{ kg/m}^3$ .

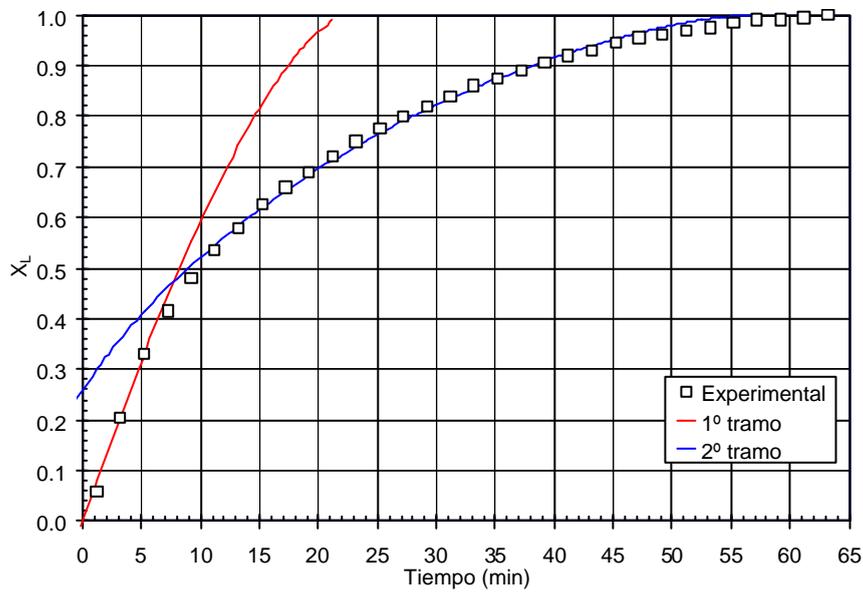


Figura 5.40 Ajuste de los resultados experimentales con las ecuaciones (5.9) y (5.10).  
 $T=825^{\circ}\text{C}$ ,  $d_{ap}=2050 \text{ kg/m}^3$ .

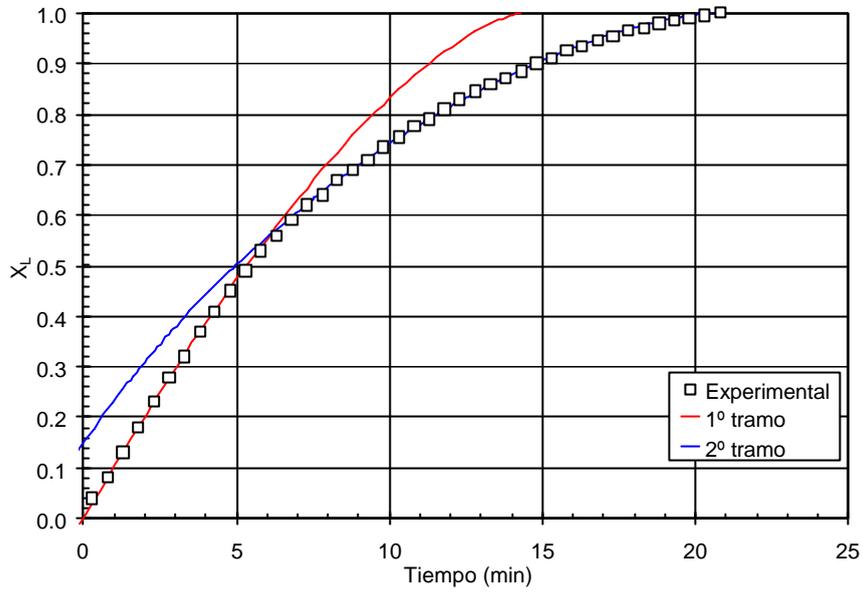


Figura 5.41 Ajuste de los resultados experimentales con las ecuaciones (5.9) y (5.10).  
 $T=850^{\circ}\text{C}$ ,  $d_{ap}=1850 \text{ kg/m}^3$ .

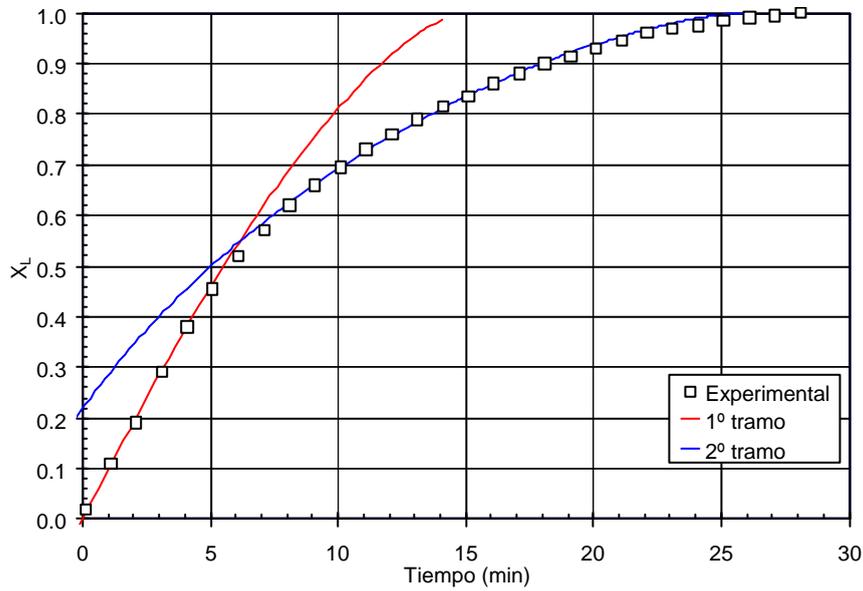


Figura 5.42 Ajuste de los resultados experimentales con las ecuaciones (5.9) y (5.10).  
 $T=850^{\circ}\text{C}$ ,  $d_{ap}=1950 \text{ kg/m}^3$ .

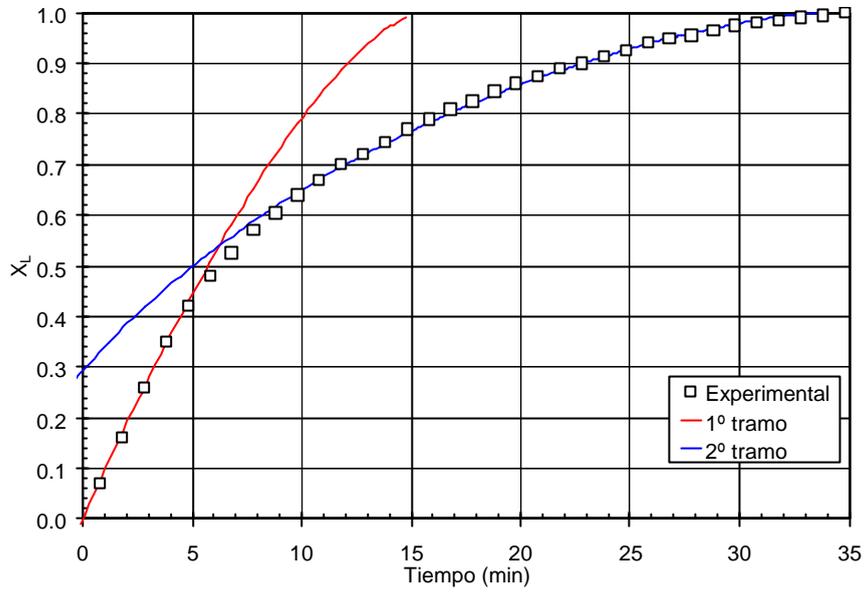


Figura 5.43 Ajuste de los resultados experimentales con las ecuaciones (5.9) y (5.10).  
 $T=850^{\circ}\text{C}$ ,  $d_{ap}=2050 \text{ kg/m}^3$ .

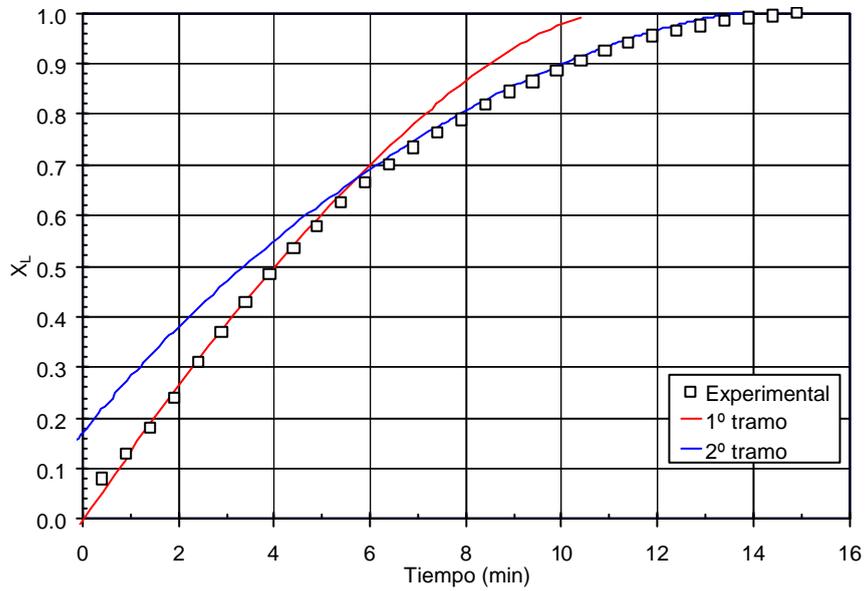


Figura 5.44 Ajuste de los resultados experimentales con las ecuaciones (5.9) y (5.10).  
 $T=875^{\circ}\text{C}$ ,  $d_{ap}=1850 \text{ kg/m}^3$ .

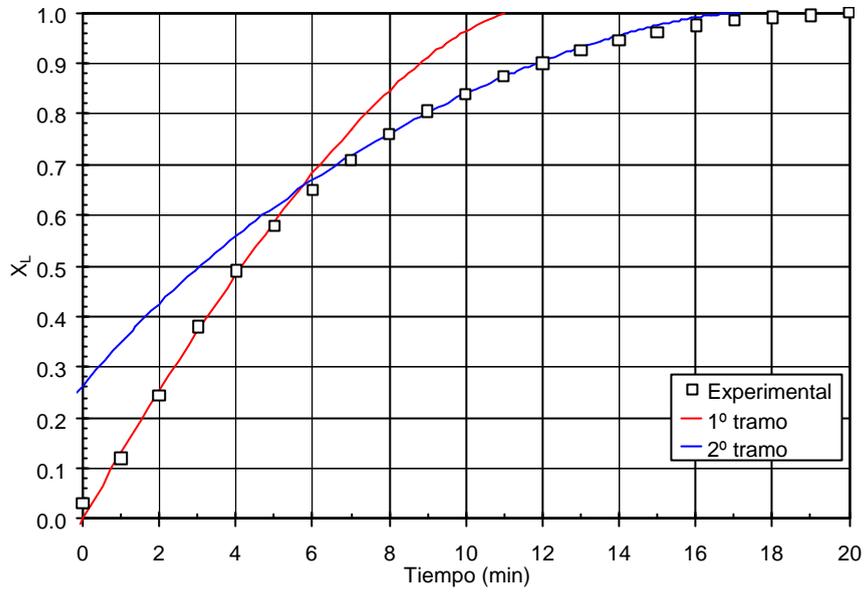


Figura 5.45 Ajuste de los resultados experimentales con las ecuaciones (5.9) y (5.10).  
 $T=875^{\circ}\text{C}$ ,  $d_{ap}=1950 \text{ kg/m}^3$ .

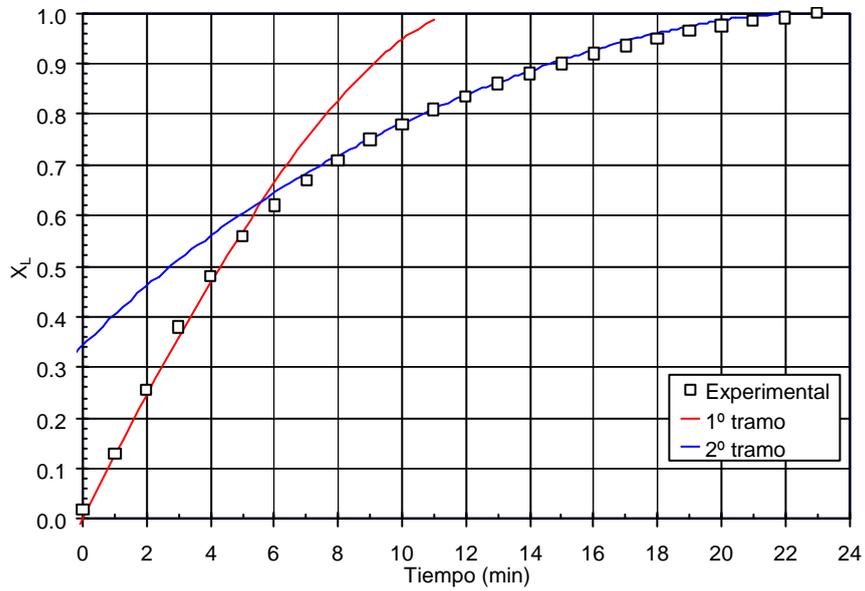


Figura 5.46 Ajuste de los resultados experimentales con las ecuaciones (5.9) y (5.10).  
 $T=875^{\circ}\text{C}$ ,  $d_{ap}=2050 \text{ kg/m}^3$ .

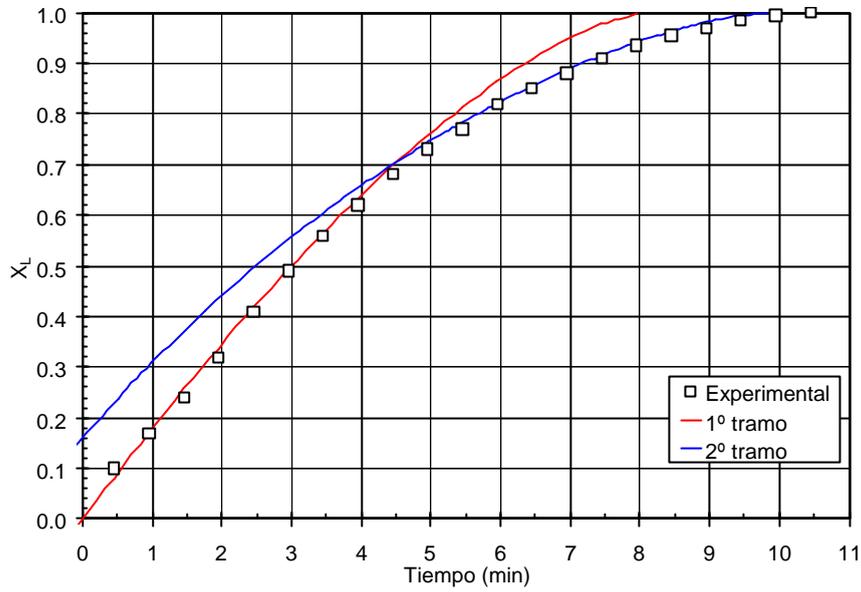


Figura 5.47 Ajuste de los resultados experimentales con las ecuaciones (5.9) y (5.10).  
 $T=900^{\circ}\text{C}$ ,  $d_{ap}=1850\text{ kg/m}^3$ .

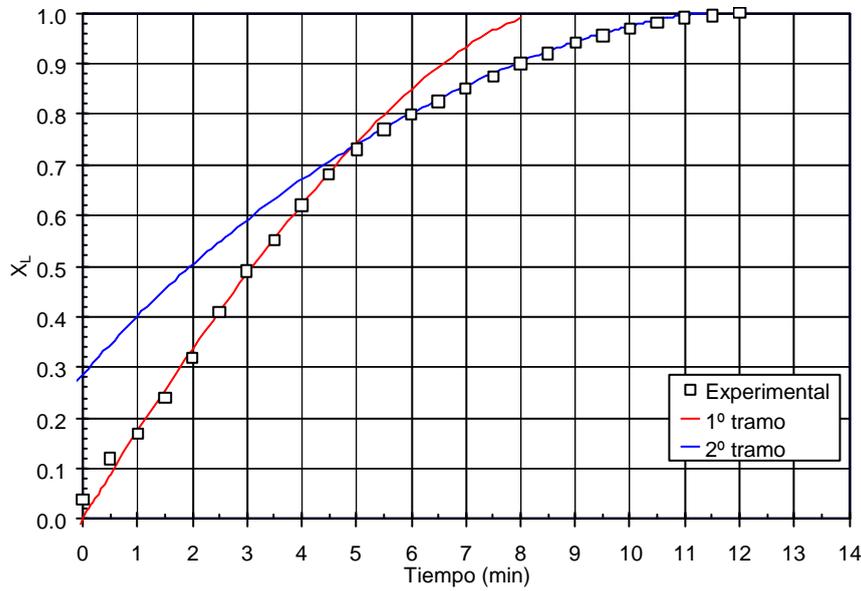


Figura 5.48 Ajuste de los resultados experimentales con las ecuaciones (5.9) y (5.10).  
 $T=900^{\circ}\text{C}$ ,  $d_{ap}=1950\text{ kg/m}^3$ .

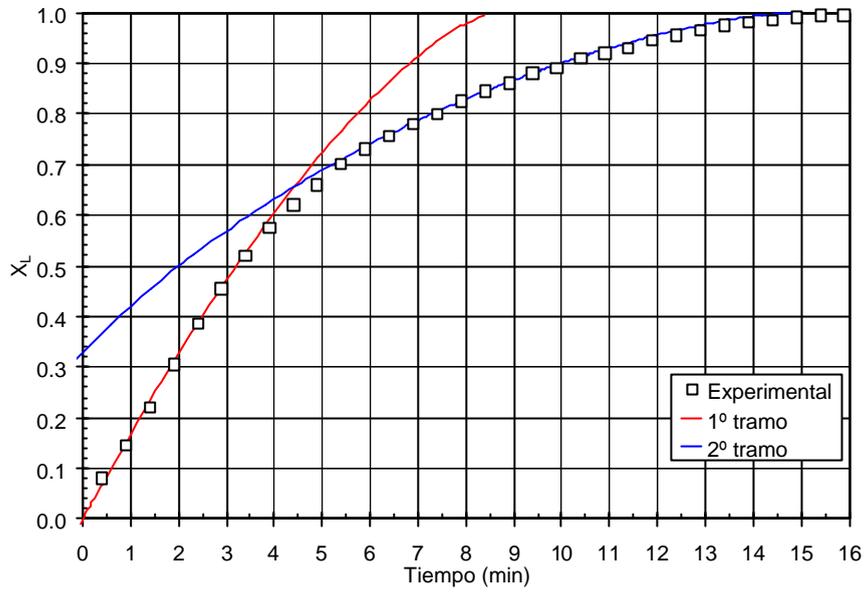


Figura 5.49 Ajuste de los resultados experimentales con las ecuaciones (5.9) y (5.10).  
 $T=900^{\circ}\text{C}$ ,  $d_{ap}=2050 \text{ kg/m}^3$ .

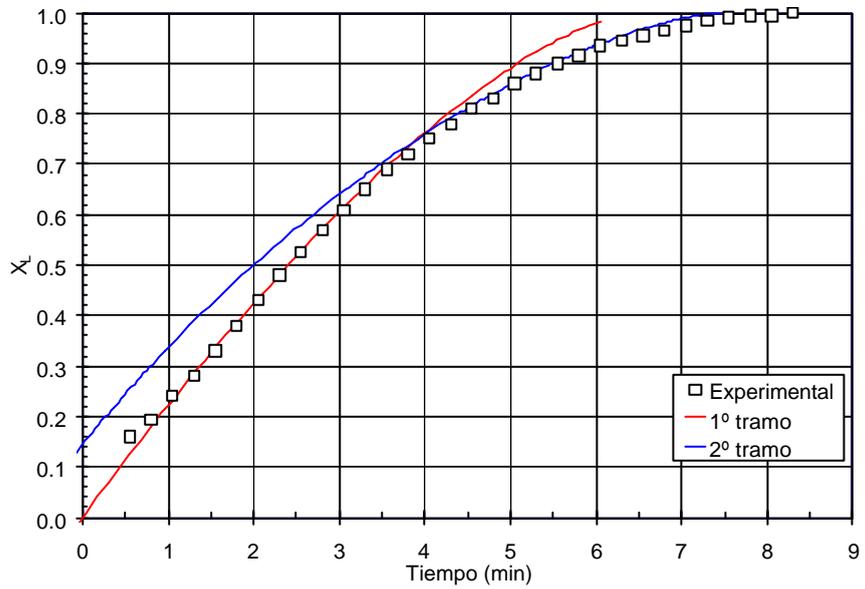


Figura 5.50 Ajuste de los resultados experimentales con las ecuaciones (5.9) y (5.10).  
 $T=925^{\circ}\text{C}$ ,  $d_{ap}=1850 \text{ kg/m}^3$ .

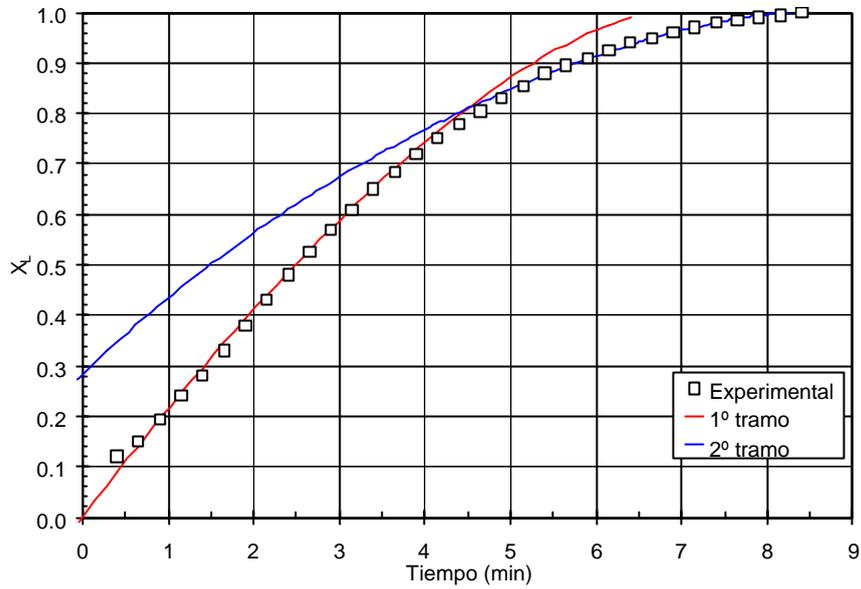


Figura 5.51 Ajuste de los resultados experimentales con e las ecuaciones (5.9) y (5.10).  
 $T=925^{\circ}\text{C}$ ,  $d_{ap}=1950\text{ kg/m}^3$ .

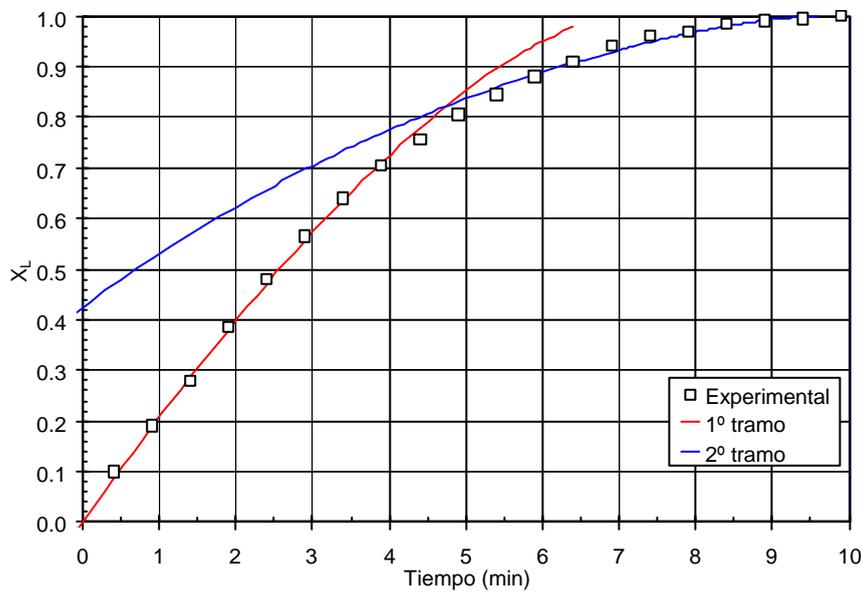


Figura 5.52 Ajuste de los resultados experimentales con las ecuaciones (5.9) y (5.10).  
 $T=925^{\circ}\text{C}$ ,  $d_{ap}=2050\text{ kg/m}^3$ .

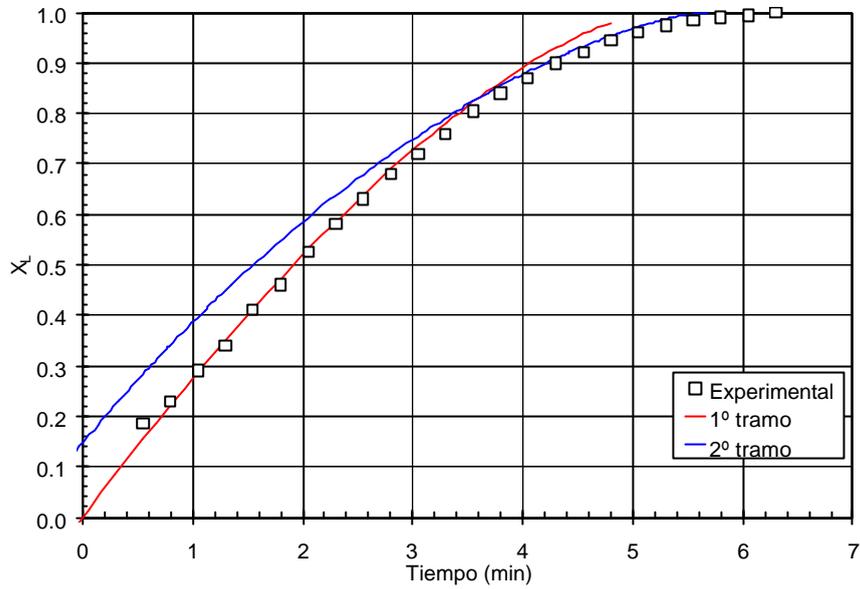


Figura 5.53 Ajuste de los resultados experimentales con las ecuaciones (5.9) y (5.10).  
 $T=950^{\circ}\text{C}$ ,  $d_{ap}=1850\text{ kg/m}^3$ .

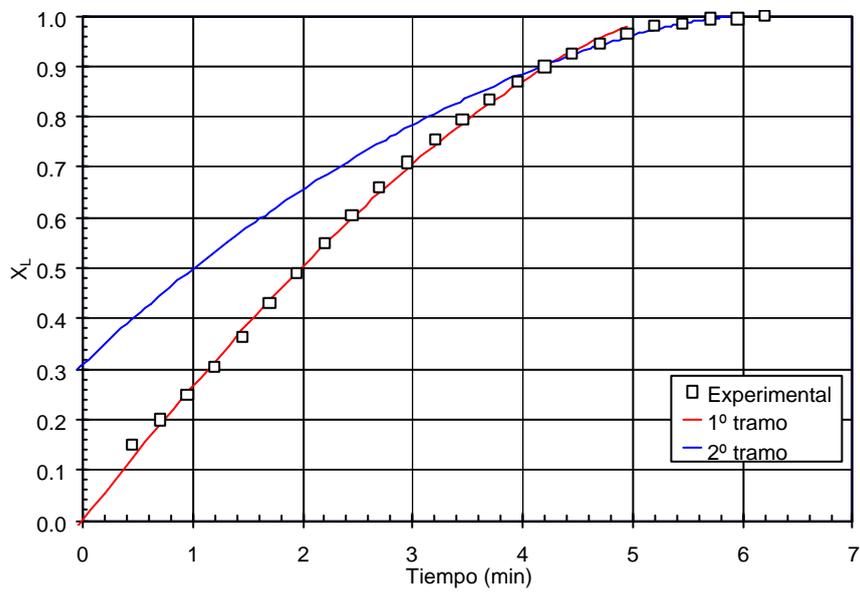


Figura 5.54 Ajuste de los resultados experimentales con las ecuaciones (5.9) y (5.10).  
 $T=950^{\circ}\text{C}$ ,  $d_{ap}=1950\text{ kg/m}^3$ .

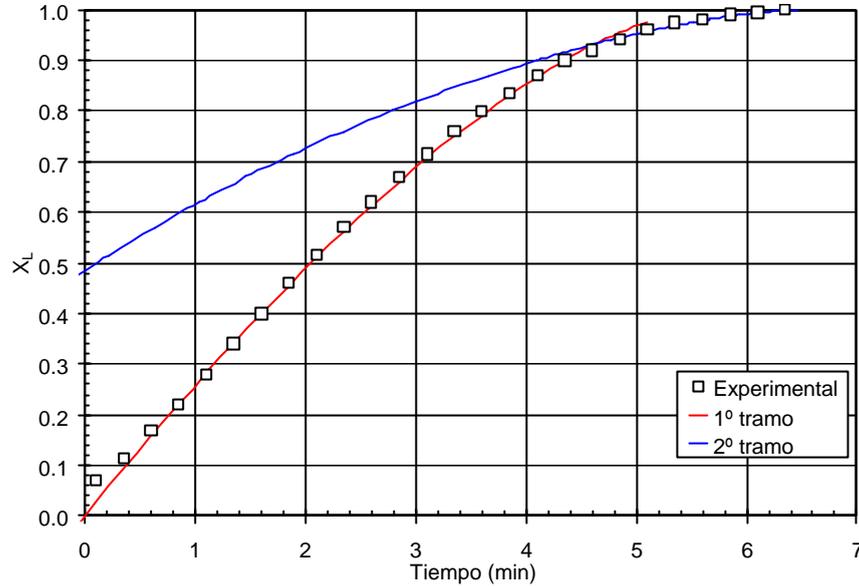


Figura 5.55 Ajuste de los resultados experimentales con las ecuaciones (5.9) y (5.10).  
 $T=950^{\circ}\text{C}$ ,  $d_{ap}=2050\text{ kg/m}^3$ .

En la figura 5.56 se ha representado, en coordenadas semi-logarítmicas, la variación del producto ( $k \cdot S_i^L$ ) que incluye la constante cinética de la etapa química, así como la de los valores del coeficiente de difusión  $D_T^L$  para cada una de las tres densidades aparentes de pieza ensayadas, frente a la inversa de la temperatura de operación, expresada en  $K$ .

Como puede apreciarse resultaron líneas rectas de pendiente negativa, de acuerdo con la ecuación de tipo exponencial a la que deben adaptarse, que se ajustaron a las ecuaciones (5.11) para el producto ( $k \cdot S_i^L$ ), y (5.12), (5.13) y (5.14) para  $D_T^L$  en las probetas de densidades aparentes 1850, 1950 y 2050  $\text{kg/m}^3$  respectivamente:

$$k \cdot S_i^L = 0.9290 \cdot \exp\left(-\frac{123027}{R \cdot T}\right) \quad (5.11)$$

$$D_T^L = 1.0814 \cdot \exp\left(-\frac{71144}{R \cdot T}\right) \quad (5.12)$$

$$D_T^L = 0.3333 \cdot \exp\left(-\frac{65184}{R \cdot T}\right) \quad (5.13)$$

$$D_T^L = 0.1241 \cdot \exp\left(-\frac{60734}{R \cdot T}\right) \quad (5.14)$$

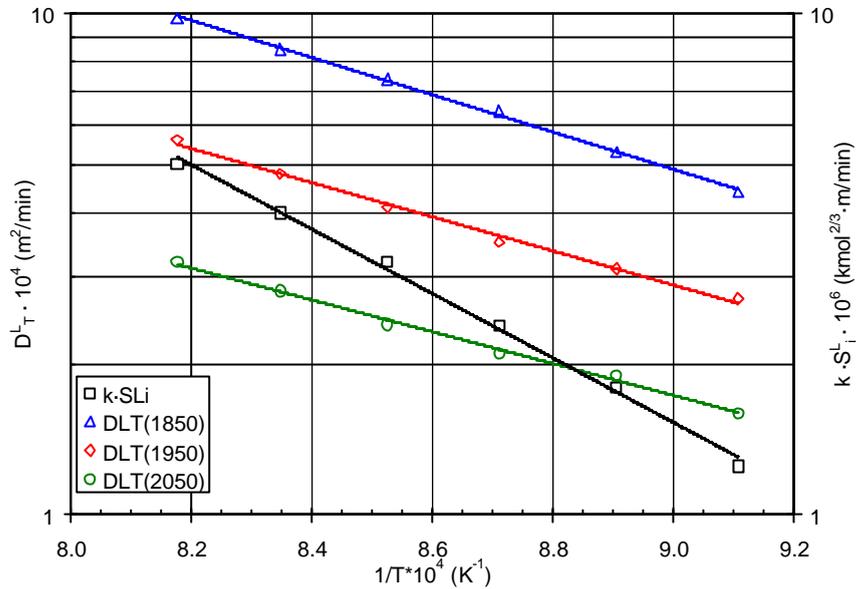


Figura 5.56 Variación de las constantes cinéticas de las ecuaciones (5.9) y (5.10) con la temperatura de operación.

#### 5.2.4.2. Influencia del espesor de la pieza

De acuerdo con los resultados expuestos en la figura 5.34, la variación de espesor de las probetas en las que se produce la descomposición de las partículas de calcita, influye sobre la variación de la pendiente de las curvas de  $X_L=f(t)$ , de forma cualitativa, en proporción inversa al espesor.

Partiendo del supuesto, de que la variación del grado de conversión con el tiempo de reacción, en condiciones isotérmicas, puede representarse mediante las ecuaciones (5.10) y (5.9) aplicadas sucesivamente, de acuerdo con lo concluido en el apartado anterior, se ha operado en la forma descrita en dicho apartado para aplicarlas a los resultados experimentales obtenidos en los experimentos realizados a 875°C, utilizando probetas de densidad aparente de 1950 kg/m<sup>3</sup> y un contenido de calcita del 15.0 % en peso, ensayando cuatro espesores de probeta diferentes: 5.0, 7.0, 9.0 y 12.0 mm respectivamente.

Al aplicar la ecuación (5.10), utilizando los valores del producto ( $k \cdot S_i^L$ ), correspondientes a las condiciones de operación empleadas que se detallan en la tabla 5.8, se adaptó bien a los resultados experimentales correspondientes al intervalo de valores más bajos del grado de conversión, como era de esperar.

Sin embargo, al tratar de aplicar la ecuación (5.9) al intervalo de valores de  $X_L$  más alto, fue preciso utilizar valores de la difusividad efectiva ( $D_T^L$ ) diferentes, para cada espesor de probeta, con el fin de optimizar el ajuste a los resultados experimentales, como puede apreciarse en la tabla 5.10.

En la tabla 5.10 se muestran, junto a los respectivos valores de  $L$ , los correspondientes de  $X_{L02}=X_L'$  y de  $t_{02}=t'$ , resultantes de los mejores ajustes obtenidos. En las figuras 5.57 a 5.60 se han representado (en línea continua), junto a los valores experimentales, las curvas obtenidas, en los mejores ajustes, para los cuatro experimentos realizados con diferente espesor de probeta, sustituyendo, en cada caso, el correspondiente valor de dicha variable ( $L$ ). Como puede apreciarse las líneas obtenidas, al aplicar las ecuaciones mencionadas a los dos tramos que se vienen considerando, se ajustan muy bien a los resultados experimentales, confirmando la validez del modelo para representar las variaciones de espesor de pieza.

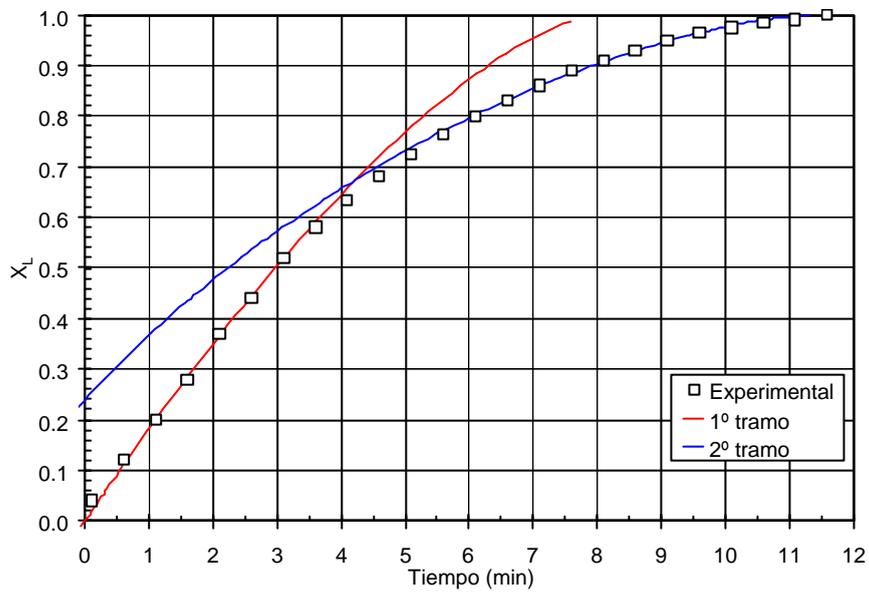
El aumento del valor de  $D_T^L$  a medida que lo hace el espesor de la pieza ( $L$ ), puede deberse a los gradientes de presión que se producen a lo largo de su espesor durante el proceso de conformado por prensado unidireccional en seco. Estos gradientes de presión que se producen durante el prensado, debido al rozamiento entre el polvo que se está prensando y la pared del molde, producen a su vez gradientes de compacidad o porosidad en la pieza que se acentúan a medida que aumenta la relación espesor/diámetro de ésta [77].

Otra posible causa que podría justificar el aumento del valor de  $D_T^L$  es el mayor tiempo de residencia de las piezas en el interior del reactor a medida que aumenta su espesor. Así, el aumento del tiempo de residencia favorece el avance del proceso de sinterización de las piezas, lo que conduce, como ya se ha comentado en el apartado 5.2.4, a un aumento del radio de los poros y, con ello, del coeficiente de permeabilidad de las piezas.

Ambas causas justificarían el aumento del valor de la difusividad efectiva ( $D_T^L$ ) con el espesor de las probetas, observado en los ensayos realizados.

**Tabla 5.10** Valores de  $X_{L02}=X_L'$  y de  $t_{02}=t'$  obtenidos en los mejores ajustes de las ecuaciones (5.10) y (5.9), junto a los correspondientes de  $L$  ( $T=875^\circ\text{C}$ ;  $S_8=0.00125 \text{ m}^3$ ;  $d_{ap}=1950 \text{ kg/m}^3$ ; 15.0 % de calcita, en peso).

L (m)	$t_0$ (min)	$t_{02}$ (min)	$X_{L02}$	$D_T^L$ ( $\text{m}^2/\text{min}$ )
0.0050	0.9	4.22	0.67	0.00031
0.0070	1.0	5.63	0.65	0.00035
0.0090	1.2	6.83	0.62	0.00044
0.0120	1.6	8.84	0.60	0.00060



**Figura 5.57** Ajuste de los resultados experimentales con las ecuaciones (5.9) y (5.10).  $T=875^\circ\text{C}$ ,  $d_{ap}=1950 \text{ kg/m}^3$ ,  $L=5.0 \text{ mm}$ .

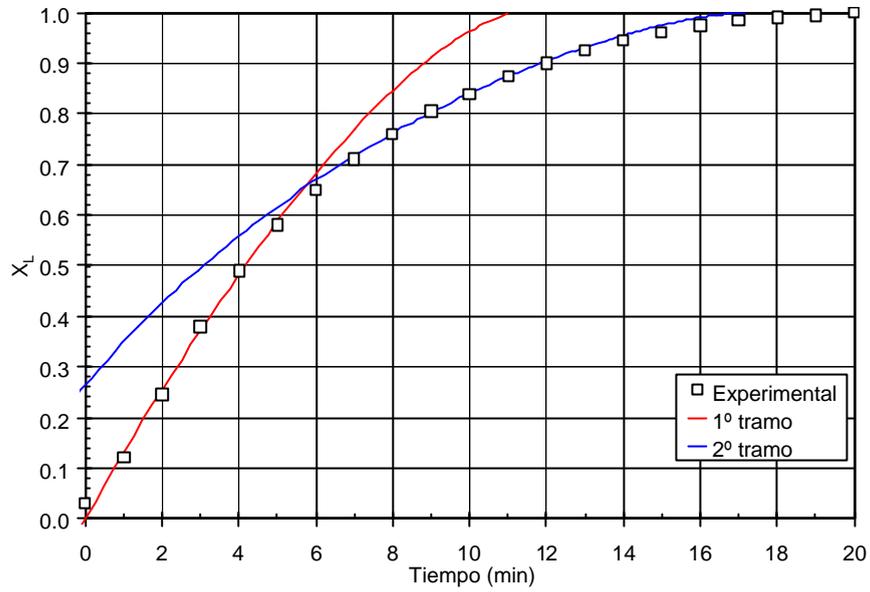


Figura 5.58 Ajuste de los resultados experimentales con las ecuaciones (5.9) y (5.10).  
 $T=875^{\circ}\text{C}$ ,  $d_{ap}=1950 \text{ kg/m}^3$ ,  $L=7.0 \text{ mm}$ .

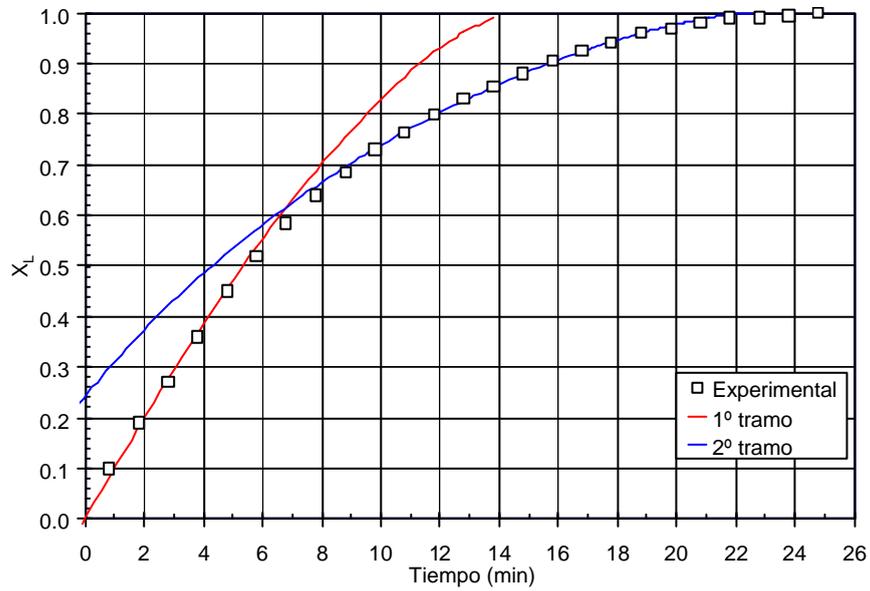


Figura 5.59 Ajuste de los resultados experimentales con las ecuaciones (5.9) y (5.10).  
 $T=875^{\circ}\text{C}$ ,  $d_{ap}=1950 \text{ kg/m}^3$ ,  $L=9.0 \text{ mm}$ .

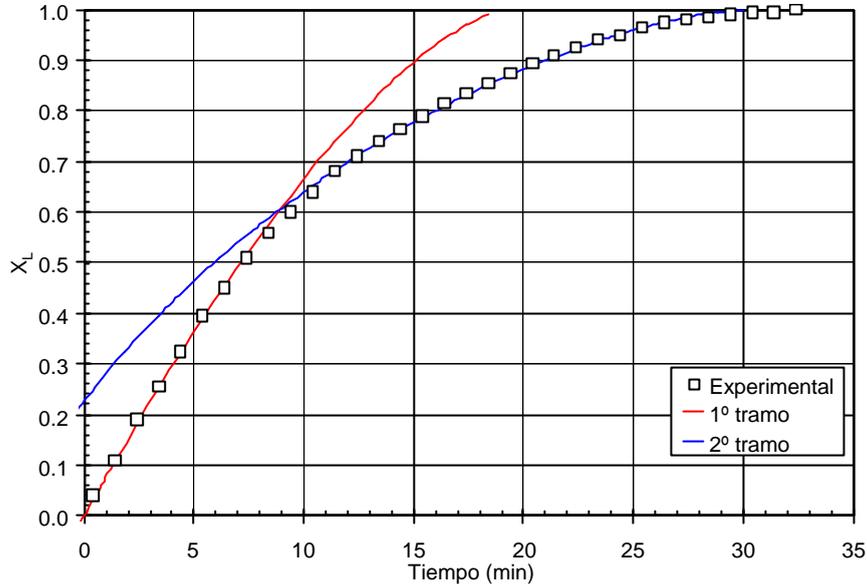


Figura 5.60 Ajuste de los resultados experimentales con las ecuaciones (5.9) y (5.10).  
 $T=875^{\circ}\text{C}$ ,  $d_{ap}=1950\text{ kg/m}^3$ ,  $L=12.0\text{ mm}$ .

#### 5.2.4.3. Influencia del contenido en $\text{CaCO}_3$ inicial de la probeta

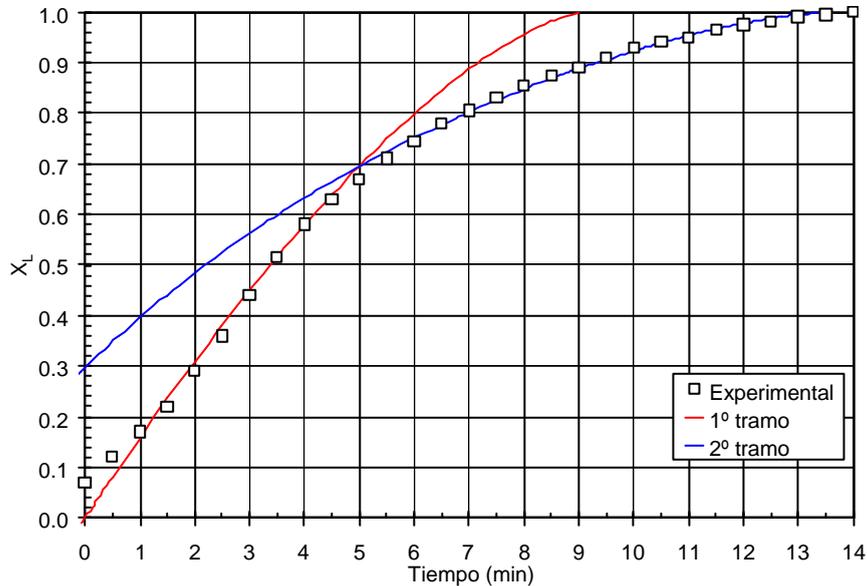
Según se desprende de las representaciones de la figura 5.36, la variación de la concentración de partículas de calcita en las probetas, afecta a la pendiente de las curvas de  $X_L=f(t)$ , de modo que al aumentar la concentración de dicho componente se desplazan las curvas hacia el eje de abscisas, es decir disminuye su pendiente para un valor dado del tiempo de reacción ( $t$ ). Este hecho es también coherente cualitativamente con las ecuaciones (5.9) y (5.10) que se proponen.

En consecuencia, se ha operado en la forma descrita en los dos apartados anteriores para comprobar si dichas ecuaciones, aplicadas secuencialmente, permitían correlacionar los resultados experimentales obtenidos en los cuatro experimentos realizados a  $875^{\circ}\text{C}$ , con probetas de densidad aparente de  $1950\text{ kg/m}^3$  y un espesor de  $7.0\text{ mm}$ , ensayando cuatro valores del contenido inicial de calcita: 11.0%; 13.0%; 15.0%; y 17.0%, en peso, a los que corresponden concentraciones iniciales de  $\text{CaCO}_3$  ( $c_B^{L0}$ ) de 2.145; 2.535; 2.925 y  $3.315\text{ kmol de CaCO}_3/\text{m}^3$  de probeta, respectivamente. Al aplicar las ecuaciones (5.10) y (5.9) se han utilizado los valores del producto ( $k \cdot S^L_i$ ) y del coeficiente de difusión  $D^L_T$ , correspondientes a las condiciones de operación a las que se realizaron dichos ensayos, que se detallan en las tablas 5.8 y 5.9.

En la tabla 5.11 se detallan, junto con los valores de  $c_B^{L0}$ , los correspondientes de  $X_{L02}=X_L'$  y de  $t_{02}=t'$ , resultantes de los mejores ajustes obtenidos. En las figuras 5.61 a 5.64 se han representado (en línea continua), junto a los valores experimentales, las curvas obtenidas, para los cuatro experimentos realizados con diferente concentración de calcita ( $c_B^{L0}$ ), al sustituir en las ecuaciones (5.10) y (5.9) el correspondiente valor de dicha variable. Como puede apreciarse, las líneas obtenidas, al aplicar las ecuaciones mencionadas a los dos tramos que se vienen considerando, se ajustan muy bien a los resultados experimentales, confirmando la validez del modelo para cualquier concentración inicial de calcita en la pieza, al menos dentro del intervalo de concentraciones estudiado.

**Tabla 5.11** Valores de  $X_{L02}=X_L'$  y de  $t_{02}=t'$  obtenidos en los mejores ajustes de las ecuaciones (5.10) y (5.9), junto a los correspondientes de  $c_B^{L0}$  ( $T=875^\circ\text{C}$ ;  $S_s=0.00125\text{ m}^2$ ;  $d_{ap}=1950\text{ kg/m}^3$ ;  $L=0.007\text{ m}$ ).

Contenido de $\text{CaCO}_3$ (% en peso)	$c_B^{L0}$ (kmol $\text{CaCO}_3/\text{m}^3$ pieza)	$t_0$ (min)	$t_{02}$ (min)	$X_{L02}$	$D_T^L$ ( $\text{m}^2/\text{min}$ )
11.0	2.145	1.0	4.92	0.69	0.00035
13.0	2.535	0.9	5.23	0.66	0.00035
15.0	2.925	1.0	5.63	0.65	0.00035
17.0	3.315	1.0	5.43	0.59	0.00035



**Figura 5.61** Ajuste de los resultados experimentales con las ecuaciones (5.9) y (5.10).  $T=875^\circ\text{C}$ ,  $d_{ap}=1950\text{ kg/m}^3$ ,  $L=7.0\text{ mm}$ ,  $c_B^{L0}=2.145\text{ kmol/m}^3$ .

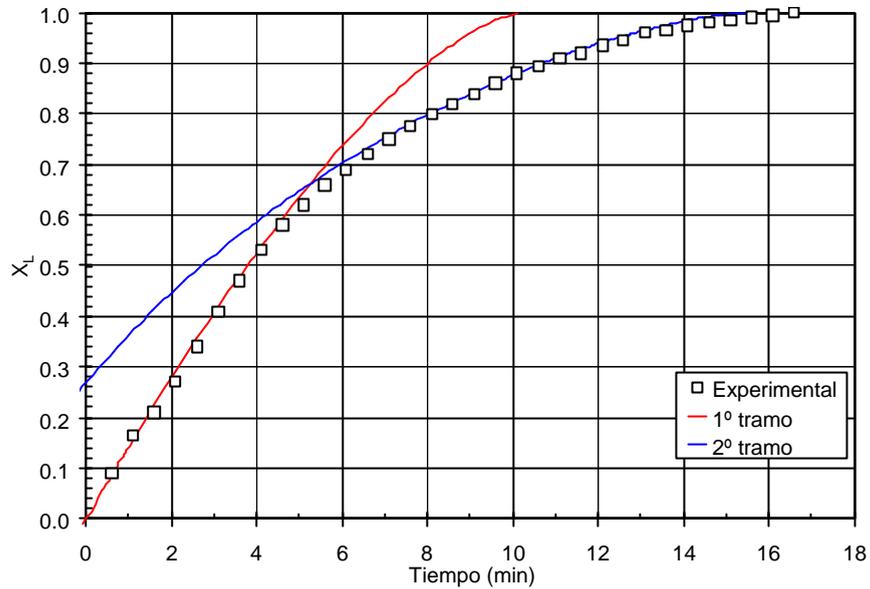


Figura 5.62 Ajuste de los resultados experimentales con las ecuaciones (5.9) y (5.10).  
 $T=875^{\circ}\text{C}$ ,  $d_{ap} 1950 \text{ kg/m}^3$ ,  $L=7.0 \text{ mm}$ ,  $c_B^{L0} = 2.535 \text{ kmol/m}^3$ .

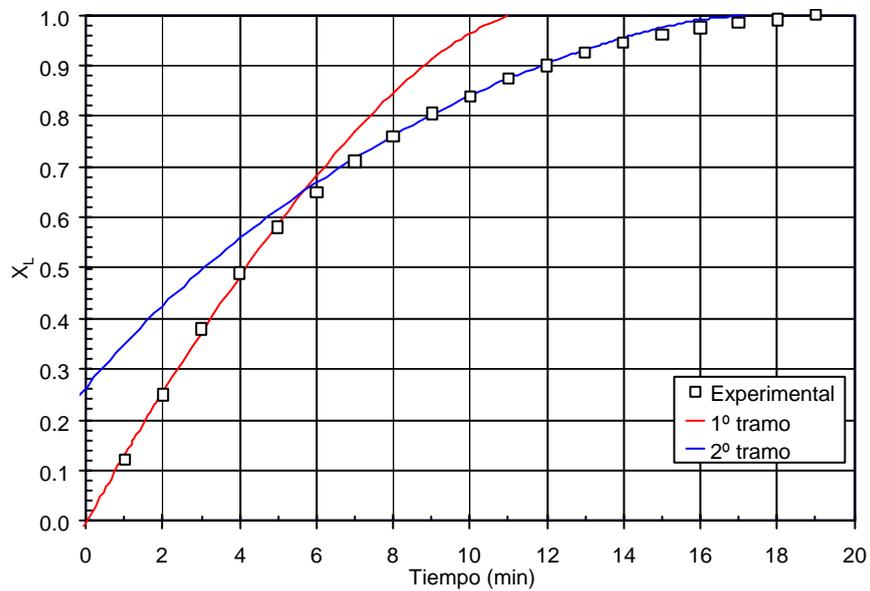


Figura 5.63 Ajuste de los resultados experimentales con las ecuaciones (5.9) y (5.10).  
 $T=875^{\circ}\text{C}$ ,  $d_{ap} 1950 \text{ kg/m}^3$ ,  $L=7.0 \text{ mm}$ ,  $c_B^{L0} = 2.925 \text{ kmol/m}^3$ .

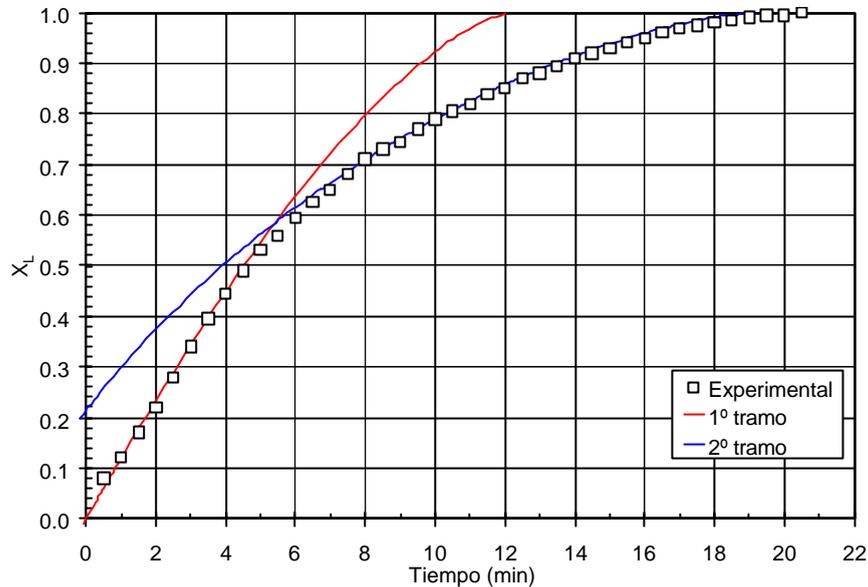


Figura 5.64 Ajuste de los resultados experimentales con las ecuaciones (5.9) y (5.10).  
 $T=875^{\circ}\text{C}$ ,  $d_{ap} 1950 \text{ kg/m}^3$ ,  $L=7.0 \text{ mm}$ ,  $c_B^{L0} = 3.315 \text{ kmol/m}^3$ .

### 5.2.5. Validez de las ecuaciones propuestas

Las ecuaciones propuestas son únicamente válidas para experimentos realizados en condiciones isotérmicas, en el intervalo de temperaturas estudiado, y para las composiciones ensayadas, el tamaño medio y la naturaleza de las partículas de calcita empleadas y las condiciones de prensado utilizadas para conformar las piezas o probetas (densidad aparente).

En efecto, todos estos factores influyen sobre la concentración de calcita y en las características microestructurales (porosidad, radio medio de poro, etc...) de la pieza o probeta conformada que, a su vez, afectan a los valores de  $D_T^L$  y probablemente a las energías aparentes de activación de dicho coeficiente y del producto ( $k \cdot S_i^L$ ).

No obstante, el modelo cinético de núcleo sin reaccionar considerado creemos que es válido y puede aplicarse para condiciones de operación fuera del intervalo de valores ensayado, adaptando las ecuaciones de partida a la naturaleza y el tamaño de las partículas de calcita que se utilicen y a la forma de las probetas conformadas. Por otra parte la ecuación (5.9) o la (5.10) que se deduce de ella suprimiendo la resistencia correspondiente a la etapa de difusión, que se han deducido para experimentos desarrollados en condiciones isotérmicas, pueden aplicarse a casos en que el tratamiento

térmico se efectúe en condiciones no isotérmicas, a temperatura de calentamiento constante, como se verá en el apartado siguiente.

### 5.2.6. Aplicación a condiciones de operación diferentes a las ensayadas

La aplicación de las ecuaciones (5.10) y (5.9), sustituyendo en ellas el valor del producto ( $k \cdot S^L_i$ ) por la ecuación (5.11) y el de la difusividad  $D^L_T$  por una de las ecuaciones (5.12) a (5.14), según la porosidad de la probeta de que se trate, para tratar de reproducir los resultados experimentales obtenidos, no tiene ninguna dificultad ya que se dispone, en cada caso, de los valores de  $X_{L02}=X_L'$  y de  $t_{02}=t'$  necesarios para cambiar de ecuación, durante la integración, en las tablas 5.9 a 5.11. Operando de esta forma se ha conseguido reproducir los resultados experimentales de todos los experimentos realizados con una fidelidad análoga a la obtenida con el mejor ajuste de los resultados que se han representado en las figuras 5.38 a 5.64.

El problema surge cuando:

- a) Dentro del intervalo de temperaturas estudiado, se desea integrar dichas ecuaciones, en condiciones isotérmicas, a una temperatura diferente de las seis ensayadas porque, en principio, se desconocen los valores correspondientes de  $X_{L02}=X_L'$  y de  $t_{02}=t'$  donde debe terminar de aplicarse la ecuación (5.10) y debe empezar a aplicarse la ecuación (5.9), al efectuar la integración para deducir la relación entre  $X_L$  y  $t$ , a las condiciones preestablecidas.
- b) Se intenta aplicar las ecuaciones (5.10) y (5.9), oportunamente modificadas, como se verá a continuación, para obtener, en condiciones no isotérmicas y a velocidad de calentamiento constante, la relación entre  $X_L$  y  $t$ , en todo el intervalo de valores de  $X_L$ , por la misma razón.

Para tratar de obviar dicha dificultad se trató de obtener una correlación entre los valores de  $X_{L02}=X_L'$  y de  $t_{02}=t'$  y la temperatura de operación ( $T$ ). Con este objetivo se representaron los valores de dichas variables, obtenidos a las seis temperaturas de operación ensayadas, frente a los respectivos valores de la temperatura. En las figuras 5.65 y 5.66 se muestran las representaciones obtenidas en coordenadas rectangulares.

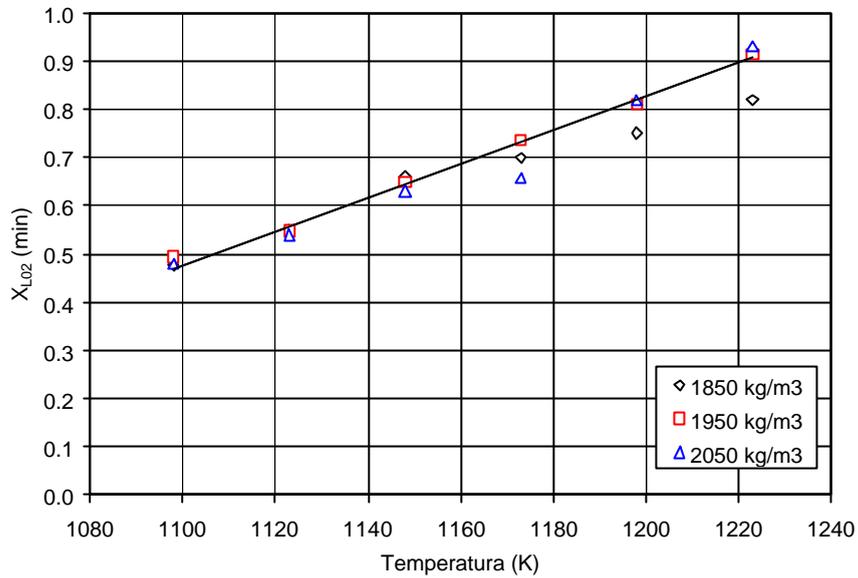


Figura 5.65 Variación de los valores de  $X_{L,O_2}=X_L'$  de la tabla 5.9 con la temperatura de operación (K).

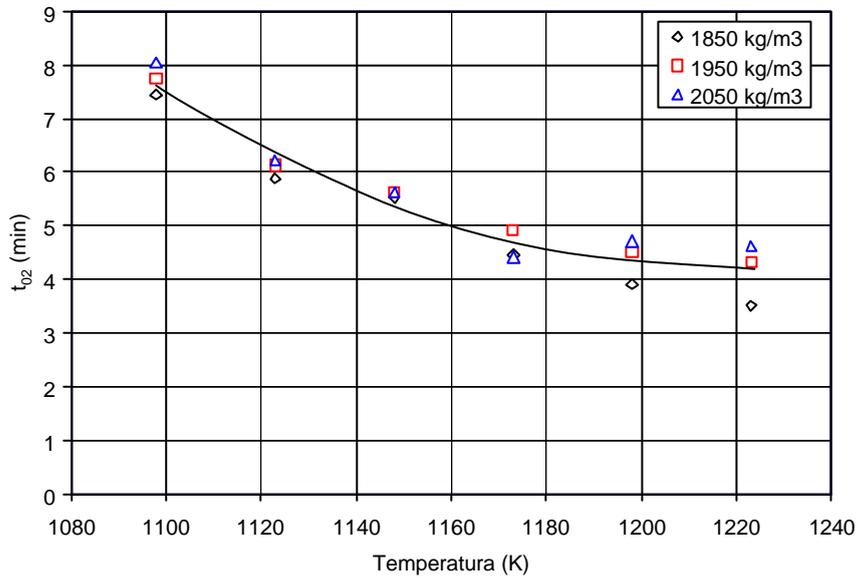


Figura 5.66 Variación de los valores de  $t_{O_2}=t'$  de la tabla 5.9 con la temperatura de operación (K).

En la figura 5.65 puede apreciarse que los puntos experimentales representativos de la variación de  $X_{L02} = X_L'$  con la temperatura de operación, a las tres porosidades (densidades aparentes) de probeta estudiadas, se adaptan prácticamente a una línea recta única, excepto un punto de las probetas de densidad aparente inicial de  $2050 \text{ kg/m}^3$ , correspondiente a  $900^\circ\text{C}$  ( $1173 \text{ K}$ ), y dos puntos de las probetas de densidad aparente inicial de  $1850 \text{ kg/m}^3$ , correspondientes a las temperaturas de  $925^\circ\text{C}$  ( $1198 \text{ K}$ ) y  $950^\circ\text{C}$  ( $1223 \text{ K}$ ). Despreciando estos tres puntos, el resto están situados prácticamente sobre una recta de ecuación:

$$X_{L02} = -3.367 + 0.003495 \cdot T \quad (5.15)$$

En esta ecuación la temperatura se ha expresado en  $K$ , por las razones que se exponen en el apartado siguiente.

En la figura 5.66 los valores de  $t_{02} = t'$  correspondientes a las tres densidades aparentes iniciales estudiadas, se adaptan prácticamente a una línea curva de ecuación:

$$t_{02} = 2.357 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 - 0.5746 \cdot T + 354.3 \quad (5.16)$$

En la que  $t_{02}$  viene expresado en minutos y la temperatura en  $K$ .

#### 5.2.6.1. Integración de las ecuaciones (5.10) y (5.9) en condiciones isotérmicas, a una temperatura diferente de las seis estudiadas, dentro del intervalo $825\text{-}950^\circ\text{C}$

En este caso basta con sustituir en la ecuación (5.15) la temperatura de operación (en  $K$ ) y calcular el correspondiente valor de  $X_{L02}$  hasta el que se integrará con la ecuación (5.10), siguiendo, a partir del mismo, integrando con la ecuación (5.9), hasta el valor deseado de  $X_L$ , utilizando, en cada uno de los dos tramos, los valores de los parámetros cinéticos, calculados a partir de las ecuaciones (5.11) y (5.12) a (5.14) según proceda, correspondientes a la temperatura elegida.

#### 5.2.6.2. Aplicación de las ecuaciones (5.10) y (5.9) a procesos desarrollados en condiciones no isotérmicas, a velocidad de calentamiento ( $\mathbf{a}$ ) constante.

Cuando el tratamiento térmico se realiza a velocidad de calentamiento constante, esta variable ( $\mathbf{a}$ ) se define mediante la expresión:

$$\mathbf{a} = \frac{dT}{dt} \quad (5.17)$$

que, en nuestro caso, se expresará en K/min. Separando variables en esta ecuación e integrando para las condiciones de contorno  $(t_0, T_0)$  resulta, despejando  $T$ :

$$T = T_0 + \mathbf{a} \cdot (t - t_0) \quad (5.18)$$

y si se despeja  $t$ :

$$t = t_0 + \frac{T - T_0}{\mathbf{a}} \quad (5.19)$$

Multiplicando el primer miembro de las ecuaciones (5.10) y (5.9), por  $dt/dT$  y el segundo por  $\mathbf{a}^{-1}$ , de acuerdo con la inversa de la ecuación (5.17), resulta:

$$\frac{dX_L}{dT} = \left( \frac{I}{L \cdot c_B^{L0}} \right) \cdot \left[ \frac{K_C \cdot c_B^{L0^{1/3}} \cdot (I - X_L)^{1/3} - c_Q^G}{\frac{K_C \cdot S_S}{k \cdot S_i^{L_i}}} \right] \cdot \mathbf{a}^{-1} \quad (5.20)$$

y

$$\frac{dX_L}{dT} = \left( \frac{I}{L \cdot c_B^{L0}} \right) \cdot \left[ \frac{K_C \cdot c_B^{L0^{1/3}} \cdot (I - X_L)^{1/3} - c_Q^G}{\frac{K_C \cdot S_S}{k \cdot S_i^{L_i}} + \frac{L \cdot X_L}{4 \cdot D_T^L}} \right] \cdot \mathbf{a}^{-1} \quad (5.21)$$

respectivamente.

Sustituyendo, en estas dos expresiones, el producto  $(k \cdot S_i^{L_i})$ ,  $K_C$  y  $D_T^L$  por las ecuaciones (5.11), (5.6) y (5.12) a (5.14), según proceda, respectivamente, pueden integrarse secuencialmente, si se conoce  $c_Q^G$ . La ecuación (5.20) se integrará desde las condiciones iniciales  $(T_0, X_{L0}=0)$  hasta el valor de  $X_L$  para el que la curva resultante de representar las parejas correspondientes de valores de  $X_L$  y  $T$  de la integral, en coordenadas rectangulares  $X_L$  frente a  $T$ , corte a la recta representativa de la ecuación (5.15) representada en el mismo grafico. Las coordenadas del punto de intersección serán las condiciones iniciales a partir de las que se integrará con la ecuación (5.21), hasta que se alcance el grado de conversión de la calcita deseado. A partir de las parejas de valores correspondientes de  $X_L$  y  $T$  se pueden calcular los respectivos de  $t$  (tiempo de reacción), mediante la ecuación (5.19), ya que se conoce  $T_0$  y  $t_0$  (este ultimo puede ser cero). Operando de esta forma se dispone de los valores correspondientes de las tres variables de operación;  $X_L$ ,  $T$  y  $t$ .

5.2.6.3. *Aplicación del modelo propuesto a procesos que se desarrollan, en condiciones no isothermas, según un ciclo térmico que puede asimilarse a una línea quebrada constituida por varios tramos de velocidad de calentamiento constante, aunque distinta, con posibles tramos a velocidad de calentamiento cero (isotermos): Ciclo térmico industrial de cocción de las piezas de azulejo.*

En este caso se opera, en cada tramo de velocidad de calentamiento constante ( $\mathbf{a}_i$ ) de que se compone el ciclo térmico total, en la forma descrita en el apartado anterior. El primer tramo se integra para las condiciones iniciales ( $T_0, X_{L0} = 0$ ), con la velocidad de calentamiento  $\mathbf{a}_1$ , y cada uno de los tramos restantes para las condiciones iniciales ( $T_{0i}, X_{L0i}$ ) que coinciden con los valores de  $X_L$  y  $T$  correspondientes al final del tramo anterior, sustituyendo en las ecuaciones (5.20) o (5.21) el valor de  $\mathbf{a}_i$  correspondiente y cambiando de una a otra ecuación cuando la curva representativa del proceso secuencial de integración corte a la recta de la ecuación (5.15), representada en el mismo gráfico, en coordenadas rectangulares, en el que se han representado las parejas de valores resultantes de la integración, en la forma  $X_L$  frente a  $T$ . Los valores correspondientes del tiempo de reacción pueden calcularse, para cada tramo mediante la ecuación:

$$t = t_{0i} + \frac{T - T_{0i}}{\mathbf{a}_i} \quad (5.22)$$

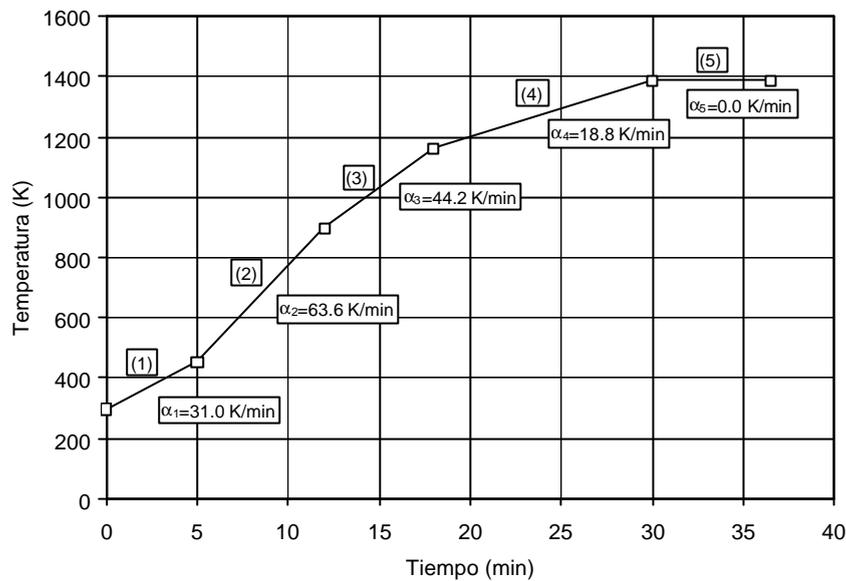
que resulta de aplicar la ecuación (5.19) a cada tramo de velocidad de calentamiento constante ( $\mathbf{a}_i$ ), siendo  $t_{0i}$  el tiempo de residencia correspondiente al comienzo de cada tramo de velocidad de calentamiento  $\alpha_i$  que coincide con el del final del tramo anterior.

Como ejemplo se aplicará el procedimiento a un ciclo de cocción industrial típico de piezas de azulejo. En la tabla 5.12 se detallan los valores correspondientes del tiempo de residencia de la pieza en el horno y de la temperatura de la pieza.

**Tabla 5.12 Variación de la temperatura de la pieza con el tiempo de permanencia en el horno en un ciclo de cocción industrial de azulejos.**

t (min)	T pieza (°C)	T pieza (K)	a (K/min)
0	25	298	-
5	180	453	31.0
12	625	898	63.6
18	890	1163	44.2
30	1115	1388	18.8
37	1115	1388	0.0

Al representar, en coordenadas rectangulares, los valores de la tabla 5.12, en la forma  $T$  frente a  $t$ , se obtuvo la representación gráfica que se muestra en la figura 5.67.



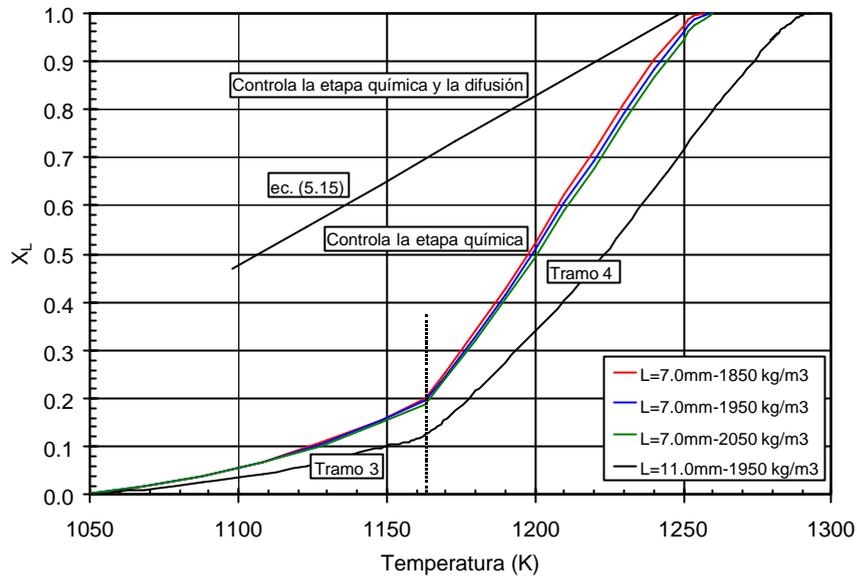
**Figura 5.67** Variación de la temperatura de pieza (K) con el tiempo de permanencia en el horno en un ciclo industrial de cocción de azulejos.

En la tabla 5.13 se detallan los valores correspondientes de la variación de  $X_L$  y  $T$ , calculados operando en la forma descrita en los párrafos anteriores, para probetas de 7.0 mm de espesor conformadas a las tres densidades aparentes estudiadas y para una probeta de 11.0 mm de espesor conformada con una densidad aparente de  $1950 \text{ kg/m}^3$ , a lo largo de los cuatro primeros tramos del ciclo térmico de la figura 5.67. Para obtenerlos se ha integrado la ecuación (5.20), sustituyendo en ella el valor del término  $D_T^L$  por una de las ecuaciones (5.12) a (5.14), dependiendo de la densidad aparente de probeta considerada.

**Tabla 5.13** Variación de la conversión del carbonato cálcico con la temperatura de la probeta a lo largo del horno que opera según el ciclo de cocción industrial de azulejos descrito en la figura 5.67.

T(K)	$X_L$ calculado			T(K)	$X_L$ calculado
	L=7.0 mm				L=11.0 mm
	1850 kg/m <sup>3</sup>	1950 kg/m <sup>3</sup>	2050 kg/m <sup>3</sup>		1950 kg/m <sup>3</sup>
1048	0.000	0.001	0.002	1048	0.001
1068	0.016	0.016	0.017	1068	0.010
1088	0.038	0.038	0.038	1088	0.024
1108	0.068	0.067	0.066	1108	0.043
1128	0.107	0.105	0.102	1128	0.067
1148	0.157	0.153	0.149	1148	0.099
1163	0.200	0.194	0.189	1163	0.125
1180	0.340	0.329	0.320	1180	0.215
1200	0.525	0.510	0.496	1200	0.339
1220	0.713	0.695	0.678	1220	0.475
1240	0.903	0.884	0.867	1240	0.633
1250	0.976	0.962	0.947	1260	0.798
1252	0.987	0.974	0.961	1280	0.947
1254	0.995	0.985	0.973	1282	0.959
1257	1.000	0.997	0.989	1284	0.970
1259		1.000	0.997	1286	0.980
1260			0.999	1288	0.989
1261			1.000	1290	0.996
				1292	1.000

Los valores obtenidos se han representado en coordenadas rectangulares en la figura 5.68, junto con la recta que representa a la ecuación (5.15). Como puede apreciarse, dicha curva no llega a cortar a la recta representativa de la ecuación (5.15) en todo el intervalo de posibles valores de  $X_L$  (0 – 1). Por ello no ha sido necesario realizar el cambio previsto a la ecuación (5.21), durante la realización de la integración, ya que la curva representativa de la integración se queda a la derecha de la mencionada recta por lo que no llega a cortarla. Es decir, todo el proceso de descomposición del carbonato cálcico contenido en las probetas parece desarrollarse en condiciones tales, según los resultados que se obtienen, que la velocidad global está controlada únicamente por la velocidad a la que tiene lugar la etapa de reacción química de descomposición de dicho componente.



**Figura 5.68** Variación del grado de conversión del carbonato cálcico con la temperatura de pieza (K) a lo largo del horno, en el ciclo industrial de cocción de azulejos descrito en la figura 5.67 (Tabla 5.12).

El tiempo de residencia de la pieza en el horno ( $t_R$ ) que corresponde a cada pareja de valores de  $X_L$ - $T$  de la tabla 5.13, se ha calculado a partir de dichos valores mediante la ecuación (5.22), aplicándola a cada uno de los tramos rectos del ciclo de cocción considerado. En la tabla 5.14 se muestran las parejas de valores  $X_L$ - $t_R$  correspondientes a las probetas de densidad aparente  $1950 \text{ kg/m}^3$  y espesores  $7.0 \text{ mm}$  y  $11.0 \text{ mm}$  que son los valores de la densidad aparente y del espesor habituales en las piezas de azulejo industriales. Estos valores se han representado en la figura 5.69, superpuestos a los de  $T$ - $t_R$ .

**Tabla 5.14** Variación del grado de conversión del carbonato cálcico con el tiempo de residencia de la pieza en un horno que opera según el ciclo de cocción industrial de azulejos descrito en la figura 5.67.

$t_R$ (min)	$X_L$ calculado		$t_R$ (min)	$X_L$ calculado	
	L=7.0 mm			L=11.0 mm	
	1950 kg/m <sup>3</sup>			1950 kg/m <sup>3</sup>	
15.39	0.001		15.39	0.001	
15.85	0.016		15.85	0.010	
16.30	0.038		16.30	0.024	
16.75	0.067		16.75	0.043	
17.20	0.105		17.20	0.067	
17.66	0.153		17.66	0.099	
18.00	0.194		18.00	0.125	
18.91	0.329		18.91	0.215	
19.97	0.510		19.97	0.339	
21.04	0.695		21.04	0.475	
22.11	0.884		22.11	0.633	
22.64	0.962		23.17	0.798	
22.75	0.974		24.24	0.947	
22.85	0.985		24.35	0.959	
23.01	0.997		24.45	0.970	
23.12	1.000		24.56	0.980	
			24.67	0.989	
			24.77	0.996	
			24.93	1.000	

Como puede apreciarse en esta última figura, la descomposición del carbonato cálcico se completaría ( $X_L=1$ ), en el caso más desfavorable que corresponde a la pieza de mayor espesor, a temperatura inferior a 1290K (1027°C) que es inferior a la temperatura de sellado de las fritas menos fundentes, por lo que puede afirmarse que el ciclo térmico ensayado no crearía problemas de pinchado y que está muy optimizado.

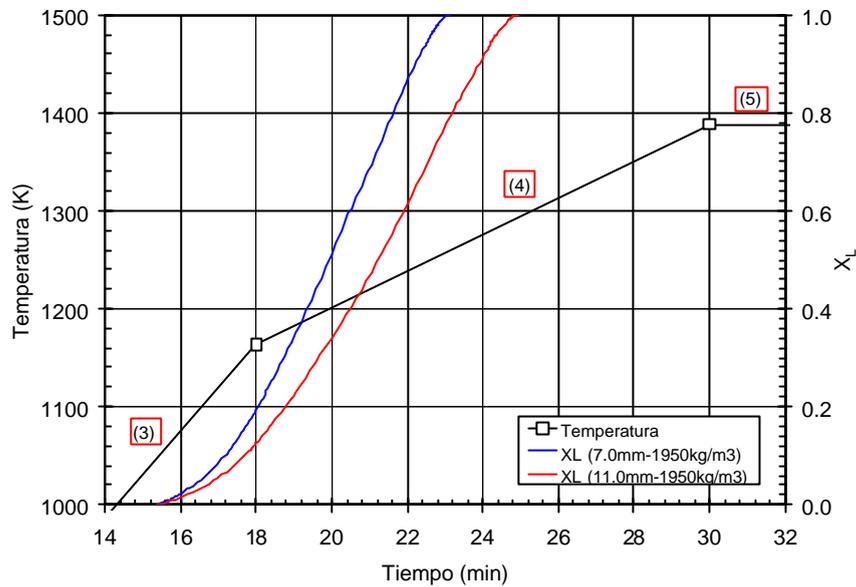


Figura 5.69 Evolución del grado de conversión del carbonato cálcico con el tiempo de residencia de la pieza en un horno que opera según el ciclo de cocción industrial de la figura 5.67.

#### 5.2.6.4. Consideración final

En el apartado anterior, para calcular las parejas de valores de  $X_L-T$ , por integración de la ecuación (5.20), se ha sustituido en la misma el término  $D_T^L$  por una de las ecuaciones (5.12) a (5.14), dependiendo de la densidad aparente de probeta considerada.

Con la intención de disponer de una sola expresión de  $D_T^L$  válida para cualquier densidad aparente de pieza, dentro del intervalo de valores de dicha propiedad estudiado que abarca todas las posibilidades que pueden presentarse en la práctica industrial, se ensayó la posibilidad de relacionar los valores del factor pre-exponencial  $D_0$  y de la energía aparente de activación  $E_D$  de dichas ecuaciones por expresiones que relacionaran dichos parámetros cinéticos con la porosidad inicial de las piezas ( $e_0$ ). Utilizando coordenadas semi-logarítmicas se consiguió una alineación aceptable como puede apreciarse en las figuras 5.70 y 5.71.

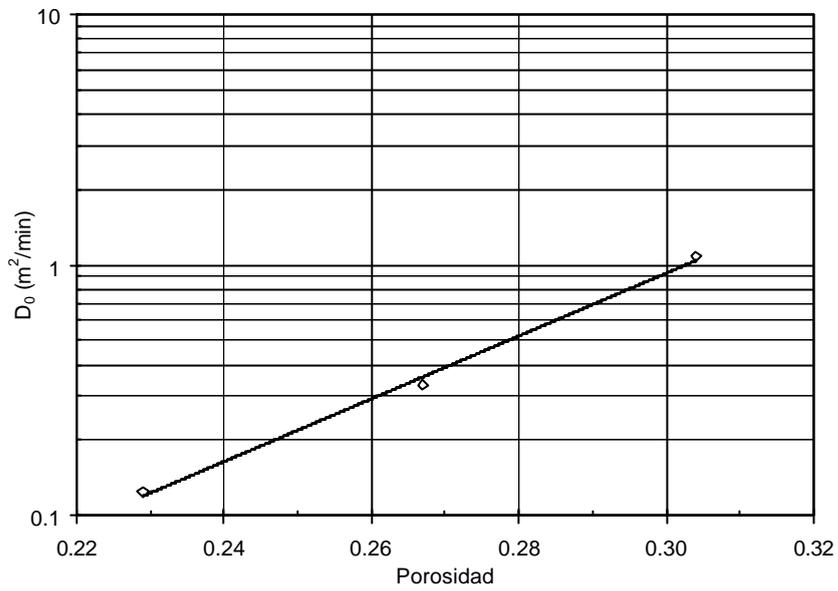


Figura 5.70 Relación de  $D_0$  con la porosidad inicial de las piezas.

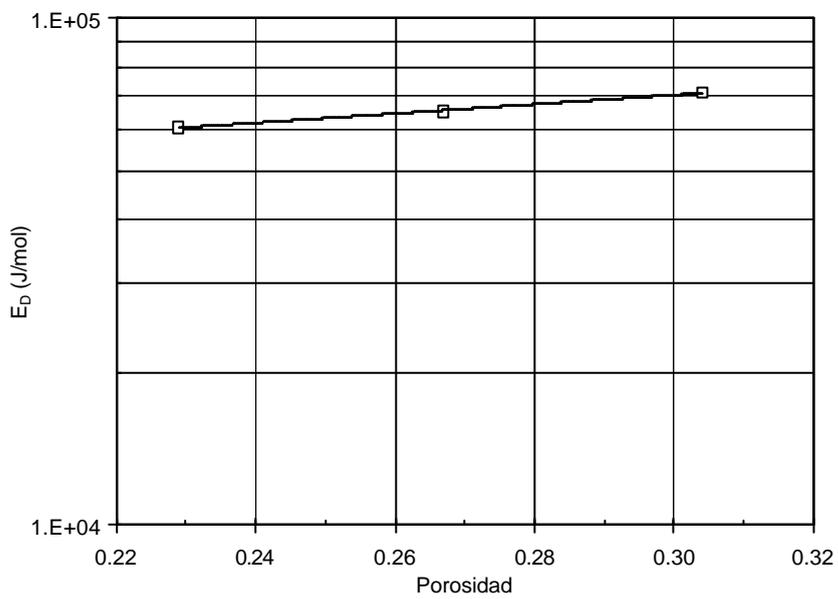


Figura 5.71 Relación de  $E_D$  con la porosidad inicial de las piezas.

De las representaciones obtenidas resultaron las ecuaciones:

$$D_0 = 1.617 \cdot 10^{-4} \cdot \exp(28.853 \cdot e_0) \quad (5.23)$$

$$E_D = 3.736 \cdot 10^4 \cdot \exp(2.108 \cdot e_0) \quad (5.24)$$

Teniendo en cuenta las ecuaciones (5.12) a (5.14) y las (5.23) y (5.24), puede proponerse una expresión única representativa de la variación de  $D^L_T$  con la temperatura ( $T$ ) y la porosidad inicial de la pieza ( $e_0$ ) que resulta ser de la forma:

$$D = 1.617 \cdot 10^{-4} \cdot \exp(28.853 \cdot e_0) \cdot \exp\left[\frac{3.739 \cdot 10^4 \cdot \exp(2.108 \cdot e_0)}{R \cdot T}\right] \quad (5.25)$$

## 6. Conclusiones

Como consecuencia del trabajo realizado que ha sido expuesto a lo largo de esta Memoria se ha obtenido las conclusiones siguientes:

- a) Se ha montado una instalación adecuada para estudiar el desarrollo del proceso de descomposición térmica, en condiciones isotérmicas y composición de la fase gas controlada, de partículas de calcita, tanto aisladas, como integradas en la composición de piezas crudas de soporte de azulejos.
- b) Se ha deducido una ecuación de velocidad para la etapa de reacción química del proceso de descomposición del carbonato cálcico, válida para el tipo y el tamaño de partículas de calcita estudiado (<80  $\mu\text{m}$ ).
- c) Basándose en el modelo cinético de “reacción homogénea” ó “conversión uniforme”, se ha deducido una correlación entre el grado de conversión del carbonato cálcico y las variables de operación (tiempo, temperatura y tamaño medio de partícula), que se ajusta muy bien a los resultados experimentales obtenidos en condiciones isoterma, al estudiar la descomposición térmica de partículas de calcita de radio medio inferior a 100  $\mu\text{m}$ , consistentes en agregados porosos, constituidos por microcristales de  $\text{CaCO}_3$  de tamaño inferior a 20  $\mu\text{m}$ , cuya superficie específica no dependía del tamaño de partícula.
- d) Al tratar de correlacionar los resultados experimentales mediante la ecuación  $X = f(t, T, r_s)$  propuesta se concluye que la velocidad global del proceso de descomposición de las partículas de calcita estudiadas está controlada por la velocidad a la que se desarrolla la etapa de reacción química, en el caso de las partículas de menor tamaño ensayadas, a las temperaturas más bajas investigadas. Para las partículas de mayor tamaño, a las temperaturas más altas estudiadas, la cinética del proceso resulta, además, influenciada por la velocidad a la que se difunde el  $\text{CO}_2$ , resultante de la reacción de descomposición, a través de la estructura porosa de la partícula (agregado cristalino).
- e) Partiendo de la ecuación de velocidad deducida para la descomposición de las partículas de calcita aisladas, se ha propuesto una expresión matemática, basada en el modelo cinético “de núcleo sin reaccionar”, que relaciona el grado de conversión de las partículas de calcita, contenidas en el soporte cerámico de las piezas de revestimiento, con las variables de operación estudiadas: tiempo, temperatura, espesor de la pieza, contenido en calcita, válido para el tamaño de las partículas de calcita ensayado que coincide con el que habitualmente se utiliza en la fabricación de azulejos.

- f) La ecuación diferencial propuesta permite reproducir con suficiente exactitud los resultados experimentales obtenidos en condiciones isotérmicas, en el intervalo de condiciones de operación ensayado.
- g) Esta ecuación, introduciendo en ella el concepto de velocidad de calentamiento, es susceptible de ser aplicada en condiciones no isotérmicas, a velocidad de calentamiento constante, en condiciones de operación similares a las que se efectúa la descomposición térmica de las partículas de calcita, contenidas en el soporte de los azulejos de cocción blanca, en la práctica industrial.

## 7. Apéndices

### 7.1. Características físico-químicas de la calcita utilizada

#### 7.1.1. Composición química

La determinación de la composición química se ha llevado a cabo mediante espectrometría de fluorescencia de rayos X por dispersión de longitudes de onda, utilizando patrones de referencia que garantizan la trazabilidad de las medidas. En la tabla 7.1 se detalla la composición química, expresada como porcentaje másico de óxidos de la calcita utilizada.

*Tabla 7.1 Composición química (% en peso).*

Óxido	Contenido (%)
SiO <sub>2</sub>	0.2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.1
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.05
TiO <sub>2</sub>	--
Na <sub>2</sub> O	--
K <sub>2</sub> O	0.01
CaO	55.7
MgO	0.20
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.11
MnO	0.01
p.p.c.	43.5

### 7.1.2. Identificación de estructuras cristalinas

La identificación de estructuras cristalinas se realizó por difracción de rayos X de la muestra en polvo, usando un difractómetro PHILIPS modelo PW1830. La técnica 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 figura 7.1 muestra el difractograma obtenido para la calcita, en el que se han etiquetado los picos de máxima intensidad de las fases identificadas, y en la tabla 7.2 se detalla la interpretación del mismo.

#### Muestra: Calcita

- Ca= Calcita ( $\text{CaCO}_3$ )

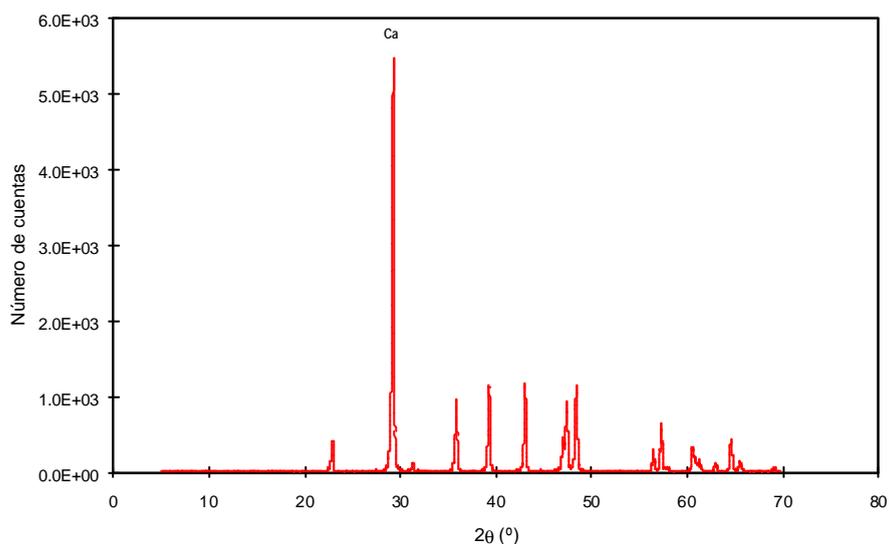


Figura 7.1 Difracción de rayos X. Muestra: Calcita.

**Tabla 7.2 Interpretación del difractograma. Muestra: Calcita.**

Tubo: Cu  
 Voltaje: 40 kV  
 Intensidad: 20 mA  
 Monocromador: si  
 Rendija de divergencia: Automática  
 Rendija receptora: 0.1 mm  
 Constante de tiempo: 1 s  
 Desde  $2\theta = 5^\circ$  hasta  $2\theta = 70^\circ$   
 Tiempo de barrido: 60 min

$2\theta(^{\circ})$	$d(\text{Å})$	Intensidad relativa (%)	Estructura posible
23.1297	3.84552	7.06	Calcita
29.4485	3.03319	100.00	<b>Calcita</b>
31.4660	2.84316	1.91	Calcita
36.0112	2.49199	17.19	Calcita
39.4558	2.28200	20.32	Calcita
43.2111	2.09198	21.39	Calcita
47.1513	1.92594	7.10	Calcita
47.5229	1.91175	16.60	Calcita
48.5504	1.87366	19.90	Calcita
56.6034	1.62471	4.90	Calcita
57.4187	1.60356	9.98	Calcita
58.0970	1.58645	0.87	Calcita
60.6820	1.52491	6.03	Calcita
61.0246	1.51716	3.02	Calcita
61.4039	1.50870	2.87	Calcita
63.0715	1.47276	2.02	Calcita
64.7182	1.43921	7.82	Calcita
65.6748	1.42054	2.75	Calcita
69.2237	1.35613	1.33	Calcita

### **7.1.3. Análisis Racional**

El análisis racional se calculó asignando el porcentaje de óxidos determinados en el análisis químico a las fases cristalinas puras determinadas en el análisis de identificación de estructuras cristalinas.

Muestra: Calcita

Calcita	99 %
Otros	1 %

### **7.1.4. Análisis térmico diferencial y termogravimétrico**

Los ensayos se realizaron en un equipo de análisis térmico simultáneo de la firma Mettler, modelo TGA/SDTA 851e. Las condiciones del ensayo fueron:

- Temperatura máxima: 1200°C.
- Velocidad de calentamiento: 10 °C/min.
- Crisol de platino.
- Atmósfera dinámica de aire.

En las figuras 7.2 y 7.3 se muestra respectivamente el análisis térmico diferencial y el análisis termogravimétrico. En las tablas 7.3 y 7.4 se detallan los picos observados en el análisis térmico diferencial y su interpretación. En las tablas 7.5 y 7.6 se detallan las pérdidas de peso detectadas en el análisis termogravimétrico y su interpretación.

## Análisis térmico diferencial

Muestra: Calcita.

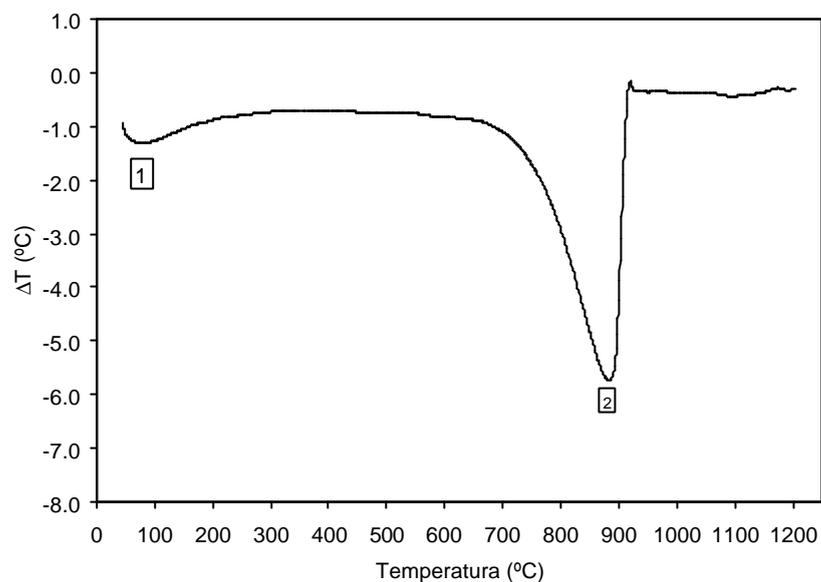


Figura 7.2 Análisis térmico diferencial. Muestra: Calcita.

Tabla 7.3 Picos observados.

Nº	Tipo de pico	Inicio de pico Onset (°C)	Temperatura (°C)
1	Endotérmico	-	72
2	Endotérmico	671	873

Tabla 7.4 Interpretación.

Pico N°	Origen
1	Pérdida de humedad y agua adsorbida
2	Descomposición de calcita

## Análisis termogravimétrico

Muestra: Calcita.

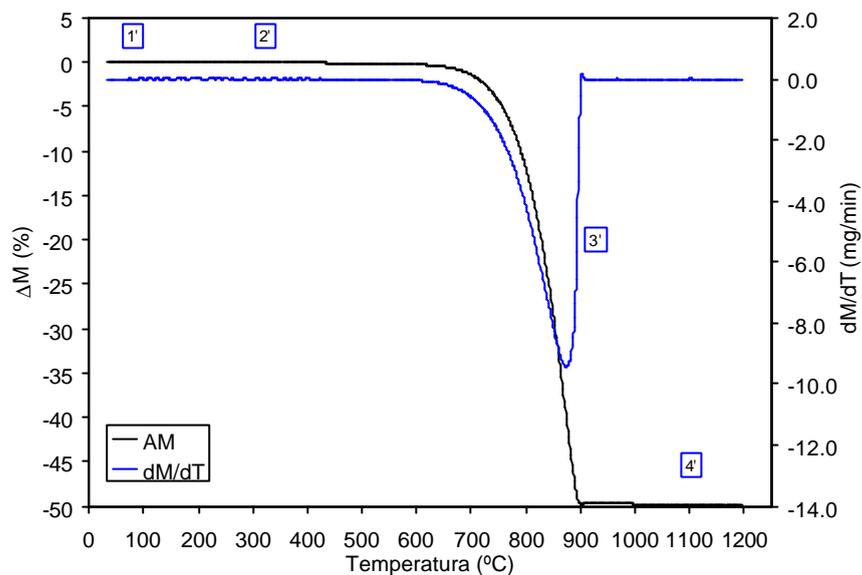


Figura 7.3 Análisis termogravimétrico. Muestra: Calcita.

Tabla 7.5 Pérdidas de peso.

Nº	Rango T (°C)	Pérdida peso DP (%)	T* (°C)
1'	25-150	0.04	70
2'	150-600	0.17	588
3'	600-950	43.5	875
4'	950-1200	0.06	1191
	110-1200	49.8	

T\*= Temperatura a la que la velocidad de pérdida de peso es máxima. La ausencia de temperatura indica una pérdida progresiva.

Tabla 7.6 Interpretación.

Nº	Origen
1'-2'	Pérdida de humedad, agua adsorbida y posible presencia de agua ligada
3'	Descomposición de calcita
4'	Pérdida de volátiles

### 7.1.5. Distribución del tamaño de partícula

Las distribuciones de tamaño de partícula se han determinado utilizando el equipo de difracción de láser MASTERSIZER de la firma MALVERN. En este equipo, la luz que dispersan las partículas es recogida en 32 detectores. Las distribuciones de tamaño de partícula se han calculado con el software que incorpora el equipo, utilizando la teoría de Mie para interpretar la señal de dispersión de luz recogida por los detectores. Los cálculos se han efectuado considerando el índice de refracción de la calcita de 1.68 y un valor del coeficiente de absorción de 0.1, correspondiente al modelo 1207 del equipo.

Las muestras se han puesto en suspensión utilizando una disolución acuosa de 1.8g de hexametáfosfato sódico y 0.4g de carbonato sódico anhidro en 1 litro de agua. A continuación, se han sometido a la acción de ultrasonidos durante 5 minutos y se han dejado en reposo al menos durante 24 horas con el fin de lograr la total dispersión de las partículas. Una vez pasado este tiempo, se han sometido de nuevo a 5 minutos de ultrasonidos y agitación magnética antes de introducirlas en la cubeta del equipo para efectuar la medida. En la figura 7.4 se muestra la distribución del tamaño de partícula de las fracciones granulométricas de calcita que pudo ser determinada por la técnica láser.

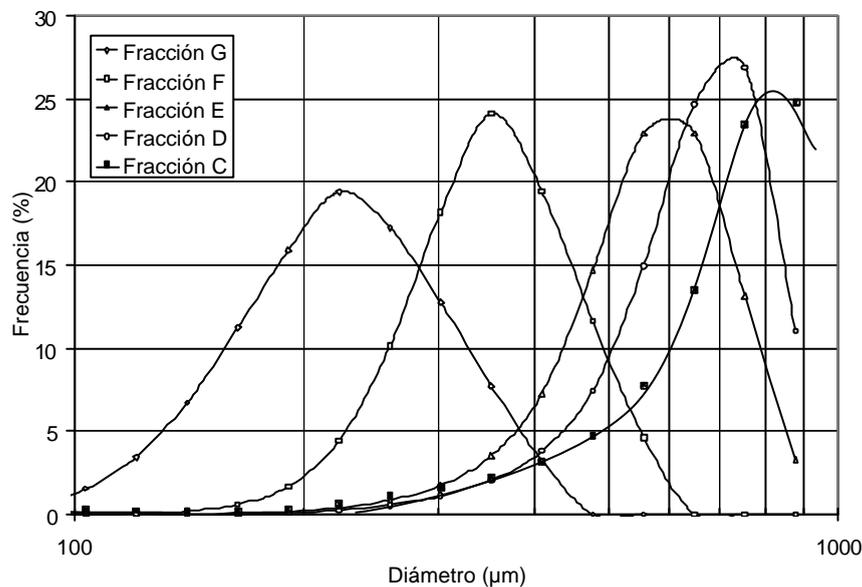


Figura 7.4 Distribución del tamaño de partícula de las fracciones granulométricas de calcita de menor tamaño que pudo ser determinada por la técnica láser.

### 7.1.6. Superficie específica

La superficie específica se determinó por adsorción de nitrógeno (método BET) con un equipo TriStar 3000 de Micromeritics. Previamente a la realización del ensayo, cada muestra se secó en estufa a 110°C durante 2 horas y a continuación fue sometida a desgasificación a una temperatura de 150°C. En la tabla 7.7 se muestran los resultados obtenidos para las distintas fracciones granulométricas de calcita ensayadas.

*Tabla 7.7 Superficie específica de la fracciones granulométricas.*

Fracción	S <sub>esp</sub> (m <sup>2</sup> /g)
A	0.61
B	0.59
C	0.55
D	0.57
E	0.60
F	0.64
G	0.61
H	0.57

### 7.1.7. Densidad real

La densidad real de las muestras se determinó mediante un estereopícnómetro de helio. La técnica se basa en la determinación del volumen real que ocupa el polvo mediante diferencia entre el volumen de la celda y el que ocupa el helio que se introduce para acabar de llenar dicha celda. La densidad real se calcula teniendo en cuenta la masa del polvo utilizado.

Muestra: Calcita

Densidad real: 2.72 g/cm<sup>3</sup>.

### 7.1.8. Densidad aparente de las partículas de calcita

La densidad aparente de las partículas de calcita se determinó mediante porosimetría de mercurio. Para ello se utilizó un porosímetro de mercurio de la marca Micromeritics, modelo AutoPore III. La técnica consiste en introducir la muestra a ensayar en un recipiente en el que posteriormente se hace el vacío. A continuación se introduce mercurio a baja presión, de tal forma que éste rodea la muestra, sin penetrar en ella, ocupando el volumen comprendido entre la muestra y el recipiente. Posteriormente se incrementa la presión del mercurio, y éste va penetrando en los poros de la muestra. Cuando mayor es la presión aplicada, el mercurio es capaz de penetrar en poros de menor tamaño, llegando a una presión de 2000 bar que permite la entrada a poros de diámetro 0.0006 µm.

## 7.2. Características físico-químicas de la arcilla y la arena feldespática utilizadas

### 7.2.1. Composición química

La determinación de la composición química se ha llevado a cabo mediante espectrometría de fluorescencia de rayos X por dispersión de longitudes de onda, utilizando patrones de referencia que garantizan la trazabilidad de las medidas. En la tabla 7.8 se detalla la composición química, expresada como porcentaje másico de óxidos, de estas dos materias primas.

*Tabla 7.8 Composición química (% en peso).*

Óxido	Arcilla	Arena feldespática
SiO <sub>2</sub>	64.6	88.5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22.1	6.5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.11	0.15
TiO <sub>2</sub>	1.10	0.08
Na <sub>2</sub> O	0.15	0.13
K <sub>2</sub> O	2.00	2.84
CaO	0.23	0.17
MgO	0.28	<0.01
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.10	0.02
MnO	0.01	--
p.p.c.	7.20	1.54

### 7.2.2. Identificación de estructuras cristalinas

La identificación de estructuras cristalinas se realizó por difracción de rayos X de la muestra en polvo, usando un difractómetro PHILIPS modelo PW1830. La técnica 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. Las figuras 7.5 y 7.6 muestran los difractogramas obtenidos de las muestras, en los que se han etiquetado los picos de máxima intensidad de las fases identificadas, y en las tablas 7.9 y 7.10 se detalla su interpretación.

#### Muestra: Arcilla

- Q= Cuarzo ( $\text{SiO}_2$ )
- I/M= Illita/Moscovita ( $\text{KA}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$ )
- K= Caolinita ( $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$ )

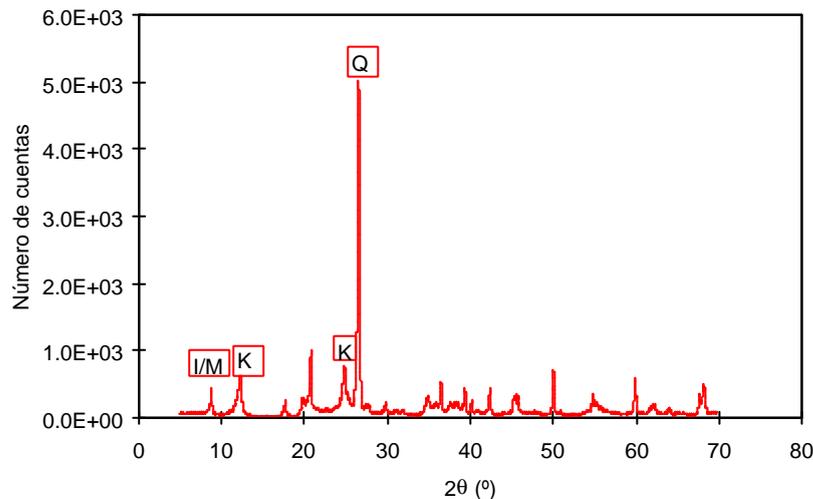


Figura 7.5 Difracción de rayos X. Muestra: Arcilla.

**Muestra: Arena feldespática**

- Q= Cuarzo ( $\text{SiO}_2$ )
- FtoK= Feldespato potásico ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ )
- I/M= Illita/Moscovita ( $\text{KA}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$ )
- K= Caolinita ( $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$ )

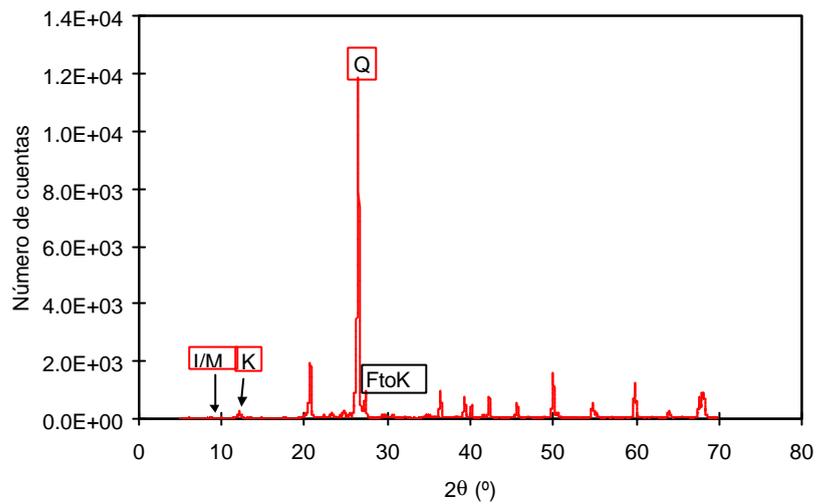


Figura 7.6 Difracción de rayos X. Muestra: Arena feldespática.

Tabla 7.9 Interpretación del difractograma. Muestra: Arcilla.

Tubo: Cu  
 Voltaje: 40 kV  
 Intensidad: 20 mA  
 Monocromador: si  
 Rendija de divergencia: Automática  
 Rendija receptora: 0.1 mm  
 Constante de tiempo: 1 s  
 Desde  $2\theta = 5^\circ$  hasta  $2\theta = 70^\circ$   
 Tiempo de barrido: 60 min

$2q(^\circ)$	$d(\text{Å})$	Intensidad relativa (%)	Estructura posible
8.94	9.876	7.12	<b>Illita/Moscovita</b>
12.40	7.129	11.48	<b>Caolinita</b>
17.87	4.957	4.83	Illita/Moscovita
19.94	4.449	5.40	Illita/Moscovita
20.95	4.236	19.46	Cuarzo; Illita/Moscovita
23.00	3.863	2.08	Illita/Moscovita
25.00	3.558	14.52	<b>Caolinita</b>
26.72	3.333	100.00	<b>Cuarzo; Illita/Moscovita; Caolinita</b>
27.94	3.190	2.84	Illita/Moscovita
29.95	2.980	4.01	Illita/Moscovita
31.30	2.854	1.42	Illita/Moscovita
32.10	2.785	1.32	Illita/Moscovita
35.14	2.551	5.00	Illita/Moscovita; Caolinita
36.06	2.488	3.17	Caolinita
36.61	2.452	9.79	Cuarzo; Illita/Moscovita
37.76	2.380	3.40	Illita/Moscovita; Caolinita
38.36	2.344	3.44	Caolinita
39.50	2.279	7.88	Cuarzo; Caolinita
40.36	2.232	4.60	Cuarzo; Illita/Moscovita
42.52	2.124	8.18	Cuarzo; Illita/Moscovita
45.42	1.995	4.98	Illita/Moscovita
45.86	1.976	5.54	Cuarzo; Caolinita
47.81	1.900	0.62	-
50.19	1.816	13.26	Cuarzo
51.06	1.787	0.86	Caolinita
52.72	1.734	0.21	Illita/Moscovita
54.95	1.669	6.24	Cuarzo; Illita/Moscovita
55.41	1.656	3.34	Cuarzo; Caolinita

.../continuación

.../continuación Tabla 7.9.

2q(°)	d(Å)	Intensidad relativa (%)	Estructura posible
55.93	1.642	2.04	Illita/Moscovita
57.29	1.606	0.75	Cuarzo; Caolinita
60.00	1.540	11.21	Cuarzo; Caolinita
62.32	1.488	2.96	Caolinita
64.09	1.451	2.12	Cuarzo; Caolinita
65.23	1.429	0.52	Caolinita
65.86	1.416	0.49	Cuarzo
67.78	1.381	6.00	Cuarzo
68.19	1.374	9.20	Cuarzo

Tabla 7.10 Interpretación del difractograma. Muestra: Arena feldespática.

Tubo: Cu  
 Voltaje: 40 kV  
 Intensidad: 20 mA  
 Monocromador: si  
 Rendija de divergencia: Automática  
 Rendija receptora: 0.1 mm  
 Constante de tiempo: 1 s  
 Desde  $2\theta = 5^\circ$  hasta  $2\theta = 70^\circ$   
 Tiempo de barrido: 60 min

$2q(^{\circ})$	$d(\text{\AA})$	Intensidad relativa (%)	Estructura posible
8.8657	9.97456	0.27	Illita/Moscovita
12.2992	7.19664	1.72	Caolinita
13.6813	6.47258	0.30	Feldespato potásico
15.0525	5.88588	0.10	Feldespato potásico
17.8109	4.98008	0.18	Illita/Moscovita
20.9019	4.25008	16.11	Cuarzo; Feldespato potásico
22.5251	3.94735	0.57	Feldespato potásico; Illita/Moscovita
23.5556	3.77695	1.17	Feldespato potásico
24.9005	3.57590	2.04	Feldespato potásico; Caolinita
25.6243	3.47652	1.63	Feldespato potásico; Illita/Moscovita
26.6804	3.34125	100.00	Cuarzo; Feldespato potásico; Illita/Moscovita
27.1138	3.28882	3.10	Feldespato potásico
27.5491	3.23784	7.93	Feldespato potásico
29.4236	3.03570	0.81	Feldespato potásico
29.8392	2.99436	0.95	Feldespato potásico; Illita/Moscovita
30.7661	2.90623	0.99	Feldespato potásico
32.3251	2.76953	0.48	Feldespato potásico
34.9978	2.56392	0.91	Feldespato potásico; Caolinita; Illita/Moscovita
36.5616	2.45573	8.24	Cuarzo; Feldespato potásico; Illita/Moscovita
37.7146	2.38326	0.32	Caolinita; Illita/Moscovita
38.6603	2.32711	0.44	Feldespato potásico; Caolinita
39.4849	2.28039	6.50	Cuarzo; Feldespato potásico
40.3088	2.23566	3.94	Cuarzo; Illita/Moscovita
41.7279	2.16285	0.95	Feldespato potásico
42.4586	2.12730	6.25	Cuarzo; Feldespato potásico; Illita/Moscovita

.../continuación

.../continuación Tabla 7.10

2 $\theta$ (°)	d(Å)	Intensidad relativa (%)	Estructura posible
43.6952	2.06992	0.19	Feldespató potásico; Illita/Moscovita
45.7991	1.97961	4.24	Cuarzo; Feldespató potásico Caolinita; Illita/Moscovita
47.0903	1.92829	0.53	Feldespató potásico
49.0033	1.85740	0.44	Feldespató potásico
50.1513	1.81754	13.77	Cuarzo; Illita/Moscovita
50.6747	1.79999	1.22	Cuarzo
54.8950	1.67116	4.83	Cuarzo; Caolinita
55.3575	1.65829	1.68	Cuarzo; Illita/Moscovita
57.3610	1.60504	0.22	Cuarzo; Illita/Moscovita
58.7017	1.57154	0.22	Illita/Moscovita
59.9717	1.54126	10.67	Cuarzo; Caolinita; Illita/Moscovita
62.0836	1.49380	0.28	Caolinita
64.0235	1.45314	1.65	Cuarzo; Caolinita; Illita/Moscovita
65.7747	1.41863	0.46	Cuarzo
66.3810	1.40713	0.20	Feldespató potásico
67.7598	1.38182	6.15	Cuarzo; Caolinita
68.1556	1.37475	7.25	Cuarzo; Illita/Moscovita
68.3405	1.37148	7.63	Cuarzo; Illita/Moscovita

### 7.2.3. Análisis Racional

El análisis racional se realizó asignando el porcentaje de óxidos determinados en el análisis químico a las fases cristalinas puras determinadas en el análisis de identificación de estructuras cristalinas.

Muestra: Arcilla

Cuarzo	35 %
Illita/Moscovita	27 %
Caolinita	37 %
Otros	1 %

Muestra: Arena feldespática

Cuarzo	75 %
Feldespato potásico	13 %
Caolinita	10 %
Illita/Moscovita	1 %
Otros	1 %

### 7.2.4. Análisis térmico diferencial y termogravimétrico

Los ensayos se realizaron en un equipo de análisis térmico simultáneo de la firma Mettler, modelo TGA/SDTA 851e. Las condiciones del ensayo fueron:

- Temperatura máxima: 1200°C.
- Velocidad de calentamiento: 10 °C/min.
- Crisol de platino.
- Atmósfera dinámica de aire.

En las figuras 7.7 a 7.10 se muestran los análisis térmicos diferenciales y los análisis termogravimétricos para la arcilla y la arena feldespática utilizada. En las tablas 7.11 a 7.18 se detallan los picos observados en el análisis térmico diferencial y su interpretación así como las pérdidas de peso detectadas en el análisis termogravimétrico y su interpretación.

## Análisis térmico diferencial

Muestra: Arcilla

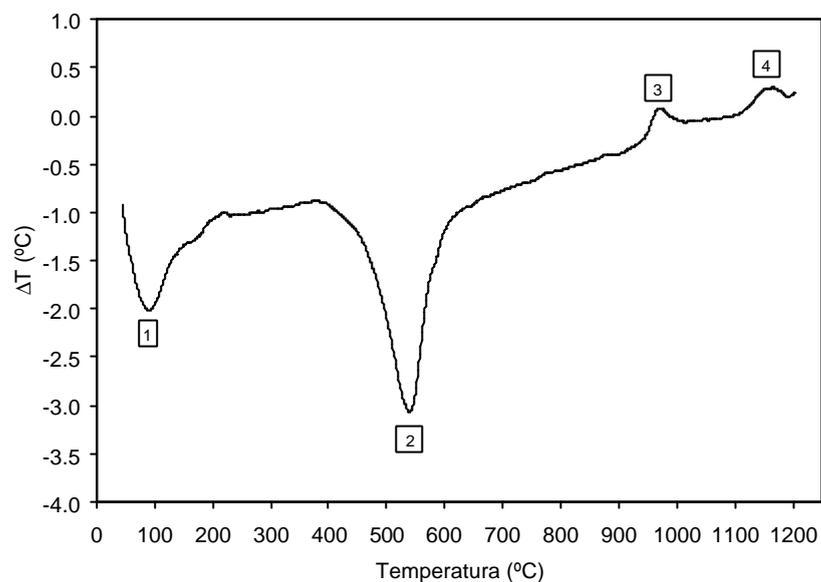


Figura 7.7 Análisis térmico diferencial. Muestra: Arcilla.

Tabla 7.11 Picos observados.

Nº	Tipo de pico	Inicio de pico Onset (°C)	Temperatura (°C)
1	Endotérmico	-	82
2	Endotérmico	362	529
3	Exotérmico	894	960
4	Exotérmico	1091	1157

Tabla 7.12 Interpretación.

Pico N°	Origen
1	Pérdida de humedad y agua adsorbida
2	Deshidroxilación del material arcilloso
3	Formación de mullita primaria
4	Formación de mullita secundaria

## Análisis termogravimétrico

Muestra: Arcilla

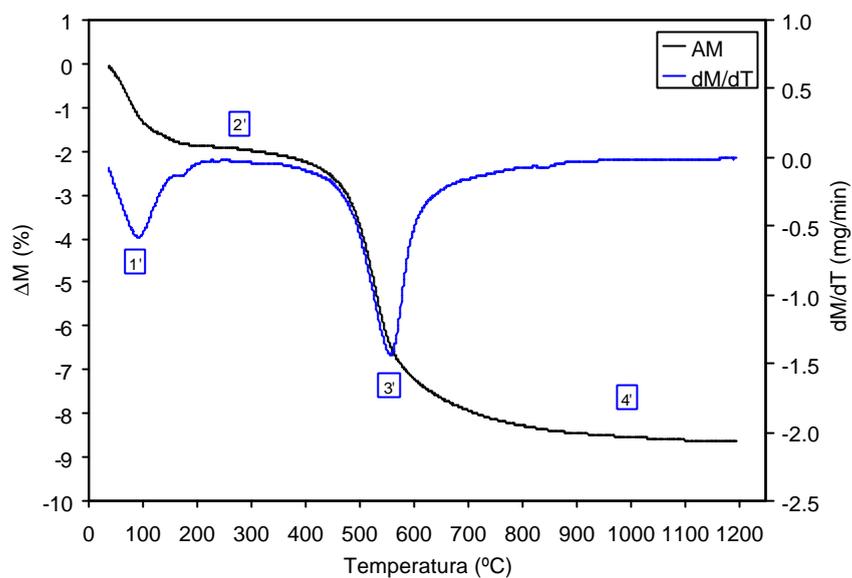


Figura 7.8 Análisis termogravimétrico. Muestra: Arcilla.

Tabla 7.13 Pérdidas de peso.

Nº	Rango T (°C)	Pérdida peso DP (%)	T* (°C)
1'	25-150	1.85	70
2'	150-350	0.24	349
3'	350-800	6.19	528
4'	800-1200	0.38	806
	25-1200	8.7	

T\*= Temperatura a la que la velocidad de pérdida de peso es máxima.

Tabla 7.14 Interpretación.

Pico N°	Origen
1'	Pérdida de humedad y agua adsorbida
2'	Pérdida de grupos hidrófilo ligados y materia orgánica
3'	Deshidroxilación del material arcilloso
4'	Pérdida de volátiles

## Análisis térmico diferencial

Muestra: Arena feldespática

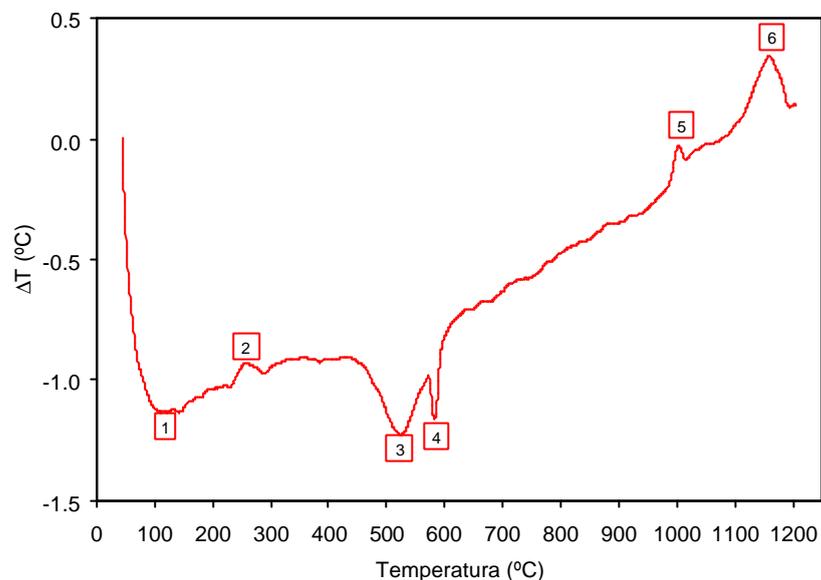


Figura 7.9 Análisis térmico diferencial. Muestra: Arena feldespática.

Tabla 7.15 Picos observados.

Nº	Tipo de pico	Inicio de pico Onset (°C)	Temperatura (°C)
1	Endotérmico	-	101
2	Exotérmico	223	247
3	Endotérmico	434	515
4	Endotérmico	562	573
5	Exotérmico	971	994
6	Exotérmico	1105	1152

Tabla 7.16 Interpretación.

Pico Nº	Origen
1	Pérdida de humedad y agua adsorbida
2	Pérdida de materia orgánica
3	Deshidroxilación del material arcilloso
4	Transformación $\alpha - \beta$ del cuarzo
5	Formación de mullita primaria
6	Fusión de feldespatos y posible formación de mullita secundaria

**Análisis termogravimétrico**

Muestra: Arena feldespática

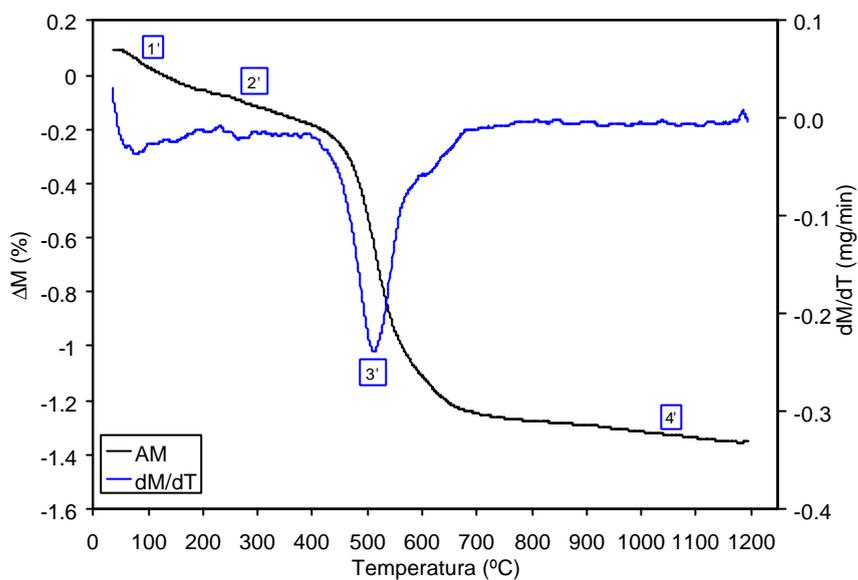


Figura 7.10 Análisis termogravimétrico. Muestra: Arena feldespática.

Tabla 7.17 Pérdidas de peso.

Nº	Rango T (°C)	Pérdida peso DP (%)	T* (°C)
1'	25-150	0.04	84
2'	150-350	0.13	154
3'	350-750	1.11	514
4'	750-1200	0.09	758
	25-1200	1.4	

T\*= Temperatura a la que la velocidad de pérdida de peso es máxima.

Tabla 7.18 Interpretación.

Nº	Origen
1'	Pérdida de humedad y agua adsorbida
2'	Pérdida de grupos hidroxilo ligado y/o materia orgánica
3'	Deshidroxilación de material arcilloso
4'	Pérdida de volátiles

### 7.2.5. Distribución del tamaño de partícula

Las distribuciones de tamaño de partícula se han determinado utilizando el equipo de difracción de láser MASTERSIZER de la firma MALVERN. En este equipo, la luz que dispersan las partículas es recogida en 32 detectores. Las distribuciones de tamaño de partícula se han calculado con el software que incorpora el equipo, utilizando la teoría de Mie para interpretar la señal de dispersión de luz recogida por los detectores. Los cálculos se han efectuado considerando el índice de refracción para la arena feldespática y arcilla de 1.54 y para la calcita de 1.68. En todos los casos se utilizó un valor del coeficiente de absorción de 0.1, correspondientes a los modelos 0807, para la arena feldespática y arcilla, y 1207, para la calcita, del equipo. Las muestras se han puesto en suspensión utilizando una disolución acuosa de 1.8g de hexametafosfato sódico y 0.4g de carbonato sódico anhidro en 1 litro de agua. A continuación, se han sometido a la acción de ultrasonidos durante 5 minutos y se han dejado en reposo al menos durante 24 horas con el fin de lograr la total dispersión de las partículas. Una vez pasado este tiempo, se han sometido de nuevo a 5 minutos de ultrasonidos y agitación magnética antes de introducir las en la cubeta del equipo para efectuar la medida. En la figura 7.11 se muestra la distribución del tamaño de partícula de la arcilla, arena feldespática y calcita utilizadas en la composición A0.

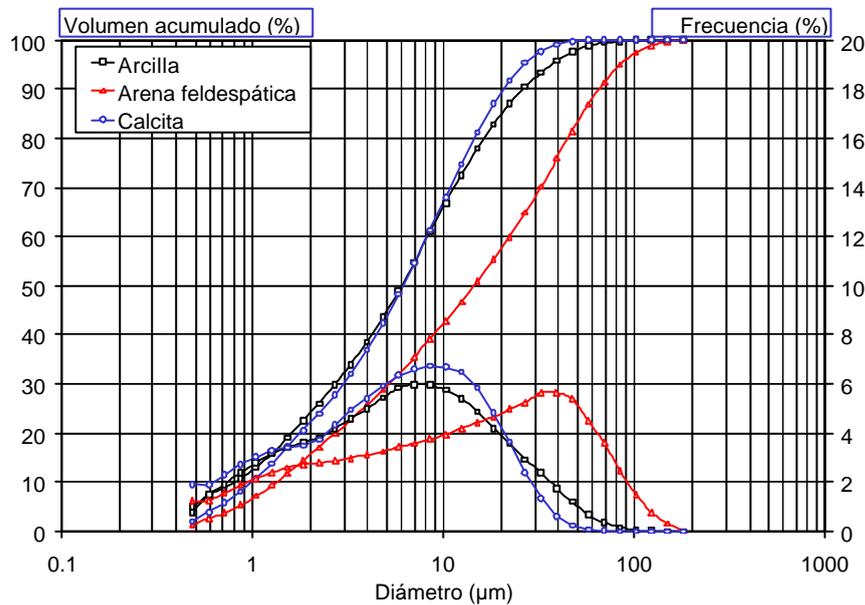


Figura 7.11 Distribución del tamaño de partícula.

### **7.2.6. Densidad real**

La densidad real de las muestras se ha determinado empleando un estereopícnómetro de helio. La técnica se basa en la determinación del volumen real que ocupa el polvo mediante diferencia entre el volumen de la celda y el que ocupa el helio que se introduce para acabar de llenar dicha celda. La densidad real se calcula teniendo en cuenta la masa del polvo utilizado.

Muestra: Arcilla

Densidad real=2.66 g/cm<sup>3</sup>

Muestra: Arena feldespática

Densidad real=2.62 g/cm<sup>3</sup>

### 7.3. Calibrado de los orificios medidores

Tabla 7.19a Calibrado del orificio medidor n° 3 con aire.

Patm= 1001 mbar

M=28.9 g/mol

Tp.o.=298 K

Dh (mm Hg)	Dh (mm H <sub>2</sub> O)	q <sub>p.o.</sub> (l/s)	P <sub>p.o.</sub> (mm Hg)	q <sub>p.o.</sub> *(P <sub>p.o.</sub> *M/T <sub>p.o.</sub> ) <sup>0.5</sup>
13	111	0.003822	763.85	0.03290
17	153	0.004807	767.85	0.09148
21	201	0.005312	771.85	0.04596
26	253	0.005854	776.85	0.05081
31	312	0.006244	781.85	0.05437
39	400	0.006932	789.85	0.065050
47	488	0.008754	797.85	0.07700

Ecuación de la recta ajustada por mínimos cuadrados:

$$\log \left( q_{p.o.} \cdot \left( \frac{P_{p.o.} \cdot M}{T_{p.o.}} \right)^{1/2} \right) = -2.478 + 0.4931 \cdot \log Dh$$

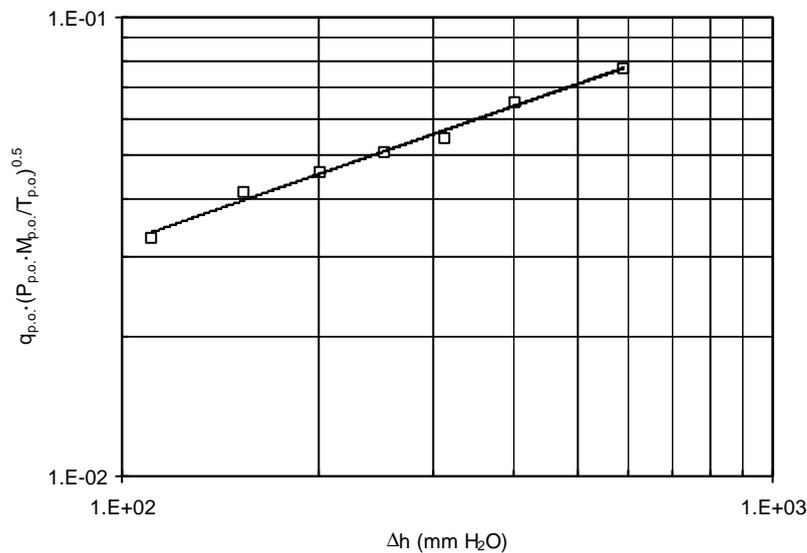


Figura 7.12a Calibrado del orificio medidor n° 3.

Tabla 7.19b Calibrado del orificio medidor n° 2 con CO<sub>2</sub>.

Patm= 1005 mbar

M=44 g/mol

Tp.o.=300 K

Dh (mm Hg)	Dh (mm H <sub>2</sub> O)	q <sub>p.o.</sub> (l/s)	P <sub>p.o.</sub> (mm Hg)	q <sub>p.o.</sub> *(P <sub>p.o.</sub> *M/T <sub>p.o.</sub> ) <sup>0.5</sup>
1	20	0.0003033	754.85	0.003192
4	63	0.0004683	757.85	0.004938
8	115	0.0007000	759.35	0.007387
13	195	0.0009008	766.85	0.009553
21	367	0.0013000	774.85	0.013859
36	494	0.0015000	789.85	0.016145
49	659	0.0018000	802.85	0.019532

Ecuación de la recta ajustada por mínimos cuadrados:

$$\log \left( q_{p.o.} \left( \frac{P_{p.o.} \cdot M}{T_{p.o.}} \right)^{1/2} \right) = -3.215 + 0.5276 \cdot \log Dh$$

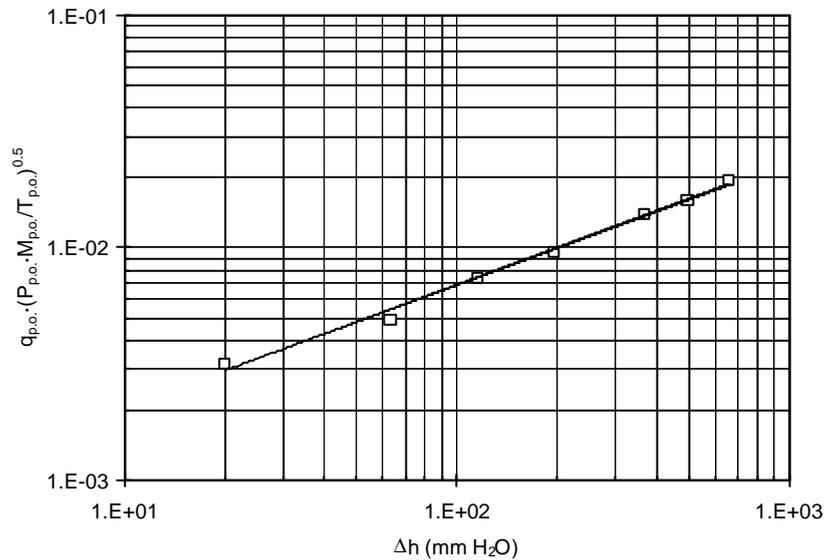


Figura 7.12b Calibrado del orificio medidor n° 2.

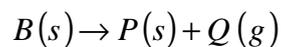
## 7.4. Cálculo del grado de conversión del $\text{CaCO}_3$

### 7.4.1. Descomposición de partículas aisladas de calcita

Se desarrolla según el esquema de reacción:



que utilizando la nomenclatura generalizada y haciendo  $\text{CaCO}_3 \equiv B$ ;  $\text{CaO} \equiv P$ ;  $\text{CO}_2 \equiv Q$ , puede escribirse en la forma



designando por  $m_j$  la masa de cualquiera de los componentes ( $A_j$ ) de la reacción anterior presentes en el sistema, al cabo de un cierto tiempo ( $t$ ) de haberse iniciado el proceso, y por  $m_{j0}$  la masa inicial de  $A_j$ , la pérdida de masa medida en la balanza acoplada al reactor ( $\Delta m$ ) es igual a la masa del  $\text{CO}_2$  desprendido, por lo que se cumple:

$$\Delta m = m_Q = M_Q \cdot N_Q = m_{B0} - m_B = \Delta m_B \quad (7.1)$$

donde  $\Delta m_B$  es la pérdida de masa experimentada por el componente  $B$  y  $N_Q$  es el número de moles de  $Q$  desprendidos durante el periodo de tiempo ( $t$ ) considerado.  $M_Q$  es la masa molecular de  $Q$ .

La relación entre  $N_Q$  y  $N_{B0}$  (moles iniciales de  $B$ ) es:

$$N_Q = N_{B0} \cdot X \quad (7.2)$$

donde  $X$  es el grado de conversión de  $B$ .

De (7.1) y (7.2) resulta:

$$\Delta m_B = M_Q \cdot N_{B0} \cdot X$$

de donde despejando  $X$  se obtiene:

$$X = \frac{\Delta m_B}{M_Q \cdot N_{B0}} \quad (7.3)$$

Si se tiene en cuenta que:

$$N_{B0} = \frac{m_{B0}}{M_B}$$

donde  $M_B$  es la masa molecular de  $B$

Aplicando la ecuación (7.1) (primero, tercero y quinto miembros) a un tiempo de reacción ( $t_f$ ) para el que, en ausencia de  $\text{CO}_2$ , se ha descompuesto completamente el componente  $B$  ( $X=1$ ), resulta

$$\mathbf{D}m_f = N_{Qf} \cdot M_Q = \mathbf{D}m_{Bf} \quad (7.4)$$

en la que 
$$N_{Qf} = N_{B0} \cdot (1) = N_{B0} \quad (7.5)$$

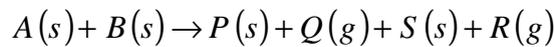
resulta: 
$$N_{B0} = \frac{\mathbf{D}m_{Bf}}{M_Q} \quad (7.6)$$

de (7.3) y (7.4) teniendo en cuenta (7.1) resulta

$$X = \frac{\mathbf{D}m_B}{\mathbf{D}m_{Bf}} = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_f} = \frac{\mathbf{D}m}{\mathbf{D}m_f} \quad (7.7)$$

#### **7.4.2. Descomposición del $\text{CaCO}_3$ contenido en piezas conformadas a partir de las mezclas arcilla-arena feldespática-calcita**

Las transformaciones que se desarrollan, en este caso, se pueden englobar en un solo esquema de reacción:



donde:

$A$  = mezcla arcilla-arena feldespática;  $B$  = calcita;  $P$  =  $\text{CaO}$ ;  $Q$  =  $\text{CO}_2$ ;  $S$  = productos sólidos de descomposición de la mezcla arcilla-arena feldespática;  $R$  = productos gaseosos de descomposición de la mezcla arcilla-arena feldespática.

La pérdida de masa de las probetas, ( $\mathbf{D}m_{AB}$ ) se debe al desprendimiento de  $Q(g)$  y de  $R(g)$ , por tanto se cumple:

$$\Delta m_{AB} = m_Q + m_R \quad (7.8)$$

Si se tiene en cuenta la ecuación (7.1) y que  $m_R = \mathbf{D}m_A$ , resulta:

$$\Delta m_{AB} = \Delta m_B + \Delta m_A \quad (7.9)$$

de donde:

$$\Delta m_B = \Delta m_{AB} - \Delta m_A \quad (7.10)$$

despejando  $\Delta m_B$  de la ecuación (7.3), designando  $X_L$  al grado de conversión de la calcita contenida en el soporte y sustituyendo en la ecuación (7.10) resulta:

$$X_L \cdot M_Q \cdot N_{B0} = \Delta m_{AB} - \Delta m_A$$

de donde:

$$X_L = \frac{\Delta m_{AB} - \Delta m_A}{M_Q \cdot N_{B0}} \quad (7.11)$$

donde  $N_{B0}$  se puede calcular, a partir de la masa inicial de la probeta y de la fracción másica de carbonato cálcico en la misma ( $w_{B0}$ ), mediante la ecuación:

$$N_{B0} = w_{B0} \cdot \frac{m_{AB0}}{M_B} \quad (7.12)$$

Aplicando (7.9) al tiempo  $t_f$  para el que, en ausencia de  $\text{CO}_2$ , se ha descompuesto completamente el componente B ( $X_L=1$ ) resulta:

$$\Delta m_{ABf} = \Delta m_{Bf} + \Delta m_{Af} \quad (7.13)$$

de la que se obtiene:

$$\Delta m_{Bf} = \Delta m_{ABf} - \Delta m_{Af} \quad (7.14)$$

de (7.4) y (7.14) resulta:

$$N_{B0} = \frac{\Delta m_{ABf} - \Delta m_{Af}}{M_Q} \quad (7.15)$$

de (7.11) y (7.15):

$$X_L = \frac{\Delta m_{AB} - \Delta m_A}{\Delta m_{ABf} - \Delta m_{Af}} = \frac{(m_{AB0} - m_{AB}) - (m_{A0} - m_A)}{(m_{AB0} - m_{ABf}) - (m_{A0} - m_{Af})} \quad (7.16)$$

$m_{A0}$  puede calcularse a partir de la masa inicial de la probeta ( $m_{AB0}$ ) y de la fracción másica en la misma ( $w_{B0}$ ) mediante la ecuación:

$$m_{A0} = m_{AB0} - m_{B0} = m_{AB0} - m_{AB0} \cdot w_{B0} = m_{AB0}(1 - w_{B0}) \quad (7.17)$$

$m_A(t)$  se calcula determinando la pérdida de masa que experimentan las piezas conformadas solo con la mezcla arcilla-arena feldespática (exentas de carbonato cálcico).

**7.5. Resultados obtenidos en los experimentos de descomposición de partículas de calcita de la fracción granulométrica B desarrollados, en condiciones isotérmicas a 950°C, a diferentes velocidades de la fase gaseosa a través del reactor.**

*Tabla 7.20 Influencia de la velocidad del gas sobre las curvas grado de conversión-tiempo.*

t (min)	X				
	0 m/s	0.0033 m/s	0.0065 m/s	0.0098 m/s	0.0163 m/s
0.1	0.08	0.11	0.10	0.11	0.09
0.2	0.18	0.21	0.21	0.22	0.21
0.3	0.30	0.31	0.32	0.33	0.32
0.4	0.41	0.42	0.41	0.42	0.41
0.5	0.50	0.51	0.51	0.50	0.49
0.6	0.59	0.59	0.59	0.58	0.58
0.7	0.67	0.67	0.66	0.65	0.66
0.8	0.74	0.74	0.74	0.72	0.72
0.9	0.79	0.79	0.80	0.79	0.78
1.0	0.86	0.85	0.85	0.84	0.83
1.1	0.90	0.89	0.89	0.89	0.88
1.2	0.94	0.93	0.93	0.92	0.92
1.3	0.96	0.97	0.96	0.95	0.96
1.4	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98
1.5	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99
1.6	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00

**7.6. Resultados obtenidos en los experimentos de descomposición de partículas de calcita desarrollados, en condiciones isotérmicas, a diferentes temperaturas.**

*Tabla 7.21 Fracción granulométrica A. Variación del grado de conversión con el tiempo y temperatura de reacción.*

t (min)	X		t (min)	X		
	850°C	875°C		900°C	925°C	950°C
0.50	0.03	0.09	0.3	-	-	0.07
0.75	0.08	0.18	0.4	0.05	0.10	0.15
1.00	0.14	0.27	0.5	0.10	0.15	0.24
1.25	0.19	0.36	0.6	0.14	0.23	0.32
1.50	0.25	0.44	0.7	0.19	0.30	0.40
1.75	0.30	0.52	0.8	0.23	0.36	0.48
2.00	0.35	0.59	0.9	0.28	0.42	0.55
2.25	0.40	0.66	1.0	0.32	0.48	0.61
2.50	0.45	0.72	1.1	0.37	0.53	0.67
2.75	0.50	0.78	1.2	0.41	0.59	0.73
3.00	0.54	0.83	1.3	0.45	0.64	0.80
3.25	0.58	0.88	1.4	0.49	0.69	0.84
3.50	0.62	0.91	1.5	0.53	0.73	0.89
3.75	0.66	0.94	1.6	0.57	0.77	0.91
4.00	0.70	0.97	1.7	0.61	0.81	0.95
4.25	0.74	0.98	1.8	0.64	0.84	0.97
4.50	0.77	0.99	1.9	0.68	0.87	0.98
4.75	0.80	1.00	2.0	0.71	0.90	0.99
5.00	0.83		2.1	0.74	0.92	1.00
5.25	0.86		2.2	0.77	0.94	
5.50	0.88		2.3	0.79	0.95	
5.75	0.90		2.4	0.82	0.96	
6.00	0.92		2.5	0.84	0.98	
6.25	0.94		2.6	0.86	0.99	
6.50	0.95		2.7	0.89	0.99	
6.75	0.96		2.8	0.91	0.99	
7.00	0.97		2.9	0.92	1.00	
7.25	0.98		3.0	0.94		
7.50	0.98		3.1	0.95		
7.75	0.99		3.2	0.96		
8.00	0.99		3.3	0.97		
8.25	0.99		3.4	0.98		
8.50	0.99		3.5	0.99		
8.75	0.99		3.6	0.99		
9.00	1.00		3.7	1.00		

**Tabla 7.22 Fracción granulométrica B. Variación del grado de conversión con el tiempo y temperatura de reacción.**

t (min)	X		t (min)	X		
	850°C	875°C		900°C	925°C	950°C
0.50	0.04	0.10	0.3	-	-	0.10
0.75	0.11	0.20	0.4	0.09	0.14	0.20
1.00	0.18	0.29	0.5	0.15	0.23	0.30
1.25	0.25	0.39	0.6	0.20	0.32	0.40
1.50	0.33	0.48	0.7	0.26	0.40	0.50
1.75	0.39	0.57	0.8	0.32	0.47	0.59
2.00	0.46	0.65	0.9	0.38	0.54	0.68
2.25	0.53	0.73	1.0	0.44	0.61	0.75
2.50	0.58	0.80	1.1	0.50	0.67	0.82
2.75	0.64	0.86	1.2	0.54	0.73	0.89
3.00	0.70	0.91	1.3	0.60	0.79	0.92
3.25	0.75	0.96	1.4	0.65	0.83	0.95
3.50	0.80	0.98	1.5	0.70	0.88	0.98
3.75	0.84	0.99	1.6	0.73	0.91	0.99
4.00	0.89	1.00	1.7	0.77	0.94	1.00
4.25	0.92		1.8	0.81	0.96	
4.50	0.95		1.9	0.84	0.98	
4.75	0.97		2.0	0.88	0.99	
5.00	0.98		2.1	0.91	1.00	
5.25	0.99		2.2	0.93		
5.50	1.00		2.3	0.95		
			2.4	0.97		
			2.5	0.98		
			2.6	0.99		
			2.7	0.99		
			2.8	1.00		

**Tabla 7.23 Fracción granulométrica C. Variación del grado de conversión con el tiempo y temperatura de reacción.**

t (min)	X		t (min)	X		
	850°C	875°C		900°C	925°C	950°C
0.50	0.04	0.12	0.3	-	-	0.13
0.75	0.12	0.24	0.4	0.12	0.20	0.25
1.00	0.20	0.36	0.5	0.20	0.29	0.37
1.25	0.28	0.46	0.6	0.26	0.38	0.49
1.50	0.36	0.57	0.7	0.33	0.46	0.60
1.75	0.43	0.68	0.8	0.40	0.55	0.71
2.00	0.51	0.78	0.9	0.47	0.63	0.80
2.25	0.58	0.85	1.0	0.53	0.71	0.89
2.50	0.65	0.92	1.1	0.59	0.80	0.94
2.75	0.72	0.97	1.2	0.65	0.95	0.98
3.00	0.78	0.99	1.3	0.70	0.91	1.00
3.25	0.84	1.00	1.4	0.76	0.95	
3.50	0.89		1.5	0.81	0.98	
3.75	0.93		1.6	0.85	0.99	
4.00	0.97		1.7	0.90	1.00	
4.25	0.99		1.8	0.93		
4.50	1.00		1.9	0.96		
			2.0	0.98		
			2.1	0.99		
			2.2	1.00		

**Tabla 7.24 Fracción granulométrica D. Variación del grado de conversión con el tiempo y temperatura de reacción.**

t (min)	X		t (min)	X		
	850°C	875°C		900°C	925°C	950°C
0.50	0.07	0.13	0.3	-	0.09	0.14
0.75	0.17	0.26	0.4	0.16	0.19	0.18
1.00	0.25	0.39	0.5	0.23	0.31	0.42
1.25	0.34	0.51	0.6	0.30	0.41	0.55
1.50	0.43	0.61	0.7	0.37	0.50	0.67
1.75	0.51	0.72	0.8	0.44	0.59	0.78
2.00	0.60	0.80	0.9	0.51	0.68	0.87
2.25	0.67	0.88	1.0	0.57	0.75	0.95
2.50	0.75	0.94	1.1	0.63	0.83	0.98
2.75	0.81	0.98	1.2	0.69	0.89	1.00
3.00	0.87	1.00	1.3	0.74	0.94	
3.25	0.93		1.4	0.80	0.97	
3.50	0.97		1.5	0.84	0.99	
3.75	1.00		1.6	0.88	1.00	
			1.7	0.92		
			1.8	0.95		
			1.9	0.98		
			2.0	0.99		
			2.1	1.00		

**Tabla 7.25 Fracción granulométrica E. Variación del grado de conversión con el tiempo y temperatura de reacción.**

t (min)	X		t (min)	X		
	850°C	875°C		900°C	925°C	950°C
0.50	0.08	0.14	0.3	-	-	0.14
0.75	0.18	0.28	0.4	0.12	0.23	0.28
1.00	0.27	0.41	0.5	0.21	0.33	0.43
1.25	0.35	0.53	0.6	0.29	0.44	0.56
1.50	0.45	0.64	0.7	0.37	0.54	0.68
1.75	0.53	0.74	0.8	0.44	0.64	0.79
2.00	0.61	0.83	0.9	0.52	0.73	0.89
2.25	0.68	0.91	1.0	0.60	0.80	0.95
2.50	0.76	0.97	1.1	0.67	0.88	0.98
2.75	0.85	1.00	1.2	0.74	0.93	1.00
3.00	0.90		1.3	0.80	0.97	
3.25	0.95		1.4	0.85	0.99	
3.50	0.98		1.5	0.90	1.00	
3.75	1.00		1.6	0.94		
			1.7	0.97		
			1.8	0.99		
			1.9	0.99		
			2.0	1.00		

**Tabla 7.26 Fracción granulométrica F. Variación del grado de conversión con el tiempo y temperatura de reacción.**

t (min)	X		t (min)	X		
	850°C	875°C		900°C	925°C	950°C
0.50	0.08	0.13	0.3	-	-	0.17
0.75	0.17	0.27	0.4	0.15	0.25	0.32
1.00	0.26	0.41	0.5	0.23	0.38	0.47
1.25	0.35	0.53	0.6	0.31	0.49	0.61
1.50	0.44	0.64	0.7	0.39	0.60	0.74
1.75	0.53	0.75	0.8	0.47	0.71	0.84
2.00	0.61	0.85	0.9	0.56	0.80	0.93
2.25	0.69	0.93	1.0	0.63	0.89	0.99
2.50	0.77	0.98	1.1	0.70	0.95	1.00
2.75	0.84	1.00	1.2	0.77	0.99	
3.00	0.91		1.3	0.84	1.00	
3.25	0.96		1.4	0.90		
3.50	0.99		1.5	0.94		
3.75	1.00		1.6	0.97		
			1.7	0.99		
			1.8	1.00		

**Tabla 7.27 Fracción granulométrica G. Variación del grado de conversión con el tiempo y temperatura de reacción.**

t (min)	X		t (min)	X		
	850°C	875°C		900°C	925°C	950°C
0.4	0.06	0.50	0.3	-	0.15	0.22
0.6	0.14	0.75	0.4	0.17	0.27	0.40
0.8	0.22	1.00	0.5	0.25	0.39	0.57
1.0	0.30	1.25	0.6	0.34	0.50	0.71
1.2	0.37	1.50	0.7	0.42	0.61	0.84
1.4	0.44	1.75	0.8	0.50	0.72	0.94
1.6	0.51	2.00	0.9	0.57	0.82	0.98
1.8	0.58	2.25	1.0	0.63	0.89	1.00
2.0	0.64	2.50	1.1	0.70	0.95	
2.2	0.70		1.2	0.78	0.99	
2.4	0.76		1.3	0.82	0.995	
2.6	0.81		1.4	0.88	1.00	
2.8	0.86		1.5	0.92		
3.0	0.91		1.6	0.96		
3.2	0.94		1.7	1.98		
3.4	0.97		1.8	1.00		
3.6	0.99					
3.8	1.00					

**Tabla 7.28** *Fracción granulométrica H. Variación del grado de conversión con el tiempo y temperatura de reacción.*

t (min)	X
	850° C
0.50	0.08
0.75	0.18
1.00	0.27
1.25	0.35
1.50	0.45
1.75	0.53
2.00	0.62
2.25	0.69
2.50	0.77
2.75	0.85
3.00	0.90
3.25	0.94
3.50	0.97
3.75	1.00

**7.7. Resultados obtenidos en los experimentos de descomposición de partículas de calcita de la fracción granulométrica E desarrollados, en condiciones isotérmicas a 850°C, a diferentes concentraciones de CO<sub>2</sub> en la atmósfera**

*Tabla 7.29 Influencia de la concentración de CO<sub>2</sub> en la fase gaseosa. T= 850°C.*

t (min)	X				
	0%	10%	20%	30%	40%
0.2	0.06	0.03	0.04	0.03	0.04
0.4	0.13	0.08	0.10	0.075	0.09
0.6	0.21	0.15	0.17	0.135	0.14
0.8	0.28	0.22	0.23	0.20	0.20
1.0	0.35	0.30	0.29	0.255	0.25
1.2	0.42	0.37	0.34	0.31	0.30
1.4	0.50	0.43	0.40	0.36	0.35
1.6	0.56	0.49	0.46	0.42	0.40
1.8	0.63	0.56	0.51	0.47	0.45
2.0	0.69	0.62	0.56	0.52	0.50
2.2	0.75	0.68	0.60	0.57	0.54
2.4	0.81	0.74	0.65	0.61	0.59
2.6	0.85	0.79	0.70	0.66	0.63
2.8	0.90	0.84	0.75	0.70	0.66
3.0	0.95	0.89	0.79	0.74	0.70
3.2	0.97	0.93	0.84	0.77	0.73
3.4	0.99	0.97	0.87	0.81	0.76
3.6	1.00	0.99	0.90	0.84	0.79
3.8		1.00	0.92	0.88	0.82
4.0			0.95	0.90	0.85
4.2			0.97	0.92	0.88
4.4			0.98	0.94	0.91
4.6			0.99	0.96	0.93
4.8			1.00	0.97	0.95
5.0				0.98	0.97
5.2				0.99	0.98
5.4				1.00	0.99

## 7.8. Deducción de la ecuación diferencial $X=f(t)$ representativa del modelo elegido

### 7.8.1. Descomposición térmica de partículas de calcita aisladas

#### 7.8.1.1. Modelo cinético

El modelo de conversión uniforme solo es posible aplicarlo cuando la concentración del componente gaseoso que se transfiere a través del sólido es prácticamente uniforme en su interior, lo cual sólo puede darse en el caso de sólidos muy porosos o en el caso de que la etapa de reacción química sea muy lenta. En este caso la etapa de reacción química suele ser la limitante.

En este último modelo se admite que la reacción química se produce simultáneamente en todo el volumen del sólido y no solo en una superficie definida.

Se aplicará a una partícula (agregado de microcristales) aislada de calcita admitiendo que la temperatura es uniforme en toda ella. Suponiendo que la partícula considerada no cambia de volumen ni de estructura interna durante el proceso, el área de la interfase de reacción podrá calcularse mediante la expresión:

$$S_i = S_e \cdot V_{pB}^0 (m^2) \quad (7.18)$$

donde  $S_e$  es la superficie específica del sólido ( $m^2/m^3$  del volumen total) y  $V_{pB}^0$  el volumen inicial de la partícula de sólido  $B$  que se supone constante a lo largo del proceso.

Se supondrá asimismo que el producto sólido que se forma (CaO) al descomponerse los microcristales de calcita es uniforme (comportamiento isotrópico) y que el gas, en contacto con la superficie de la partícula, tiene composición constante debido a que se renueva continuamente. Además se tendrá en cuenta que el  $CO_2$  se evacua tan pronto como atraviesa la interfase sólido-gas arrastrado por la corriente gaseosa en la que tiene una concentración molar  $c_G^G$ .

Finalmente, se supondrá asimismo que la velocidad global del proceso, en contra de la opinión de algunos autores, no está influenciada sensiblemente por el fenómeno de transmisión de calor desde el exterior al seno de la partícula.

En la figura 7.13 se muestra un esquema del modelo cinético considerado.

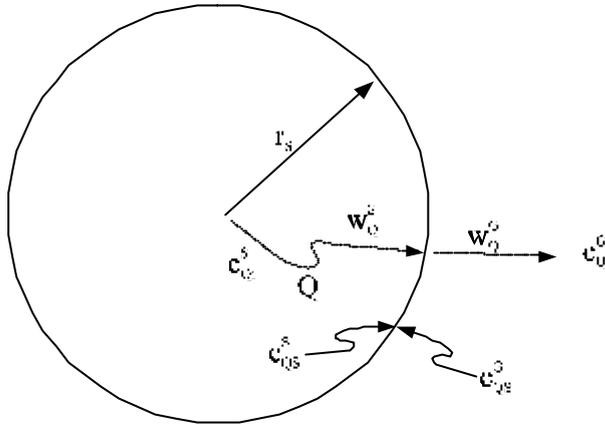


Figura 7.13 Esquema del modelo cinético considerado.

En esta figura:

$r_s$  = Radio inicial de la partícula de forma esférica ( $m$ ). Se supone que no hay contracción a lo largo del proceso.

$c_{Qi}^s$  = Concentración molar de  $Q$  en la interfase de reacción ( $\text{kmol } Q/\text{m}^3$ ).

$c_{QS}^s$  = Concentración molar de  $Q$  junto a la interfase (lado del sólido) ( $\text{kmol } Q/\text{m}^3$ ).

$c_{QS}^g$  = Concentración molar de  $Q$  junto a la interfase (lado del gas) ( $\text{kmol } Q/\text{m}^3$ ).

$c_Q^g$  = Concentración molar de  $Q$  en el seno de la fase gas ( $\text{kmol } Q/\text{m}^3$ ).

Se admitirá, dadas las características del sistema (costra de  $\text{CaO}$  con porosidad relativamente elevada), que en la interfase sólido-gas se cumple:  $c_{QS}^s = c_{QS}^g$ .

De acuerdo con lo expuesto en el Apartado 5.1.3.1, las partículas estudiadas son agregados de microcristales de menos de  $20\mu\text{m}$  con una estructura muy porosa. En lo que sigue se admitirá que cada microcristal de  $B$  ( $\text{CaCO}_3$ ) se descompone progresivamente de afuera a dentro, cuarteándose y agrietándose, de modo que se transforma en un sólido muy poroso  $P$  ( $\text{CaO}$ ), que no ofrece prácticamente resistencia al desplazamiento, a su través (difusión intragranular), del producto  $Q$  ( $\text{CO}_2$ ) de la descomposición del carbonato cálcico (difusión intragranular despreciable), de modo que puede aceptarse que la reacción de descomposición se desarrolla, a la vez, en

prácticamente toda la masa del microcristal. El componente gaseoso  $Q$  se desplaza a través de la estructura porosa de agregado cristalino, por difusión intergranular. El transporte de dicho componente desde la interfase partícula-gas al seno de la fase gaseosa se desarrolla muy rápidamente por estar las partículas situadas en el seno de una corriente gaseosa suficientemente rápida para poder admitir esta hipótesis.

### 7.8.1.2. Ecuación de velocidad global

Para deducir una ecuación representativa del modelo adaptado a las condiciones a las que se ha realizado la experimentación, se tendrán en cuenta solo dos de las tres etapas que se desarrollan secuencialmente en el proceso: la de reacción química de descomposición del carbonato cálcico y la de difusión del dióxido de carbono, resultante de la reacción química, a través de la estructura porosa de la partícula.

En lo que sigue se considerarán dos posibilidades:

- que la etapa química de descomposición sea la controlante de la velocidad global del proceso
  - que influya también la etapa de difusión intergranular del dióxido de carbono.
- i) La etapa química de descomposición es controlante de la velocidad global del proceso.

La reacción de descomposición del  $\text{CaCO}_3$  ( $B$ ) es reversible y se representa mediante el esquema de reacción:



donde:  $B = \text{CaCO}_3$ ;  $P = \text{CaO}$ ;  $Q = \text{CO}_2$

y:  $-v_B = v_P = v_Q = 1$

La ecuación de velocidad de la etapa química de descomposición del carbonato cálcico que condujo a la expresión matemática que mejor se adaptaba a los resultados experimentales fue:

$$r = k \cdot c_B^{1/3} - k' \cdot c_{Q_i}^S = k \cdot [c_B^0 \cdot (1 - X)]^{1/3} - k' \cdot c_{Q_i}^S \quad (7.19)$$

donde  $r$  viene expresada en  $\text{kmol}/(\text{min} \cdot \text{m}^2)$ ,  $k$  en  $\text{kmol}^{2/3}/(\text{m} \cdot \text{min})$  y  $k'$  en  $\text{m}/\text{min}$ . En esta expresión  $c_B$  y  $c_{Q_i}^S$  son la concentración molar de carbonato cálcico en la partícula considerada y la concentración molar de dióxido de carbono en la interfase de reacción respectivamente.

De acuerdo con esta expresión, la velocidad de reacción del componente  $B$ , expresada en kmol de  $B$  reaccionados/min en el seno de la partícula considerada, teniendo en cuenta la ecuación (7.18), puede escribirse en la forma:

$$R_B = \mathbf{u}_B \cdot S_e \cdot V_{pB}^0 \cdot \left[ k \cdot c_B^{0/3} \cdot (1-X)^{1/3} - k' \cdot c_{Qi}^S \right] \quad (7.20)$$

donde  $c_{Qi}^S$  es la concentración de dióxido de carbono en la interfase de reacción, distribuida uniformemente por todo el interior de la partícula.

Aplicando el balance de materia a la partícula de  $B$  resulta:

$$R_B = \frac{dN_B}{dt} = V_{pB}^0 \cdot \frac{d\mathbf{r}_B}{dt} \quad (7.21)$$

ya que, en este caso, el volumen de la partícula ( $V_{pB}^0$ ) se supone que permanece invariable a lo largo del proceso de descomposición ( $V_{pB} = cte = V_{pB}^0$ ). En cambio,  $\mathbf{r}_B$ , densidad molar aparente del reactante sólido de referencia, varía a medida que la reacción avanza, oscilando entre  $\mathbf{r}_B^0$  y 0 cuando se ha consumido todo el componente  $B$ .

Teniendo en cuenta que la relación existente entre el grado de conversión ( $X$ ) y la densidad molar de  $B$  ( $\mathbf{r}_B$ ), en este caso, es:

$$X = \frac{N_B^0 - N_B}{N_B^0} = \frac{\mathbf{r}_B^0 - \mathbf{r}_B}{\mathbf{r}_B^0}$$

derivando respecto a  $t$  resulta:

$$\frac{d\mathbf{r}_B}{dt} = -\mathbf{r}_B^0 \cdot \frac{dX}{dt} \quad (7.22)$$

de (7.21) y (7.22):

$$R_B = -V_{pB}^0 \cdot \mathbf{r}_B^0 \cdot \frac{dX}{dt} \quad (7.23)$$

de (7.23) y (7.20) teniendo en cuenta que  $\mathbf{n}_B = -1$ , que  $c_{Qi}^S \gg c_{QS}^S = c_{QS}^G$  (concentración molar de  $\text{CO}_2$  en la interfase, lado de la fase gaseosa), debido a que se considera que la reacción química se desarrolla simultáneamente en toda la masa de la partícula y que la etapa de difusión intergranular es muy rápida, y que  $c_{QS}^G \gg c_Q^G$  (concentración de  $\text{CO}_2$  en el seno de la fase gas) dado que se supone también muy rápida la etapa de transporte de dicho gas desde la interfase partícula-gas al seno de la fase gaseosa, resulta:

$$\frac{dX}{dt} = \frac{S_e}{r_B^0} \cdot \left[ k \cdot c_B^{0/3} \cdot (1-X)^{1/3} - k' \cdot c_Q^G \right]$$

que teniendo en cuenta la equivalencia entre  $r_B^0$  y  $c_B^0$  se puede poner en la forma:

$$\frac{dX}{dt} = \frac{S_e}{c_B^0} \cdot \left[ k \cdot c_B^{0/3} \cdot (1-X)^{1/3} - k' \cdot c_Q^G \right] \quad (7.24)$$

ii) La etapa de difusión intergranular de  $Q$  influye sobre la velocidad global del proceso.

Para deducir la expresión matemática  $X=f(t)$  que se ha utilizado para correlacionar los resultados experimentales en el caso de las partículas de mayor tamaño estudiadas, se operó del modo siguiente:

Se consideraron solo las dos etapas consecutivas de reacción química y de difusión intragranular del  $\text{CO}_2$ , despreciando la de transporte de dicho producto gaseoso, desde la interfase sólido-gas al seno de la fase gaseosa, por considerar que se desarrollaba a velocidad suficientemente alta para no influir sobre la cinética del proceso.

Se admitió que, en el caso de las partículas de mayor tamaño, seguía siendo aplicable el Modelo de Conversión Uniforme (se ensayó también el MNSR sin obtener un resultado coherente), pero teniendo en cuenta la influencia de la difusión intergranular del  $\text{CO}_2$  que se ponía de manifiesto al ser mayor la trayectoria que tenía que seguir dicho componente gaseoso en su desplazamiento hacia la interfase sólido-gas, por ser mayor el tamaño de partícula.

En este caso lo correcto sería considerar que el proceso de difusión se desarrolla en régimen no estacionario, generándose el  $\text{CO}_2$  simultáneamente en toda la masa de la partícula, y hacer uso de las correspondientes ecuaciones diferenciales en derivadas parciales representativas del fenómeno de difusión en las condiciones indicadas [78-80].

Ahora bien, con vistas a tratar de obtener ecuaciones mas sencillas, de la forma  $X=f(t)$ , que se adaptaran suficientemente bien a los resultados experimentales, se ensayó el Modelo de Conversión Uniforme basado en las hipótesis de que el carbonato cálcico se descompone simultáneamente en todos los microcristales que constituyen cada partícula de calcita y de que la etapa de difusión del  $\text{CO}_2$  resultante de la descomposición entre dichos microcristales (intergranular) que se están descomponiendo, se desarrolla como consecuencia de un gradiente de concentraciones, entre el centro de la

partícula y los límites de la misma, que se mantiene constante a lo largo del proceso.

Este gradiente de concentraciones se consideró igual a la diferencia entre la concentración de  $\text{CO}_2$  en la interfase de reacción ( $c_{Qi}^s$ ), que se mantenía constante a lo largo del proceso e igual a la concentración correspondiente a la presión de descomposición del carbonato cálcico a la temperatura del sistema, y la concentración de dicho componente en la interfase sólido-gas, lado del sólido ( $c_{Qs}^s$ ).

Solo se obtuvo una expresión final de  $X=f(t)$  que se adaptaba bien a los resultados experimentales cuando utilizó la expresión:

$$W_Q^s = S_{pB}^0 \cdot \frac{D_e}{r_s} \cdot (c_{Qi}^s - c_{Qs}^s) \quad (7.25)$$

para expresar el flujo de  $\text{CO}_2$  (kmol de  $Q/\text{min}$ ) hasta la interfase, donde  $S_{pB}^0$  es el área de la interfase sólido-gas (superficie de la partícula). Esta ecuación es análoga a la representativa de la difusión, en estado estacionario, a través de una lámina plana de caras paralelas, pero en este caso se aplicará a una partícula, supuestamente esférica, en el razonamiento que se desarrollará a continuación. El procedimiento no es muy ortodoxo, pero conduce a una expresión relativamente sencilla, como se ha dicho anteriormente, que correlaciona bien los resultados experimentales obtenidos.

Si se tiene en cuenta que  $c_{Qs}^s = c_{Qs}^G$  y que, al considerar que la etapa de transporte desde la interfase al seno del gas es muy rápida frente a las otras dos, se puede admitir que  $c_{Qs}^G \gg c_Q^G$ , la ecuación anterior se puede poner en la forma:

$$W_Q^s = S_{pB}^0 \cdot \frac{D_e}{r_s} \cdot (c_{Qi}^s - c_Q^G) \quad (7.26)$$

La relación que existe entre la velocidad de reacción (descomposición) del carbonato cálcico ( $B$ ) y la de formación de  $\text{CO}_2$  ( $Q$ ), viene dada por la expresión:

$$\frac{R_Q}{n_Q} = \frac{R_B}{n_B} \quad (7.27)$$

Por otra parte, dado que todo el  $\text{CO}_2$  que se desprende en la reacción de descomposición se ha de desplazar hasta el exterior de la partícula, en régimen pseudoestacionario se ha de cumplir para cualquier valor de  $t$  a lo largo del proceso:

$$R_Q = W_Q^S = W_Q^G \quad (7.28)$$

donde  $W_Q^G$  representa el caudal de  $\text{CO}_2$  que se transfiere desde la interfase al seno de la fase gaseosa.

De (7.27) y (7.28), despejando  $R_B$  resulta:

$$R_B = R_Q \cdot \begin{pmatrix} \mathbf{n}_B \\ \mathbf{n}_Q \end{pmatrix} = W_Q^S \begin{pmatrix} \mathbf{n}_B \\ \mathbf{n}_Q \end{pmatrix} = W_Q^G \begin{pmatrix} \mathbf{n}_B \\ \mathbf{n}_Q \end{pmatrix} \quad (7.29)$$

recordando los valores de los coeficientes estequiométricos

( $-\mathbf{n}_B = \mathbf{n}_Q = 1$ ), se obtiene:

$$-R_B = R_Q = W_Q^S = W_Q^G \quad (7.30)$$

de las ecuaciones (7.20) y (7.26), teniendo en cuenta el primer y tercer miembro de la ecuación (7.30), dado que se está considerando que  $W_Q^G$  se desarrolla muy rápidamente, resulta:

$$\begin{aligned} -R_B &= \frac{(k/k') \cdot c_B^{0/3} \cdot (1-X)^{1/3} - c_{Qi}^S}{\frac{1}{k' \cdot S_e \cdot V_{pB}^0}} = \frac{c_{Qi}^S - c_Q^G}{\frac{r_S}{S_{pB}^0 \cdot D_e}} = \\ &= \frac{(k/k') \cdot c_B^{0/3} \cdot (1-X)^{1/3} - c_Q^G}{\frac{1}{k' \cdot S_e \cdot V_{pB}^0} + \frac{r_S}{S_{pB}^0 \cdot D_e}} \end{aligned} \quad (7.31)$$

De (7.23) y (7.31) se obtiene:

$$\begin{aligned} \frac{dX}{dt} &= \frac{1}{c_B^0} \cdot \frac{(k/k') \cdot c_B^{0/3} \cdot (1-X)^{1/3} - c_Q^G}{\frac{V_{pB}^0}{k' \cdot S_e \cdot V_{pB}^0} + \frac{r_S \cdot V_{pB}^0}{S_{pB}^0 \cdot D_e}} = \\ &= \frac{1}{c_B^0} \cdot \frac{(k/k') \cdot c_B^{0/3} \cdot (1-X)^{1/3} - c_Q^G}{\frac{1}{k' \cdot S_e} + \frac{r_S^2}{3 \cdot D_e}} \end{aligned} \quad (7.32)$$

dado que en una partícula esférica se cumple:  $\frac{V_{pB}^0}{S_{pB}^0} = \frac{r_s}{3}$

Si además se tiene en cuenta que la razón entre las constantes de velocidad de la reacción directa ( $k$ ) y la de la reacción inversa ( $k'$ ), en el esquema considerado para la reacción de descomposición del carbonato cálcico, es igual a la constante  $K_C$ :

$$\frac{k}{k'} = K_C$$

la ecuación (7.32) puede escribirse en la forma:

$$\frac{dX}{dt} = \frac{1}{c_B^0} \cdot \frac{K_C \cdot c_B^{0/3} \cdot (1-X)^{1/3} - c_Q^G}{\frac{K_C}{k \cdot S_e} + \frac{r_s^2}{3 \cdot D_e}} \quad (7.33)$$

### **7.8.2. Descomposición térmica de partículas de calcita, de tamaño inferior a 80 mm, distribuidas uniformemente en el soporte de las piezas de revestimiento cerámico**

#### **7.8.2.1. Modelo cinético**

Se admitirá que la descomposición de las partículas de  $\text{CaCO}_3$  en la pieza, que es una lámina plana, tiene lugar de fuera a dentro, desde sus dos caras. Asimismo se supondrá que son también planas las dos interfaces de reacción, debido a que el sólido se comporta isotrópicamente respecto a la reacción química y que la velocidad a la que se descomponen las partículas de  $\text{CaCO}_3$  es lo suficientemente grande como para admitir que dicha reacción se produce solo en dos capas planas de espesor despreciable, situadas a ambos lados de la pieza, paralelamente al plano medio de la misma (interfaces de reacción). Por tanto, el espesor de las capas de (CaO+Inerte) que se van formando se considerará que es uniforme e igual en ambos lados de la pieza considerada (figura 7.14).

El  $\text{CO}_2$  que se desprende de las partículas de  $\text{CaCO}_3$  debe desplazarse a través de los poros de las dos capas de la pieza donde ya se ha producido la descomposición, llenándolos completamente. A temperaturas superiores a  $897^\circ\text{C}$ , en el límite de cada una de las partículas de  $\text{CaCO}_3$  situadas en las interfaces de reacción, debido a que  $P_Q^0 > 1$  atm abs, la presión de  $\text{CO}_2$  será superior a la presión total en la interfase y en el seno de la fase gaseosa. Por ello es posible que por encima de dicha temperatura, el  $\text{CO}_2$  se desplace por

el mecanismo de flujo laminar a través de la capa de la pieza reaccionada, de espesor  $Y$ , además de por el mecanismo de difusión.

#### 7.8.2.2. Ecuación de velocidad global.

Para el modelo considerado, es preciso obtener una ecuación de velocidad global teniendo en cuenta la velocidad de descomposición de las partículas de  $\text{CaCO}_3$  y las ecuaciones de velocidad correspondientes a las dos etapas de transporte del dióxido de carbono resultante de la reacción que se desarrollan consecutivamente: desplazamiento del  $\text{CO}_2$  desde la interfase de reacción, a través de la capa de (sólido inerte +  $\text{CaO}$ ), hasta la interfase sólido-gas y transporte turbulento del  $\text{CO}_2$  desde dicha interfase al seno de la fase gaseosa. El sólido inerte mencionado está constituido por el resto de los materiales (distintos de la calcita) con los que se ha conformado el soporte cerámico.

En lo que se refiere al desplazamiento del  $\text{CO}_2$  a través de la capa de sólido reaccionada (figura 7.14), de acuerdo con lo indicado anteriormente, se considerarán dos posibilidades: a) transporte por difusión (para temperaturas de operación inferiores a  $897^\circ\text{C}$ ); b) transporte por flujo laminar o viscoso (a temperaturas superiores a  $897^\circ\text{C}$ ), de acuerdo con lo indicado en el último párrafo del apartado anterior. Para valores de la temperatura superiores a  $897^\circ\text{C}$  es muy posible que se desplace el  $\text{CO}_2$  por ambos mecanismos, predominando el segundo a medida que la temperatura se eleva, debido a que la presión de descomposición (presión de  $\text{CO}_2$  en la interfase de reacción) aumenta considerablemente con la temperatura.

##### i) Velocidad de reacción del $\text{CaCO}_3$

De acuerdo con el modelo propuesto, se admitirá que la etapa de reacción química se desarrolla solo en aquellas partículas de  $\text{CaCO}_3$  que se encuentran en las dos interfaces de reacción.

En el apartado 5.1 se ha propuesto la ecuación (5.1) para la velocidad a la que se desarrolla la etapa química de descomposición del carbonato cálcico, en las partículas de calcita que se emplean en la mezcla de materias primas que constituye el polvo de prensa con el que se conforma el soporte de las piezas de revestimiento cerámico (azulejos):

$$r = \frac{k}{K_C} \left[ K_C [c_B^o (I - X)]^3 - c_{Qi}^s \right]$$

Si se acepta que el comportamiento de la reacción de descomposición del carbonato cálcico contenido en las probetas es el mismo que el de las partículas de calcita estudiadas, la velocidad a la que se desarrolla la etapa química de descomposición, en este caso, vendrá dada por la expresión:

$$R_B^L = \mathbf{u}_B \cdot S_i^L \cdot \frac{k}{K_C} \left[ K_C \left[ c_B^{LO} (1 - X_L) \right]^{1/3} - c_{Qi}^S \right] \quad (7.34)$$

donde  $R_B^L$  es la velocidad de descomposición de  $B$  ( $\text{CaCO}_3$ ) en  $\text{kmol/min}$ ,  $k$  es la constante de velocidad de la reacción directa,  $K_C$  es  $k/k'$  y  $X_L$  el grado de conversión del  $\text{CaCO}_3$  contenido en la pieza. En esta ecuación  $c_B^{LO}$  es la concentración molar inicial de  $\text{CaCO}_3$  en la pieza laminar,  $c_{Qi}^S$  es la concentración de  $\text{CO}_2$  en ambas interfaces de reacción y  $S_i^L$  es el área de las dos interfaces de reacción en la pieza, que teóricamente debería ser equivalente a la suma de las áreas de reacción de las partículas de  $\text{CaCO}_3$  ubicadas en ambas interfaces.

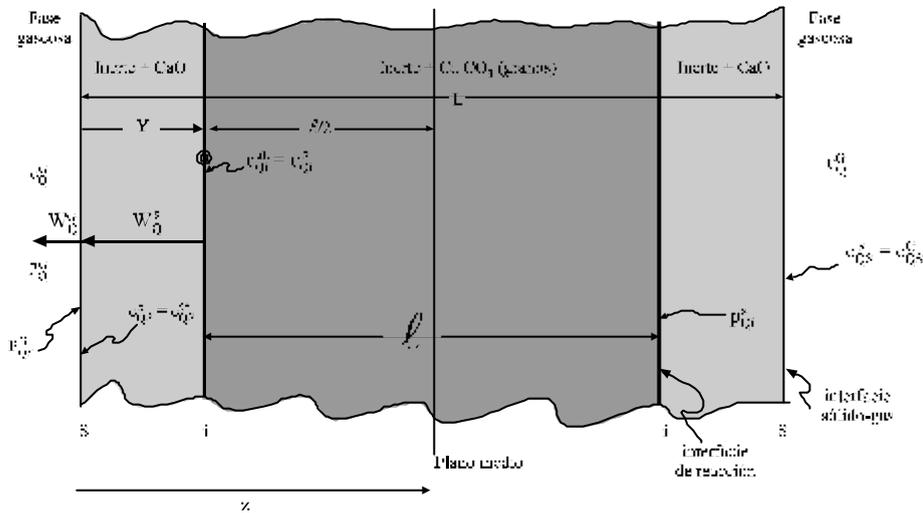


Figura 7.14 Modelo de reacción.

- ii) Transporte de  $\text{CO}_2$  desde las interfaces de reacción a la interfase sólido inerte-gas.

Se considerará solamente la mitad izquierda de la lámina a efectos de deducir las correspondientes ecuaciones de velocidad.

- a) Transporte por difusión.

En régimen pseudoestacionario, teniendo en cuenta que se trata de una lámina de caras paralelas, la expresión que relaciona el caudal molar de  $Q$  que se difunde con las variables de las que depende es:

$$\left( W_Q^S \right)_{dif} = S_s \cdot \frac{D_{ef}^L}{Y} \cdot (c_{Qi}^S - c_{Qs}^S) \quad \left( \frac{\text{kmol } Q}{s} \right) \quad (7.35)$$

donde  $S_S$  es la sección transversal de la pieza paralela a las dos caras planas que la limitan;  $c_{Q_i}^S = c_{Q_i}^{gL} = \frac{P_{Q_i}^S}{R \cdot T}$  (ver figura 7.14), y  $D_{ef}^L$  la difusividad efectiva del  $\text{CO}_2$  a través de la capa de sólido inerte de espesor  $Y$ .

b) Transporte por flujo viscoso.

Cuando la temperatura del sistema es superior a  $897^\circ\text{C}$ ,  $P_Q^0 > 1$  atm abs, por lo que, como se ha indicado anteriormente, cabe la posibilidad de que el  $\text{CO}_2$  se desplace, a través de la capa de sólido reaccionada de espesor  $Y$ , por flujo laminar o viscoso, como consecuencia de un gradiente de presiones estáticas favorable:  $P_i^S - P_S^S$  (téngase en cuenta que  $p_{Q_i}^{gL} @ p_{Q_i}^S @ P_i^S$  y que  $p_{Q_S}^S @ p_{Q_S}^G @ P_S^S$ , ya que los poros de la capa de inerte están ocupados únicamente por el  $\text{CO}_2$  que se forma en las interfaces de reacción que ha desplazado cualquier otro componente gaseoso presente inicialmente).

La ecuación de velocidad por la que se rige este flujo laminar de materia es la propuesta por Darcy, ya que se trata de circulación de un gas a través de un sólido con estructura porosa. Admitiendo, según se acaba de indicar, que el gas que se desplaza a través de la capa de sólido inerte es  $\text{CO}_2$  puro ( $Q$ ), dicha ecuación puede ponerse en la forma:

$$-\frac{dP}{dz} = \frac{m_Q}{k_p} \cdot \frac{(Q_v)_Q^S}{S_S} \quad (7.36)$$

donde:

$P$  = Presión estática absoluta (atm).

$z$  = Distancia recorrida en la dirección de desplazamiento (se supone perpendicular a las caras planas de la pieza), en un solo sentido (m) (ver figura 7.14). Se considerará solamente el lado correspondiente a la media lámina de la izquierda.

$m_Q$  = Viscosidad cinemática de  $Q$  (kg / m·s).

$k_p$  = Permeabilidad de la costra reaccionada de la pieza ( $\text{m}^2$ ).

$(Q_v)_Q^S$  = Caudal volumétrico de  $Q$  a través del sólido poroso ( $\text{m}^3/\text{s}$ ), desde la interfase a la interfase en uno de los lados de la lámina.

$S_S$  = Área de la sección transversal de la pieza a través de la cual y perpendicularmente a la misma tiene lugar el flujo laminar de  $\text{CO}_2$  ( $\text{m}^2$ ).

Si se designa por  $(W_Q^s)_{fv}$  el caudal o flujo molar total de  $Q$  (a través de la costra de sólido reaccionada correspondiente a la mitad izquierda de la lámina) debido únicamente al mecanismo de flujo viscoso, y por  $r_Q$  la densidad molar de dicho componente gaseoso, puede escribirse:

$$(Q_v)_Q^s = \frac{(W_Q^s)_{fv}}{r_Q} = (W_Q^s)_{fv} \cdot \frac{R \cdot T}{P} \quad (7.37)$$

ya que se supone que el gas que se desplaza a través de la estructura porosa es  $\text{CO}_2$  puro.

De (7.36) y (7.37), resulta:

$$\frac{dP}{dz} = \frac{m_Q}{k_p} \cdot \frac{(-W_Q^s)_{fv}}{S_s} \cdot \frac{R \cdot T}{P} \quad (7.38)$$

Reagrupando términos e integrando, entre las condiciones de la interfase de reacción y las de la interfase sólido-gas (suponiendo régimen pseudoestacionario) a temperatura constante:

$$\int_{P_s^s}^{P_i^s} P \cdot dP = R \cdot T \cdot \frac{m_Q}{k_p} \cdot \frac{(W_Q^s)_{fv}}{S_s} \cdot \int_Y^0 dz$$

$$\frac{(P_i^s)^2}{2} - \frac{(P_s^s)^2}{2} = \frac{m_Q}{k_p} \cdot \frac{(W_Q^s)_{fv}}{S_s} \cdot R \cdot T \cdot Y$$

de donde:

$$(W_Q^s)_{fv} = S_s \cdot \frac{[(P_i^s)^2 - (P_s^s)^2]}{2} \cdot \frac{k_p}{m_Q} \cdot \frac{1}{R \cdot T \cdot Y}$$

Dado que se considera que el  $\text{CO}_2$  ocupa totalmente los poros de la costra de sólido reaccionado, se cumple que  $P_s^s = p_{QS}^s = c_{QS}^s \cdot R \cdot T$  y que  $P_i^s = p_{Qi}^s = c_{Qi}^s \cdot R \cdot T$ .

En consecuencia, la ecuación anterior puede escribirse en la forma:

$$(W_Q^s)_{fv} = \frac{S_s \cdot k_p}{2 \cdot R \cdot T \cdot m_Q \cdot Y} \cdot R^2 \cdot T^2 \cdot [(c_{Qi}^s)^2 - (c_{QS}^s)^2] =$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{S_s \cdot k_p \cdot R \cdot T}{2 \cdot \mathbf{m}_Q \cdot Y} \cdot [(c_{Qi}^S + c_{QS}^S)(c_{Qi}^S - c_{QS}^S)] = \\
&= \frac{c_{Qi}^S - c_{QS}^S}{2 \cdot \mathbf{m}_Q \cdot Y} \\
&\quad \frac{S_s \cdot k_p \cdot R \cdot T \cdot (c_{Qi}^S + c_{QS}^S)}{(7.39)
\end{aligned}$$

c) Transporte por difusión y flujo viscoso simultáneamente.

Cuando hay flujo viscoso de CO<sub>2</sub>, a  $T > 897 \text{ }^\circ\text{C}$ , éste va siempre acompañado de transporte de CO<sub>2</sub> por difusión, debido a que hay un gradiente de concentraciones de CO<sub>2</sub>, entre la interfase de reacción y la interfase gas-sólido. Ambos fenómenos se desarrollan en paralelo. Por tanto, el caudal total de CO<sub>2</sub> que se desplaza desde la interfase de reacción a la interfase, en el lado izquierdo de la lámina que se está considerando (figura 7.14), será igual a la suma de los caudales correspondientes al flujo viscoso y al transporte por difusión. De (7.35) y (7.39) resulta:

$$\begin{aligned}
W_Q^S &= (W_Q^S)_{fv} + (W_Q^S)_{dif} = \frac{c_{Qi}^S - c_{QS}^S}{2 \cdot \mathbf{m}_Q \cdot Y} + \frac{c_{Qi}^S - c_{QS}^S}{\frac{Y}{D_{ef}^L} \cdot S_s} = \\
&= (c_{Qi}^S - c_{QS}^S) \cdot \left[ \frac{\frac{l}{2 \cdot \mathbf{m}_Q \cdot Y}}{S_s \cdot k_p \cdot R \cdot T \cdot (c_{Qi}^S + c_{QS}^S)} + \frac{\frac{l}{Y}}{D_{ef}^L \cdot S_s} \right] = \\
&= \frac{(c_{Qi}^S - c_{QS}^S)}{2 \cdot Y} \cdot S_s \cdot \left[ (k_p / \mathbf{m}_Q) \cdot R \cdot T \cdot (c_{Qi}^S + c_{QS}^S) + 2 \cdot D_{ef}^L \right] = \\
&= \frac{c_{Qi}^S - c_{QS}^S}{2 \cdot Y} \\
&\quad \frac{S_s \left[ (k_p / \mathbf{m}_Q) \cdot R \cdot T \cdot (c_{Qi}^S + c_{QS}^S) + 2 \cdot D_{ef}^L \right]}{(7.40)
\end{aligned}$$

iii) Transporte turbulento de CO<sub>2</sub> desde la interfase sólido-gas al seno del gas.

Se considerará asimismo, la mitad izquierda de la lámina. En este caso, la ecuación de velocidad por la que se rige el transporte del CO<sub>2</sub> desde la interfase gas-sólido (superficie de la pieza) al seno del gas es de la forma:

$$W_Q^G = S_S \cdot k_G \cdot (c_{QS}^G - c_Q^G) \quad (7.41)$$

iv) Ecuación global de velocidad.

Aplicando las ecuaciones (7.27) a (7.30) a la geometría paralelepípeda que se considera en este caso, teniendo en cuenta que el transporte de materia tiene lugar a través de las dos costras de inerte que se forman entre cada una de las dos interfaces de reacción y las respectivas interfases gas-sólido, a ambos lados de la pieza, debe cumplirse (para cualquier valor de  $t$ ):

$$-R_B^L = R_Q^L = 2 \cdot W_Q^S = 2 \cdot W_Q^G \quad \left( \frac{\text{kmol } Q}{s} \right) \quad (7.42)$$

si se admite la hipótesis de estado pseudoestacionario.

A continuación se considerarán los dos posibles mecanismos para el transporte del CO<sub>2</sub>, a través de la capa de sólido reaccionada, que se han expuesto anteriormente:

a) El transporte de CO<sub>2</sub> a través del sólido inerte se efectúa únicamente por difusión ( $T < 897 \text{ }^\circ\text{C}$ ):

De las ecuaciones (7.42), (7.34), (7.35) y (7.41) resulta:

$$-R_B^L = \frac{K_C [c_B^{L0} (I - X_L)]^{1/3} - c_{Qi}^S}{\frac{K_C}{S_i^L \cdot k}} = \frac{c_{Qi}^S - c_{QS}^S}{Y} = \frac{c_{QS}^G - c_Q^G}{2 \cdot S_S \cdot D_{ef}^L} = \frac{c_{QS}^G - c_Q^G}{2 \cdot S_S \cdot k_G} \quad (7.43)$$

reagrupando términos y aplicando la propiedad de las proporciones a la ecuación (7.43) y recordando que  $c_{QS}^S = c_{QS}^G$  (figura 7.14), resulta:

$$-R_B^L = \frac{K_C [c_B^{L0} (I - X_L)]^{1/3} - c_Q^G}{\frac{K_C}{S_i^L \cdot k} + \frac{Y}{2 \cdot S_S \cdot D_{ef}^L} + \frac{I}{2 \cdot S_S \cdot k_G}} \quad (7.44)$$

- b) El transporte de CO<sub>2</sub> a través del sólido tiene lugar por flujo laminar ( $T > 897^\circ\text{C}$ ) y por difusión.

De (7.42), (7.34), (7.40) y (7.41), resulta:

$$-R_B^L = \frac{K_C [c_B^{L0} (1 - X_L)]^{3/2} - c_{Qi}^S}{\frac{K_C}{S_i^L \cdot k}} = \frac{c_{Qi}^S - c_{Qs}^S}{2 \cdot Y} = \frac{c_{Qs}^S - c_Q^G}{2 \cdot S_s \cdot k_G}$$

Aplicando la propiedad de las proporciones resulta:

$$-R_B^L = \frac{K_C [c_B^{L0} (1 - X_L)]^{3/2} - c_Q^G}{\frac{K_C \cdot S_s}{S_s \cdot S_i^L \cdot k} + \frac{Y}{S_s \cdot [(k_p / m_Q) \cdot R \cdot T (c_{Qi}^S + c_{Qs}^S) + 2 \cdot D_{ef}^L]} + \frac{I}{2 \cdot S_s \cdot k_G}}$$

Si en esta ecuación se hace:

$$D_T^L = D_{ef}^L + 0.5 \cdot \frac{k_p}{m_Q} \cdot R \cdot T \cdot (c_{Qi}^S + c_{Qs}^S) \quad (7.45)$$

resulta una expresión análoga a la (7.44), sustituyendo  $D_{ef}^L$  por  $D_T^L$ , por lo que, en adelante se utilizará solamente esta última ecuación para englobar los dos mecanismos de transporte de materia que se están considerando: difusión y flujo laminar.

De la figura 7.14 se deduce que:

$$Y = \frac{L - \ell}{2}$$

por otra parte, para el modelo plano que se está considerando:

$$X_L = \frac{N_B^{L0} - N_B^L}{N_B^{L0}} = \frac{S_s \cdot L \cdot r_B^{L0} - S_s \cdot \ell \cdot r_B^{L0}}{S_s \cdot L \cdot r_B^{L0}} = \frac{L - \ell}{L}$$

en consecuencia, la relación entre el espesor de la capa de inerte ( $Y$ ) y el grado de conversión del carbonato cálcico ( $X_L$ ) es:

$$Y = \frac{L \cdot X_L}{2} \quad (7.46)$$

De (7.44) y (7.46) resulta:

$$-R_B^L = \frac{K_C [c_B^{L0} (1 - X_L)]^{1/3} - c_Q^G}{\frac{K_C \cdot S_S}{S_S \cdot S_i^L \cdot k} + \frac{L \cdot X_L}{4 \cdot S_S \cdot D_T^L} + \frac{1}{2 \cdot S_S \cdot k_G}} \quad (7.47)$$

ecuación representativa de la velocidad global del proceso, aplicable a las dos posibilidades consideradas.

### 7.8.2.3. Correlación entre el grado de avance de la transformación y el tiempo de reacción.

#### i) Balance de $B$ .

En la pieza laminar plana que se considera, se supondrá que el  $\text{CaCO}_3$  ( $B$ ) está disperso uniformemente en el seno de un inerte, de forma análoga a como lo está el carbón en el núcleo negro que se forma por coquización de la materia orgánica en las piezas cerámicas. Aunque, en este caso la situación es ligeramente diferente, pues el carbón está distribuido, en forma coloidal, en el seno de la mezcla de arcillas que constituyen la pieza en crudo, mientras que el  $\text{CaCO}_3$  está en forma de partículas o granos de pequeño tamaño (generalmente  $< 45\mu\text{m}$ ). Por tanto  $r_B^{L0}$  (densidad molar de  $B$ ) será, en este caso, el número inicial de moles de  $\text{CaCO}_3$  ( $B$ ) contenidos en un metro cúbico de la lámina plana de referencia, a diferencia de lo que ocurría en el apartado 7.8.1, donde  $r_B^0$  era la densidad molar aparente del carbonato cálcico en la partícula (por esta razón se utiliza el supraíndice  $L$  con el fin de distinguir la densidad molar de  $B$  en uno y otro caso).

Aplicando la ley de conservación de materia al sólido de referencia  $B$ , constituido por la pieza conformada con la mezcla: partículas de  $\text{CaCO}_3$ , arcilla y arena feldespática, considerado como un sistema de reacción discontinuo, teniendo en cuenta que se está partiendo del supuesto de que tiene forma de lámina plana, se obtiene:

$$R_B^L = \frac{dN_B^L}{dt} = r_B^{L0} \cdot V_B^{L0} \cdot \left( -\frac{dX_L}{dt} \right) = r_B^{L0} \cdot S_S \cdot L \cdot \left( -\frac{dX_L}{dt} \right) \quad (7.48)$$

- ii) Correlación entre el grado de avance de la reacción y  $t$ , en condiciones isotermas.

De las ecuaciones (7.44) y (7.48) resulta:

$$\frac{dX_L}{dt} = \frac{1}{r_B^{LO} \cdot L} \cdot \left[ \frac{K_C \cdot [c_B^{LO} (1 - X_L)]^{1/3} - c_Q^G}{\frac{K_C \cdot S_S}{S_i^L \cdot k} + \frac{L \cdot X_L}{4 \cdot D_T^L} + \frac{1}{2 \cdot k_G}} \right] \quad (7.49)$$

La ecuación (7.49) puede integrarse numéricamente, en condiciones isotérmicas, si  $c_Q^G$  permanece constante a lo largo del proceso, partiendo de las condiciones iniciales ( $t=0$  ;  $X=0$ ).

- iii) La resistencia que opone la etapa de transporte de  $\text{CO}_2$  desde la interfase gas-sólido al seno del gas es despreciable.

En este caso el valor del término ( $1/2 \cdot k_G$ ) es despreciable frente al de los otros dos términos del denominador del corchete de la ecuación (7.49), por lo que ésta queda en la forma;

$$\frac{dX_L}{dt} = \frac{1}{r_B^{LO} \cdot L} \cdot \left[ \frac{K_C [c_B^{LO} (1 - X_L)]^{1/3} - c_Q^G}{\frac{K_C \cdot S_S}{S_i^L \cdot k} + \frac{L \cdot X_L}{4 \cdot D_T^L}} \right] \quad (7.50)$$

esta ecuación puede integrarse por un método numérico.

- iv) La etapa de reacción química es la controlante de la velocidad global del proceso.

Cuando se opera en condiciones a las que la etapa química se desarrolla más lentamente que las otras dos etapas físicas (para tiempos muy cortos el pues el espesor de la capa de inerte no es suficiente para que influya la etapa de difusión, cuando la pieza es muy porosa o cuando se opera a temperaturas superiores a  $925^\circ\text{C}$ ), el primer término del denominador del corchete de la ecuación anterior (resistencia de la etapa química) es mucho mas grande que el segundo término (resistencia de la etapa de difusión) por lo que este último puede despreciarse frente al primero de modo que se obtiene:

$$\frac{dX_L}{dt} = \frac{I}{r_B^{LO} \cdot L} \cdot \left[ \frac{K_C [c_B^{LO} (1 - X_L)]^{1/3} - c_Q^G}{\frac{K_C \cdot S_S}{S_i^L \cdot k}} \right] \quad (7.51)$$

Si la corriente gaseosa, en cuyo seno está situada la pieza, circula con un caudal suficientemente grande y está exenta de CO<sub>2</sub>, puede admitirse que se evacua rápidamente el CO<sub>2</sub> que se desprende, por lo que puede aceptarse que  $c_Q^G$  es prácticamente cero. En ese caso, la ecuación anterior se simplifica quedando en la forma:

$$\frac{dX_L}{dt} = \frac{I}{r_B^{LO} \cdot L} \cdot k \cdot [c_B^{LO} (1 - X_L)]^{1/3} \cdot (S_i^L / S_S) \quad (7.52)$$

ambas ecuaciones pueden integrarse analíticamente.

**7.9. Resultados obtenidos en los experimentos de descomposición de partículas de calcita contenidas en las piezas conformadas desarrollados en condiciones isotérmicas con las mezclas preparadas**

*Tabla 7.30 Influencia de la velocidad del gas.*

Densidad aparente=1850 kg/m<sup>3</sup>

Contenido de calcita=15.0 %

Radio medio de la calcita = 3.5 μm

Espesor = 7.0 mm

Temperatura = 950°C

t (min)	X <sub>L</sub>			
	0 m/s	0.0048 m/s	0.0067 m/s	0.0080 m/s
1.0	0.05	0.07	0.03	0.05
1.5	0.13	0.14	0.12	0.13
2.0	0.23	0.23	0.23	0.23
2.5	0.34	0.34	0.34	0.34
3.0	0.46	0.46	0.47	0.46
3.5	0.57	0.57	0.58	0.57
4.0	0.67	0.67	0.67	0.67
4.5	0.76	0.76	0.76	0.76
5.0	0.84	0.83	0.84	0.83
5.5	0.89	0.89	0.90	0.89
6.0	0.94	0.94	0.94	0.94
6.5	0.97	0.97	0.98	0.97
7.0	0.99	0.99	0.99	0.99
7.5	1.00	1.00	1.00	1.00
8.0	1.00	1.00	1.00	1.00

Tabla 7.31 Influencia de la temperatura del tratamiento térmico.

Densidad aparente = 1850 kg/m<sup>3</sup>  
 Contenido de calcita = 15.0 %  
 Radio medio de la calcita = 3.5 μm  
 Espesor = 7.0 mm

t (min)	X <sub>L</sub>	t (min)	X <sub>L</sub>			t (min)	X <sub>L</sub>	
	825 °C		850 °C	875 °C	900 °C		925 °C	950 °C
1.0	0.02	0.5	0.00	0.01	0.01	0.50	0.02	0.01
2.0	0.08	1.0	0.01	0.04	0.04	0.75	0.035	0.02
3.0	0.14	1.5	0.04	0.08	0.10	1.00	0.06	0.05
4.0	0.215	2.0	0.08	0.13	0.17	1.25	0.085	0.09
5.0	0.29	2.5	0.13	0.18	0.24	1.50	0.12	0.14
6.0	0.35	3.0	0.18	0.24	0.32	1.75	0.16	0.185
7.0	0.405	3.5	0.23	0.31	0.41	2.00	0.195	0.23
8.0	0.45	4.0	0.28	0.37	0.49	2.25	0.24	0.29
9.0	0.495	4.5	0.32	0.43	0.56	2.50	0.28	0.34
10.0	0.54	5.0	0.37	0.485	0.62	2.75	0.33	0.415
11.0	0.575	5.5	0.41	0.535	0.68	3.00	0.38	0.46
12.0	0.61	6.0	0.45	0.58	0.73	3.25	0.43	0.525
13.0	0.64	6.5	0.49	0.625	0.77	3.50	0.48	0.58
14.0	0.67	7.0	0.53	0.665	0.82	3.75	0.525	0.63
15.0	0.70	7.5	0.56	0.70	0.85	4.00	0.57	0.68
16.0	0.725	8.0	0.59	0.735	0.88	4.25	0.61	0.72
17.0	0.75	8.5	0.62	0.765	0.91	4.50	0.65	0.76
18.0	0.775	9.0	0.64	0.79	0.935	4.75	0.69	0.805
19.0	0.80	9.5	0.67	0.82	0.955	5.00	0.72	0.84
20.0	0.82	10.0	0.69	0.845	0.97	5.25	0.75	0.87
21.0	0.84	10.5	0.71	0.865	0.985	5.50	0.78	0.90
22.0	0.86	11.0	0.735	0.885	0.995	5.75	0.81	0.92
23.0	0.88	11.5	0.755	0.905	1.00	6.00	0.83	0.945
24.0	0.895	12.0	0.775	0.925		6.25	0.86	0.96
25.0	0.91	12.5	0.79	0.940		6.50	0.88	0.975
26.0	0.925	13.0	0.81	0.955		6.75	0.90	0.985
27.0	0.94	13.5	0.83	0.965		7.00	0.915	0.99
28.0	0.95	14.0	0.845	0.975		7.25	0.935	0.995
29.0	0.96	14.5	0.86	0.985		7.50	0.945	1.00
30.0	0.97	15.0	0.87	0.99		7.75	0.955	
31.0	0.98	15.5	0.885	0.995		8.00	0.965	
32.0	0.985	16.0	0.90	1.00		8.25	0.975	
33.0	0.99	16.5	0.91			8.50	0.985	
34.0	0.995	17.0	0.925			8.75	0.99	
35.0	1.00	17.5	0.935			9.00	0.995	
		18.0	0.945			9.25	0.995	
						9.50	1.00	

.../continuación

../continuación Tabla 7.31

t (min)	X <sub>L</sub>	t (min)	X <sub>L</sub>			t (min)	X <sub>L</sub>	
	825 °C		850°C	875°C	900°C		925°C	950°C
		18.5	0.955					
		19.0	0.965					
		19.5	0.97					
		20.0	0.98					
		20.5	0.985					
		21.0	0.99					
		21.5	0.995					
		22.0	1.00					

Tabla 7.32 Influencia de la temperatura del tratamiento térmico.

Densidad aparente = 1950 kg/m<sup>3</sup>

Contenido de calcita = 15.0 %

Radio medio de la calcita= 3.5 μm

Espesor=7.0 mm

t (min)	X <sub>L</sub>	t (min)	X <sub>L</sub>		t (min)	X <sub>L</sub>	t (min)	X <sub>L</sub>	
	825°C		850°C	875°C		900 °C		925°C	950°C
2.0	0.08	1.0	0.02	0.03	1.0	0.40	0.50	0.00	0.01
4.0	0.21	2.0	0.11	0.12	1.5	0.12	0.75	0.02	0.035
6.0	0.335	3.0	0.19	0.245	2.0	0.17	1.00	0.04	0.06
8.0	0.435	4.0	0.29	0.38	2.5	0.24	1.25	0.07	0.10
10.0	0.51	5.0	0.38	0.49	3.0	0.32	1.50	0.105	0.15
12.0	0.57	6.0	0.46	0.58	3.5	0.41	1.75	0.14	0.20
14.0	0.625	7.0	0.52	0.65	4.0	0.48	2.00	0.185	0.25
16.0	0.67	8.0	0.57	0.71	4.5	0.55	2.25	0.225	0.305
18.0	0.715	9.0	0.62	0.76	5.0	0.61	2.50	0.27	0.365
20.0	0.755	10.0	0.66	0.805	5.5	0.66	2.75	0.32	0.43
22.0	0.79	11.0	0.695	0.84	6.0	0.70	3.00	0.37	0.49
24.0	0.82	12.0	0.73	0.875	6.5	0.74	3.25	0.42	0.55
26.0	0.85	13.0	0.76	0.90	7.0	0.775	3.50	0.47	0.605
28.0	0.875	14.0	0.79	0.925	7.5	0.81	3.75	0.51	0.66
30.0	0.90	15.0	0.815	0.945	8.0	0.835	4.00	0.555	0.71
32.0	0.92	16.0	0.84	0.96	8.5	0.86	4.25	0.60	0.755
34.0	0.94	17.0	0.86	0.975	9.0	0.885	4.50	0.63	0.795
36.0	0.955	18.0	0.88	0.985	9.5	0.905	4.75	0.67	0.835
38.0	0.97	19.0	0.90	0.99	10.0	0.925	5.00	0.70	0.87
40.0	0.98	20.0	0.915	0.995	10.5	0.94	5.25	0.73	0.90
42.0	0.99	21.0	0.93	1.00	11.0	0.955	5.50	0.76	0.925
44.0	0.995	22.0	0.945		11.5	0.97	5.75	0.785	0.945
46.0	1.00	23.0	0.96		12.0	0.98	6.00	0.81	0.965
		24.0	0.97		12.5	0.985	6.25	0.835	0.98
		25.0	0.975		13.0	0.995	6.50	0.855	0.985
		26.0	0.985		13.5	0.995	6.75	0.875	0.995
		27.0	0.99		14.0	1.00	7.00	0.895	0.995
		28.0	0.995				7.25	0.91	1.00
		29.0	1.00				7.50	0.93	
							7.75	0.94	
							8.00	0.955	
							8.25	0.965	
							8.50	0.975	
							8.75	0.98	
							9.00	0.985	
							9.25	0.99	
							9.50	0.995	
							10.00	1.00	

Tabla 7.33 Influencia de la temperatura del tratamiento térmico.

Densidad aparente= 2050 kg/m<sup>3</sup>

Contenido de calcita= 15.0 %

Radio medio de la calcita= 3.5 μm

Espesor= 7.0 mm

t (min)	X <sub>L</sub>		t (min)	X <sub>L</sub>		t (min)	X <sub>L</sub>		t (min)	X <sub>L</sub>
	825°C	(min)		850°C	875°C		900 °C	925 °C		950 °C
2.0	0.06	1.0	0.00	0.02	1.0	0.03	0.03	0.50	0.00	
4.0	0.205	2.0	0.07	0.13	1.5	0.08	0.10	0.75	0.015	
6.0	0.33	3.0	0.16	0.255	2.0	0.145	0.19	1.00	0.03	
8.0	0.415	4.0	0.26	0.38	2.5	0.22	0.28	1.25	0.07	
10.0	0.48	5.0	0.35	0.48	3.0	0.305	0.385	1.50	0.115	
12.0	0.535	6.0	0.42	0.56	3.5	0.385	0.48	1.75	0.17	
14.0	0.58	7.0	0.48	0.62	4.0	0.455	0.565	2.00	0.22	
16.0	0.625	8.0	0.525	0.67	4.5	0.52	0.64	2.25	0.28	
18.0	0.66	9.0	0.57	0.71	5.0	0.575	0.705	2.50	0.34	
20.0	0.69	10.0	0.605	0.75	5.5	0.62	0.755	2.75	0.40	
22.0	0.72	11.0	0.64	0.78	6.0	0.66	0.805	3.00	0.46	
24.0	0.75	12.0	0.67	0.81	6.5	0.70	0.845	3.25	0.515	
26.0	0.775	13.0	0.70	0.835	7.0	0.73	0.88	3.50	0.57	
28.0	0.80	14.0	0.72	0.86	7.5	0.755	0.91	3.75	0.62	
30.0	0.82	15.0	0.745	0.88	8.0	0.78	0.94	4.00	0.67	
32.0	0.84	16.0	0.77	0.90	8.5	0.80	0.96	4.25	0.715	
34.0	0.86	17.0	0.79	0.92	9.0	0.825	0.97	4.50	0.76	
36.0	0.875	18.0	0.81	0.935	9.5	0.845	0.985	4.75	0.80	
38.0	0.89	19.0	0.825	0.95	10.0	0.86	0.99	5.00	0.835	
40.0	0.905	20.0	0.845	0.965	10.5	0.88	0.995	5.25	0.87	
42.0	0.92	21.0	0.86	0.975	11.0	0.89	1.00	5.50	0.90	
44.0	0.93	22.0	0.875	0.985	11.5	0.91		5.75	0.92	
46.0	0.945	23.0	0.89	0.99	12.0	0.92		6.00	0.94	
48.0	0.955	24.0	0.90	1.00	12.5	0.93		6.25	0.96	
50.0	0.96	25.0	0.915		13.0	0.945		6.50	0.975	
52.0	0.97	26.0	0.925		13.5	0.955		6.75	0.98	
54.0	0.975	27.0	0.94		14.0	0.965		7.00	0.99	
56.0	0.985	28.0	0.95		14.5	0.975		7.25	0.995	
58.0	0.99	29.0	0.955		15.0	0.98		7.50	1.00	
60.0	0.99	30.0	0.965		15.5	0.985				
62.0	0.995	31	0.975		16.0	0.99				
64.0	1.00	32	0.98		16.5	0.995				
		33	0.985		17.0	0.995				
		34	0.99		17.5	1.00				
		35	0.995							
		36	1.00							

Tabla 7.34 Influencia del espesor la pieza.

Densidad aparente= 1950 kg/m<sup>3</sup>  
 Temperatura= 875°C  
 Contenido de calcita= 15.0 %  
 Radio medio de la calcita= 3.5 μm

t (min)	X <sub>L</sub>	t (min)	X <sub>L</sub>		
	5.0 mm		7.0 mm	9.0 mm	12.0 mm
1.0	0.04	1.0	0.03	0.03	0.00
1.5	0.12	2.0	0.12	0.10	0.04
2.0	0.20	3.0	0.245	0.19	0.11
2.5	0.28	4.0	0.38	0.27	0.19
3.0	0.37	5.0	0.49	0.36	0.255
3.5	0.44	6.0	0.58	0.45	0.325
4.0	0.52	7.0	0.65	0.52	0.395
4.5	0.58	8.0	0.71	0.585	0.45
5.0	0.635	9.0	0.76	0.64	0.51
5.5	0.68	10.0	0.805	0.685	0.56
6.0	0.725	11.0	0.84	0.73	0.60
6.5	0.765	12.0	0.875	0.765	0.64
7.0	0.80	13.0	0.90	0.80	0.68
7.5	0.83	14.0	0.925	0.83	0.71
8.0	0.86	15.0	0.945	0.855	0.74
8.5	0.89	16.0	0.96	0.88	0.765
9.0	0.91	17.0	0.975	0.905	0.79
9.5	0.93	18.0	0.985	0.925	0.815
10.0	0.95	19.0	0.99	0.94	0.835
10.5	0.965	20.0	0.995	0.96	0.855
11.0	0.975	21.0	1.00	0.97	0.875
11.5	0.985	22.0		0.98	0.895
12.0	0.99	23.0		0.99	0.91
12.5	1.00	24.0		0.99	0.925
		25.0		0.995	0.94
		26.0		1.00	0.95
		27.0			0.965
		28.0			0.975
		29.0			0.98
		30.0			0.985
		31.0			0.99
		32.0			0.995
		33.0			0.995
		34.0			1.00

Tabla 7.35 Influencia del tamaño de partícula de la calcita.

Densidad aparente=1950 kg/m<sup>3</sup>

Temperatura=875°C

Espesor= 7.0 mm

Contenido de calcita= 15.0 %

t (min)	X <sub>L</sub>	
	3.5 mm	185 mm
1.0	0.03	0.03
2.0	0.12	0.09
3.0	0.245	0.17
4.0	0.38	0.275
5.0	0.49	0.38
6.0	0.58	0.465
7.0	0.65	0.54
8.0	0.71	0.60
9.0	0.76	0.66
10.0	0.805	0.71
11.0	0.84	0.760
12.0	0.875	0.80
13.0	0.90	0.835
14.0	0.925	0.87
15.0	0.945	0.90
16.0	0.96	0.925
17.0	0.975	0.95
18.0	0.985	0.965
19.0	0.99	0.98
20.0	0.995	0.99
21.0	1.00	0.995
22.0		1.00

Tabla 7.36 Influencia del contenido de calcita.

Densidad aparente=1950 kg/m<sup>3</sup>

Temperatura=875°C

Espesor=7.0 mm

Radio medio de la calcita= 3.5 μm

t (min)	X <sub>L</sub>		t (min)	X <sub>L</sub>	t (min)	X <sub>L</sub>
	11.0%	13.0%				
1.0	0.00	0.00	1.0	0.03	1.0	0.00
1.5	0.00	0.09	2.0	0.12	1.5	0.08
2.0	0.17	0.165	3.0	0.245	2.0	0.12
2.5	0.22	0.21	4.0	0.38	2.5	0.17
3.0	0.29	0.27	5.0	0.49	3.0	0.22
3.5	0.36	0.34	6.0	0.58	3.5	0.28
4.0	0.44	0.41	7.0	0.65	4.0	0.34
4.5	0.515	0.47	8.0	0.71	4.5	0.395
5.0	0.58	0.53	9.0	0.76	5.0	0.445
5.5	0.63	0.58	10.0	0.805	5.5	0.49
6.0	0.67	0.62	11.0	0.84	6.0	0.53
6.5	0.71	0.66	12.0	0.875	6.5	0.56
7.0	0.745	0.69	13.0	0.90	7.0	0.595
7.5	0.785	0.72	14.0	0.925	7.5	0.625
8.0	0.805	0.75	15.0	0.945	8.0	0.65
8.5	0.83	0.775	16.0	0.96	8.5	0.68
9.0	0.855	0.80	17.0	0.975	9.0	0.705
9.5	0.875	0.82	18.0	0.985	9.5	0.73
10.0	0.89	0.84	19.0	0.99	10.0	0.745
10.5	0.91	0.86	20.0	0.995	10.5	0.77
11.0	0.93	0.88	21.0	1.00	11.0	0.79
11.5	0.94	0.89			11.5	0.805
12.0	0.95	0.91			12.0	0.82
12.5	0.965	0.92			12.5	0.84
13.0	0.975	0.935			13.0	0.85
13.5	0.98	0.945			13.5	0.87
14.0	0.99	0.96			14.0	0.88
14.5	0.995	0.965			14.5	0.895
15.0	1.00	0.975			15.0	0.91
15.5		0.98			15.5	0.92
16.0		0.985			16.0	0.93
16.5		0.99			16.5	0.94
17.0		0.995			17.0	0.95
17.5		1.00			17.5	0.96
18.0					18.0	0.97

.../continuación

.../continuación Tabla 7.36

t (min)	X <sub>L</sub>		t (min)	X <sub>L</sub>	t (min)	X <sub>L</sub>
	11.0%	13.0%		15.0%		17.0%
					18.5	0.975
					19.0	0.98
					19.5	0.985
					20.0	0.99
					20.5	0.995
					21.0	0.995
					21.5	1.00

### 7.10. Determinación del coeficiente de permeabilidad de las probetas

La determinación del coeficiente de permeabilidad se realizó sobre probetas tratadas térmicamente en las condiciones descritas en el apartado 5.2.4, tabla 5.7.

Para la realización del ensayo se introducía una pieza, cuya superficie lateral se ha esmaltado previamente para evitar la pérdida de aire a su través, en la célula de permeabilidad, como se indica en la figura 7.15. Modificando convenientemente la válvula de regulación de la presión, se fijaba en el manómetro un gradiente de presión a través de la pieza. A continuación, para cada valor del gradiente de presión, se determinaba con un flujómetro de burbuja el tiempo que tardaba en atravesar la pieza un volumen perfectamente medido de aire. Para cada pieza se realizan al menos tres determinaciones con cinco gradientes de presión distintos.

La relación entre el caudal que circula a través de la pieza y la diferencia de presión es:

$$Q_a = \frac{k_p \cdot S}{2 \cdot \mu_a \cdot L} \cdot \frac{(P_1^2 - P_2^2)}{P_{atm}}$$

donde:

$k_p$ : Permeabilidad ( $m^2$ )

$\mu_a$ : Viscosidad del aire a la temperatura de trabajo ( $N \cdot s/m^2$ )

$Q_a$ : Caudal de aire ( $m^3/s$ )

$L$ : Espesor de la pieza (m)

$S$ : Sección de paso de aire ( $m^2$ )

$P_{atm}$ : Presión atmosférica ( $N/m^2$ )

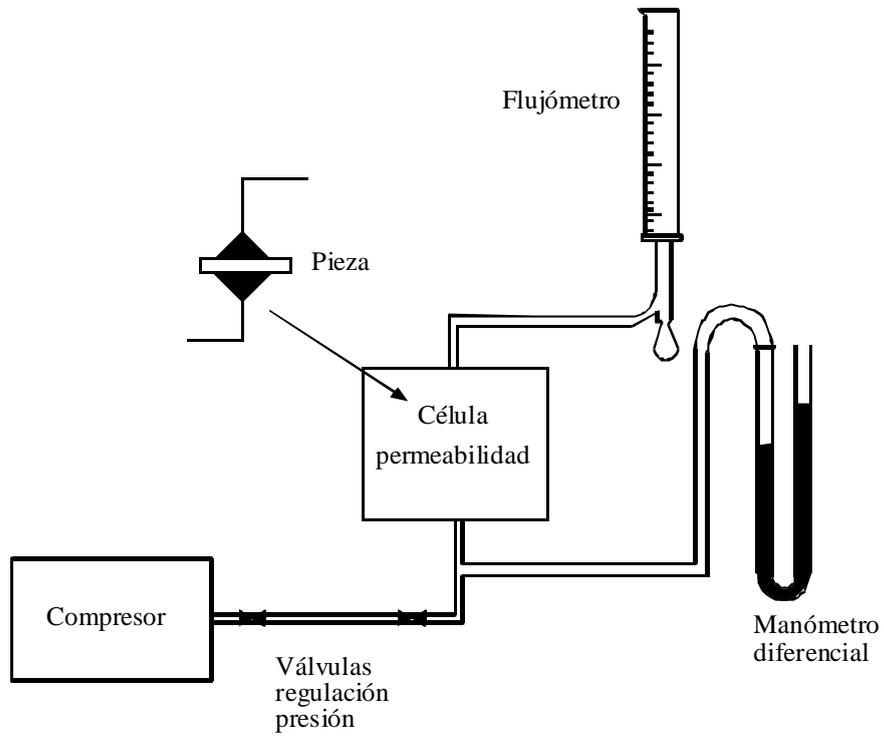
$P_1$ :  $P_{atm} + DP$  ( $N/m^2$ )

$DP$ : Diferencia de presión establecida ( $N/m^2$ )

$P_2$ :  $P_{atm}$

A continuación se ajustan por regresión lineal los valores experimentales de  $Q_a$  frente a los del cociente  $(P_1^2 - P_2^2)/P_{atm}$ , determinando  $k_p$  a partir de la pendiente de la recta obtenida.

En las tablas 7.37 a 7.42 se muestran los valores medios de  $P_l$  y  $Q_a$  empleados en la determinación de la permeabilidad.



*Figura 7.15 Esquema del montaje.*

**Tabla 7.37 Valores empleados para la medida de la permeabilidad de la pieza.**

Densidad aparente en seco=1950 kg/m<sup>3</sup>  
 Temperatura=825°C  
 S= 0.00082 m<sup>2</sup>  
 L=0.00657 m  
 Patm=101400 N/mm<sup>2</sup>

Dh (cm/Hg)	P <sub>1</sub> (N/m <sup>2</sup> )	Q <sub>a</sub> · 10 <sup>7</sup> (m <sup>3</sup> /s)
8.9	113212.908	1.21
21	129273.153	2.63
31	142546.083	4.69
45.1	161260.914	6.96
50.8	168826.484	7.89

**Tabla 7.38 Valores empleados para la medida de la permeabilidad de la pieza.**

Densidad aparente en seco=1950 kg/m<sup>3</sup>  
 Temperatura=850°C  
 S= 0.00082 m<sup>2</sup>  
 L=0.00669 m  
 Patm=101300 N/mm<sup>2</sup>

Dh (cm/Hg)	P <sub>1</sub> (N/m <sup>2</sup> )	Q <sub>a</sub> · 10 <sup>7</sup> (m <sup>3</sup> /s)
9	113246	1.64
21	129173	3.90
30.9	142313	6.01
41.1	155852	8.12
45.9	162223	9.25

**Tabla 7.39 Valores empleados para la medida de la permeabilidad de la pieza.**

Densidad aparente en seco=1950 kg/m<sup>3</sup>  
 Temperatura=875°C  
 S= 0.00082 m<sup>2</sup>  
 L=0.00699 m  
 Patm=101300 N/mm<sup>2</sup>

Dh (cm/Hg)	P <sub>1</sub> (N/m <sup>2</sup> )	Q <sub>a</sub> · 10 <sup>7</sup> (m <sup>3</sup> /s)
9	113246	2.48
21	129173	5.95
30.9	142313	9.05
40.9	155586	12.2
44.9	160895	13.6

**Tabla 7.40 Valores empleados para la medida de la permeabilidad de la pieza.**

Densidad aparente en seco=1950 kg/m<sup>3</sup>  
 Temperatura=900°C  
 S= 0.00082 m<sup>2</sup>  
 L=0.00664 m  
 Patm=101300 N/mm<sup>2</sup>

Dh (cm/Hg)	P <sub>1</sub> (N/m <sup>2</sup> )	Q <sub>a</sub> · 10 <sup>7</sup> (m <sup>3</sup> /s)
9	113246	2.92
21	129173	7.12
30.9	142313	11.0
40.9	155586	14.9
45.3	161426	16.6

**Tabla 7.41 Valores empleados para la medida de la permeabilidad de la pieza.**

Densidad aparente en seco=1950 kg/m<sup>3</sup>  
 Temperatura=925°C  
 S= 0.00082 m<sup>2</sup>  
 L=0.0067 m  
 Patm=101300 N/mm<sup>2</sup>

Dh (cm/Hg)	P <sub>1</sub> (N/m <sup>2</sup> )	Q <sub>a</sub> · 10 <sup>7</sup> (m <sup>3</sup> /s)
9	113246	3.38
21	129173	8.10
30.9	142313	12.3
40.9	155586	17.0
44.2	159966	18.3

**Tabla 7.42 Valores empleados para la medida de la permeabilidad de la pieza.**

Densidad aparente en seco=1950 kg/m<sup>3</sup>  
 Temperatura=950°C  
 S= 0.00082 m<sup>2</sup>  
 L=0.00657 m  
 Patm=101300 N/mm<sup>2</sup>

Dh (cm/Hg)	P <sub>1</sub> (N/m <sup>2</sup> )	Q <sub>a</sub> · 10 <sup>7</sup> (m <sup>3</sup> /s)
9	113246	3.97
21	129173	9.67
30.9	142313	14.8
40.9	155586	20.5
44.1	159833	22.00

## 7.11. Nomenclatura

### 7.11.1. Descomposición de partículas de $\text{CaCO}_3$ aisladas

#### Símbolo Nombre (Unidades)

$c_{\text{Q}}^{\text{G}}$ :	concentración molar de $\text{CO}_2$ en la fase gas ( $\text{kmol}/\text{m}^3$ )
$c_{\text{Qi}}^{\text{S}}$ :	concentración molar de $\text{CO}_2$ en la interfase de reacción ( $\text{kmol}/\text{m}^3$ )
$c_{\text{QS}}^{\text{S}}$ :	concentración molar de $\text{CO}_2$ junto a la interfase, lado del sólido ( $\text{kmol}/\text{m}^3$ )
$c_{\text{QS}}^{\text{G}}$ :	concentración molar de $\text{CO}_2$ junto a la interfase, lado del gas ( $\text{kmol}/\text{m}^3$ )
$c_{\text{B}}^0$ :	concentración molar inicial de $\text{CaCO}_3$ en la partícula ( $\text{kmol}/\text{m}^3$ )
$c_{\text{B}}$ :	concentración molar de $\text{CaCO}_3$ en la partícula transcurrido un tiempo $t$ ( $\text{kmol}/\text{m}^3$ )
$D_{\text{e}}$ :	difusividad efectiva intergranular del $\text{CO}_2$ ( $\text{m}^2/\text{min}$ )
$k$ :	constante de velocidad de la reacción directa ( $\text{kmol}^{2/3}/(\text{m}\cdot\text{min})$ )
$k'$ :	constante de velocidad de la reacción inversa ( $\text{m}/\text{min}$ )
$K_{\text{C}}$ :	constante de equilibrio ( $\text{kmol}/\text{m}^3$ )
$M_i$ :	masa molecular del componente $i$
$N_{\text{B}}^0$ :	moles iniciales de $\text{CaCO}_3$ ( $\text{kmol}$ )
$N_{\text{B}}$ :	moles de $\text{CaCO}_3$ transcurrido un tiempo $t$ ( $\text{kmol}$ )
$P_{\text{Q}}^0$ :	presión de descomposición del $\text{CaCO}_3$ ( $\text{atm}$ )
$r$ :	velocidad de reacción o de descomposición del $\text{CaCO}_3$ ( $\text{kmol}/(\text{m}^2\cdot\text{min})$ )
$r_{\text{S}}$ :	radio inicial de la partícula de $\text{CaCO}_3$ ( $\text{m}$ )
$R_{\text{B}}$ :	velocidad de reacción referida al $\text{CaCO}_3$ ( $\text{kmol}/\text{min}$ )
$R_{\text{Q}}$ :	velocidad de reacción referida al $\text{CO}_2$ ( $\text{kmol}/\text{min}$ )
$S_{\text{e}}$ :	superficie específica inicial de la partícula de $\text{CaCO}_3$ ( $\text{m}^2/\text{m}^3$ )
$S_i$ :	área de la interfase de reacción ( $\text{m}^2$ )
$S_{\text{pB}}^0$ :	área de la interfase sólido-gas (superficie partícula) ( $\text{m}^2$ )
$S_{\text{esp}}$ :	superficie específica de la partícula de $\text{CaCO}_3$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
$t$ :	tiempo de reacción ( $\text{min}$ )
$T$ :	temperatura ( $\text{K}$ )
$v_{\text{G}}$ :	velocidad de la fase gas a través del reactor ( $\text{m}/\text{s}$ )
$V_{\text{pB}}^0$ :	volumen inicial de la partícula de $\text{CaCO}_3$ ( $\text{m}^3$ )
$V_{\text{pB}}$ :	volumen de la partícula de $\text{CaCO}_3$ transcurrido un tiempo $t$ ( $\text{m}^3$ )
$W_{\text{Q}}^{\text{S}}$ :	caudal de $\text{CO}_2$ desde la interfase de reacción hasta la interfase sólido-gas ( $\text{kmol CO}_2/\text{min}$ )
$W_{\text{Q}}^{\text{G}}$ :	caudal de $\text{CO}_2$ desde la interfase sólido-gas al seno de la fase gas ( $\text{kmol CO}_2/\text{min}$ )

**Símbolo Nombre (Unidades)**

X: grado de conversión del  $\text{CaCO}_3$

$\rho_B^0$ : densidad aparente molar inicial del  $\text{CaCO}_3$  en la partícula ( $\text{kmol/m}^3$ )

$\rho_B$ : densidad aparente molar del  $\text{CaCO}_3$  en la partícula trascurrido un tiempo  $t$  ( $\text{kmol/m}^3$ )

$\nu_B, \nu_Q, \nu_P$ : coeficientes estequiométricos del  $\text{CaCO}_3, \text{CO}_2$  y  $\text{CaO}$

### 7.11.2. Descomposición de partículas de $\text{CaCO}_3$ contenidas en el soporte

#### Símbolo Nombre (Unidades)

$c_{\text{Q}}^{\text{G}}$ :	concentración molar de $\text{CO}_2$ en la fase gas ( $\text{kmol}/\text{m}^3$ )
$c_{\text{Qi}}^{\text{GL}}$ :	concentración molar de $\text{CO}_2$ en la interfase de reacción de cada microcristal ( $\text{kmol}/\text{m}^3$ )
$c_{\text{Qi}}^{\text{S}}$ :	concentración molar de $\text{CO}_2$ en la interfase de reacción ( $\text{kmol}/\text{m}^3$ )
$c_{\text{QS}}^{\text{S}}$ :	concentración molar de $\text{CO}_2$ junto a la interfase, lado del sólido ( $\text{kmol}/\text{m}^3$ )
$c_{\text{QS}}^{\text{G}}$ :	concentración molar de $\text{CO}_2$ junto a la interfase, lado del gas ( $\text{kmol}/\text{m}^3$ )
$c_{\text{B}}^{\text{L0}}$ :	concentración molar inicial de $\text{CaCO}_3$ en la pieza ( $\text{kmol}/\text{m}^3$ )
$d_{\text{ap}}$ :	densidad aparente de las piezas ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )
$d_{\text{R}}$ :	densidad real de las piezas ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )
$D_{\text{ef}}^{\text{L}}$ :	difusividad efectiva del $\text{CO}_2$ a través de la costra reaccionada por difusión ( $\text{m}^2/\text{min}$ )
$D_{\text{T}}^{\text{L}}$ :	difusividad efectiva del $\text{CO}_2$ a través de la costra de sólido reaccionado por difusión y flujo viscoso ( $\text{m}^2/\text{min}$ )
$k$ :	constante de velocidad de la reacción directa ( $\text{kmol}^{2/3}/(\text{m}\cdot\text{min})$ )
$k'$ :	constante de velocidad de la reacción inversa ( $\text{m}/\text{min}$ )
$k_{\text{p}}$ :	coeficiente de permeabilidad de la costra reaccionada ( $\text{m}^2$ )
$k_{\text{G}}$ :	coeficiente individual de transferencia de $\text{CO}_2$ desde la interfase hasta el seno de la fase gas ( $\text{m}/\text{min}$ )
$K_{\text{C}}$ :	constante de equilibrio ( $\text{kmol}/\text{m}^3$ )
$l$ :	espesor del núcleo sin reaccionar ( $\text{m}$ )
$L$ :	espesor de la probeta ( $\text{m}$ )
$N_{\text{B}}^{\text{L0}}$ :	moles iniciales de $\text{CaCO}_3$ en la pieza ( $\text{kmol}$ )
$N_{\text{B}}^{\text{L}}$ :	moles de $\text{CaCO}_3$ en la pieza transcurrido un tiempo $t$ ( $\text{kmol}$ )
$p_{\text{Qi}}^{\text{S}}$ :	presión parcial $\text{CO}_2$ en la interfase de reacción ( $\text{atm}$ )
$p_{\text{Qi}}^{\text{GL}}$ :	presión parcial del $\text{CO}_2$ en la interfase de reacción de cada microcristal ( $\text{atm}$ )
$p_{\text{QS}}^{\text{S}}$ :	presión parcial del $\text{CO}_2$ en la interfase, lado del sólido ( $\text{atm}$ )
$p_{\text{QS}}^{\text{G}}$ :	presión parcial del $\text{CO}_2$ en la interfase, lado del gas ( $\text{atm}$ )
$P_{\text{i}}^{\text{S}}$ :	presión estática del $\text{CO}_2$ en la interfase de reacción ( $\text{atm}$ )
$P_{\text{S}}^{\text{S}}$ :	presión estática del $\text{CO}_2$ en la interfase, lado del sólido ( $\text{atm}$ )
$P$ :	presión estática absoluta ( $\text{atm}$ )
$P_{\text{Q}}^0$ :	presión de descomposición del $\text{CaCO}_3$ ( $\text{atm}$ )
$(Q_{\text{v}})_{\text{Q}}^{\text{S}}$ :	caudal volumétrico de $\text{CO}_2$ a través de la costra reaccionada en un lado de la pieza ( $\text{m}^3/\text{s}$ )
$R_{\text{B}}^{\text{L}}$ :	velocidad de reacción en la pieza referida al $\text{CaCO}_3$ ( $\text{kmol}/\text{min}$ )

**Símbolo Nombre (Unidades)**

$R_Q^L$ :	velocidad de reacción en la pieza referida al $CO_2$ (kmol/min)
$S_i^L$ :	área de las dos interfaces reacción ( $m^2$ )
$S_S$ :	área de la sección transversal pieza ( $m^2$ )
$t$ :	tiempo de reacción (min)
$t_0$ :	tiempo de inducción (min)
$t_{02}=t'$ :	tiempo para el cual comienza a aplicarse la ecuación 5.9 (min)
$t_R$ :	tiempo de residencia en el interior del horno industrial (min)
$v_G$ :	velocidad de la fase gas a través del reactor (m/s)
$V_B^{L0}$ :	volumen inicial de la pieza ( $m^3$ )
$W_Q^S$ :	caudal de $CO_2$ que se difunde desde la interfase de reacción hasta la interfase sólido-gas por un lado de la pieza (kmol $CO_2$ /min)
$W_Q^G$ :	caudal de $CO_2$ que se difunde desde la interfase sólido-gas hasta el seno de la fase gas por un lado de la pieza (kmol $CO_2$ /min)
$(W_Q^S)_{fv}$ :	caudal de $CO_2$ que se difunde por flujo viscoso desde la interfase de reacción hasta la interfase sólido-gas en un lado de la pieza (kmol $CO_2$ /min)
$(W_Q^S)_{dif}$ :	caudal de $CO_2$ que se difunde por difusión desde la interfase de reacción hasta la interfase sólido-gas en un lado de la pieza (kmol $CO_2$ /min)
$X_L$ :	grado de conversión del $CaCO_3$ contenido en la pieza
$X_{L02}=X'$ :	grado de conversión del $CaCO_3$ para el que comienza a aplicarse la ecuación 5.9
$Y$ :	espesor de la costra reaccionada en un lado de la pieza (m)
$z$ :	distancia recorrida por el $CO_2$ en un lado de la pieza (m)
$a$ :	velocidad de calentamiento (K/min)
$e_0$ :	porosidad inicial de las piezas
$\mu_Q$ :	viscosidad cinemática del $CO_2$ (kg/(m·s))
$\rho_Q$ :	densidad molar del $CO_2$ (kmol/ $m^3$ )
$\rho_B^{L0}$ :	densidad aparente molar inicial del $CaCO_3$ en la pieza (kmol/ $m^3$ )

- 
- [1] *Informe: Los sectores español y mundial de fabricantes de baldosas cerámicas 2003*. Castellón: ASCER, 2004.
- [2] *Guía de la baldosa cerámica*. 4ª ed. Valencia: Instituto Valenciano de la edificación, 2003.
- [3] ESCARDINO, A. et al. Comportamiento de las pastas de cocción roja y blanca durante el proceso de fabricación de baldosas cerámicas: Influencia sobre las características del producto. *Téc. Cerám.*, 219, 794-802, 1993.
- [4] BLASCO, A.; ENRIQUE, J.E.; ARRÉBOLA, C. Los defloculantes y su acción en las pastas cerámicas para atomización. *Téc. Cerám.*, 106, 834-847, 1982.
- [5] MASTERS, K. *Spray drying handbook*. 5<sup>th</sup> ed. Harlow: Longman Scientific & Technical, 1991.
- [6] JARQUE FONFRÍA, J.C. *Estudio del comportamiento mecánico de soportes cerámicos crudos: mejora de sus propiedades mecánicas*. Castellón: Universitat Jaume I, 2001. [Tesis doctoral].
- [7] MORENO, A. Adecuación de las propiedades de tintas y esmaltes a los nuevos sistemas de aplicación y técnicas decorativas. En: *Actas del 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, 2000.
- [8] *Tecnología cerámica aplicada*. Castellón: Faenza; ATC, 2004.
- [9] AMORÓS, J.L. et al. Hornos para la fabricación de pavimentos y revestimientos cerámicos: Características y criterios de elección. *Téc. Cerám.*, 104, 750-768, 1982.
- [10] BLASCO, A. et al. Humedades de equilibrio de arcillas naturales y pastas cerámicas industriales. En: *XXVII reunion anual de la sociedad española de ceramica y vidrio*. Mérida (España), 24 - 27 Mayo, 1987.
- [11] AMORÓS, J.L. et al. A tunnel dryer for improving the production of ceramic floor tiles. *Interbrick*, 2(3), 20-22, 1986.
- [12] ENRIQUE, J.E. et al. Descomposición de carbonatos durante la cocción de piezas de revestimiento cerámico vidriado: Relación con la aparición de pinchados. En: *Actas del V Congreso Mundial de la Calidad del Azulejo y del Pavimento Cerámico*. Castellón: Cámara Oficial de Comercio, Industria y Navegación. Vol.II, Pos 69-71, 1998.

- [13] FUNK, J.E. Designing the optimum firing curve for porcelains. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 61(6), 632-635 1982.
- [14] SÁNCHEZ, E. et al. Raw material selection criteria for the production of floor and wall tiles. *Tile Brick Int.*, 6(4), 15-21, 1990.
- [15] SMITH, A.N. Investigations on the moisture expansion of porous ceramic bodies. *Trans. Br. Ceram. Soc.*, 54(5), 300-318, 1955.
- [16] AMORÓS, J.L. et al. Stabilità delle dimensioni nelle piastrelle porose monocotte. *Ceram. Inf.*, 324, 56-67, 1993.
- [17] SÁNCHEZ, E. et al. Aspectos a mejorar en las características y homogeneidad de las arcillas rojas empleadas en la fabricación de baldosas cerámicas. *Téc. Cerám.*, 240, 16-29, 1996.
- [18] BELTRÁN, V. et al. Materias primas empleadas en la fabricación de baldosas de pasta blanca en España. *Téc. Cerám.*, 241, 114-128, 1996.
- [19] MACKENZIE, R.C. (Ed.) *The differential thermal investigation of clays*. London: Mineralogical Society, 1957.
- [20] NEGRE MEDALL, F. *Mecanismo de la formación y cinética de la oxidación del "corazón negro" durante la cocción de piezas cerámicas*. Valencia: Universitat de València, 1989. [Tesis doctoral].
- [21] GRIM, R.E. *Applied clay mineralogy*. New York: McGraw-Hill, 1962.
- [22] BRINDLEY, G.W.; NAKAHIRA, M. Kinetics of dehydroxylation of kaolinite and halloysite. *J. Am. Ceram. Soc.*, 40(10), 346-350 1957.
- [23] GRIM, R.E.; BRADLEY, W.F. Investigation of effect of heat on the clays minerals illite and montmorillonite. *J. Am. Ceram. Soc.*, 23(8), 242-248, 1940.
- [24] WARSHAW, S.I; SEIDER, R. Comparison of strength of triaxial porcelains containing alumina and silica. *J. Am. Ceram. Soc.*, 50(7), 337-343, 1967.
- [25] TODOR, D.N. *Thermal analysis of minerals*. Tunbridge Wells: Abacus Press, 1976.
- [26] AMORÓS, J.L. et al. *Defectos de fabricación de pavimentos y revestimientos cerámicos*. [Castellón]: AICE-Instituto de Tecnología Cerámica, 1991.

- [27] MACIEJEWSKI, M Somewhere between fiction and reality: The usefulness of kinetic data of solid-state reactions. *J. Therm. Anal.*, 38, 51-70, 1992.
- [28] KOGA, N.; TANAKA, H. Kinetics of thermal decomposition of  $MCO_3$ , TO MO (M=Ca, Sr and Ba). *J. Therm. Anal.*, 34, 177-188, 1988.
- [29] MACIEJEWSKI, M. Computational aspects of kinetic analysis. Part B: The ICTAC kinetics project: the decomposition kinetics of calcium carbonate revisited, or some tips on survival in the kinetic minefield. *Thermochim. Acta*, 355, 145-154, 2000.
- [30] KISSINGER, H.E. Reaction kinetics in differential thermal analysis. *Analyt. Chem.*, 29(11), 1702-1706, 1957.
- [31] OZAWA, T. A new method of analyzing thermogravimetric data. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 38, 1881-1886, 1965.
- [32] FREEMAN, E. S.; CARROLL, B. J. The application of thermoanalytical techniques to reaction kinetics: the thermogravimetric evaluation of the kinetics of the decomposition of calcium oxalate monohydrate. *J. Phys. Chem.*, 62, 394- 397, 1958.
- [33] GALWEY, A.K.; BROWN, M.E. *Thermal decomposition of ionic solids*. Amsterdam: Elsevier, 1999. Chap. 3 Kinetic models for solid state reactions, pp. 75-115.
- [34] SPLICHAL, J.; SKRAMOVSKY, S.; GOLL, J. A stathmographic and kinetic investigation of the thermal decomposition of lime-stone. *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.* 2, 302-314, 1937.
- [35] ADONYI, Z. Correlation between kinetic constants and parameters of differential thermogravimetry, in the decomposition of calcium carbonate. *Period. Polytech Chem. Eng.*, 11 (3-4), 325-336, 1967.
- [36] GALLAGHER, P.K.; JOHNSON, D.W. The effects of sample size and heating rate on the kinetics of the thermal decomposition of  $CaCO_3$ . *Thermochim. Acta*, 6, 67-83, 1973.
- [37] GALLAGHER, P.K.; JOHNSON, D. W. Kinetics of the thermal decomposition of  $CaCO_3$  in  $CO_2$  and some observations on the kinetic compensation effect. *Thermochim. Acta*, 14, 255-261, 1976.
- [38] ASAKI, Z. et al. Thermal decomposition of limestone in a fluidized bed. *Metallurgic. Trans.*, 5, 381-390, 1974.

- [39] GORBACHEV, V.M. The compensation effect in the kinetics of the thermal decomposition of calcium carbonate. *J. Therm. Anal.*, 9, 121-123, 1976.
- [40] CALDWELL, K.M.; GALLAGHER, P.K.; JOHNSON, D.W. Effect of thermal transport mechanisms on the thermal decomposition of  $\text{CaCO}_3$ . *Thermochim. Acta*, 18, 15-19, 1977.
- [41] BORGWARDT, R.H. Calcination kinetics and surface area of dispersed limestone particles. *AIChE J.*, 31(1), 103-111, 1985.
- [42] ELDER, J.P.; REDDY, V.B. The kinetics of the thermal degradation of calcium carbonate. *J. Therm. Anal.*, 31, 395-405, 1986.
- [43] ROMERO, A.; GARCÍA, E.; BENEITEZ, C. Effects of sample weight, particle size, purge gas and crystalline structure of the observed kinetic parameters of calcium carbonate decomposition. *Thermochim. Acta*, 143, 339-345, 1989.
- [44] SARANGI, B. et al. On the determination of heats and activation energies of decomposition of carbonate materials. *Mater. lett.*, 12, 381-387, 1991.
- [45] NINAN, K.N.; KRISHNAN, K.; KRISHNAMURTHY, V.N. Kinetics and mechanism of thermal decomposition of insitu generated calcium carbonate. *J. Therm. Anal.*, 37, 1533-1543, 1991.
- [46] DOLLIMORE, D.; PING TONG; ALEXANDER, K.S. The kinetic interpretation of the decomposition of calcium carbonate by use of relationships other than the Arrhenius equation. *Thermochim. Acta*, 282-283, 13-27, 1996.
- [47] RAJESWARA RAO, T. Kinetics of calcium carbonate decomposition. *Chem. Eng. Technol.*, 19, 373-377, 1996.
- [48] L'VOV, B. V. Mechanism of thermal decomposition of alkaline-earth carbonates. *Thermochim. Acta*, 303, 161-170, 1997.
- [49] KOGA, N.; CRIADO, J.M. The influence of mass transfer phenomena on the kinetic analysis for the thermal decomposition of calcium carbonate by constant rate thermal analysis (CRTA) under vacuum. *Int. J. Chem. Kinet.*, 30(10), 737-744, 1998.
- [50] BOUINEAU, V.; PIJOLAT, V.; SOUSTELLE, M. Characterisation of the chemical reactivity of a  $\text{CaCO}_3$  powder for its decomposition. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 18, 1319-1324, 1998.

- [51] SAMTANI, M.; DOLLIMORE, D.; ALEXANDER, K.S. Comparison of dolomite decomposition kinetics with related carbonates and the effect of procedural variables on its kinetic parameters. *Thermochim. Acta*, 392-393, 135-145, 2002.
- [52] HYATT, E.P.; CUTLER, I.B.; WADSWORTH, M.E. Calcium carbonate decomposition in carbon dioxide atmosphere. *J. Am. Ceram. Soc.*, 41(2), 70-74, 1958.
- [53] SATTERFIELD, CH. N.; FEAKES, F. Kinetics of the thermal decomposition of calcium carbonate. *AIChE J.*, 5(1), 115-122, 1959.
- [54] NARSIMHAN, G. Thermal decomposition of calcium carbonate. *Chem. Eng. Sci.*, 16, 7-20, 1961.
- [55] INGRAHAM, T.R.; MARIER, P. Kinetic studies on the thermal decomposition of calcium carbonate. *Can. J. Chem. Eng.*, August, 170-173, 1963.
- [56] HILLS, A.W. D. The mechanism of the decomposition of calcium carbonate. *Chem. Eng. Sci.*, 23, 297-320, 1968.
- [57] CAMPBELL, F.R.; HILLS, A.W.D.; PAULIN, A. Transport properties of porous lime and their influence on the decomposition of porous compacts of calcium carbonate. *Chem. Eng. Sci.*, 25, 929-942, 1970.
- [58] BERUTO, D.; SEARCY, A.W. Use of Langmuir method for kinetic studies of decomposition reactions: calcite  $\text{CaCO}_3$ . *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 70, 2145-2153, 1974.
- [59] POWELL, E. K.; SEARCY, A. W. The rate and activation enthalpy of decomposition of  $\text{CaCO}_3$ . *Metallurgic. Trans.*, 11b, 427-432, 1980.
- [60] RAJESWARA RAO, T.; GUNN, D.J.; BOWEN, J.H. Kinetics of calcium carbonate decomposition. *Chem. Eng. Res. Des.*, 67, 38-47, 1989.
- [61] RAJESWARA RAO, T. Kinetic parameters for decomposition of calcium carbonate. *Can. J. Chem. Eng.*, 71(3), 481-484, 1993.
- [62] ENRIQUE, J.E.; AMORÓS, JL.; MONZÓ, M. *Tecnología Cerámica, vol II: Pastas cerámicas*. Valencia: Instituto de Química Técnica, 1985.
- [63] BARBA, A. et al. *Materias primas para la fabricación de soportes de baldosas cerámicas*. 2ª ed. Castellón: Instituto de Tecnología Cerámica, 2002.

- [64] FIORI, C.; A. RAVAGLILO. Studio delle trasformazioni chimico-mineralogiche e delle tessiture porose in cottura di alcuni impasti. *Ceram. Inf.*, 9, 505-509, 1974.
- [65] MANFREDINI, T.; PELLACANI, G.C. Tile whiteware. En: SCHNEIDER, S. J. (Ed.) *Engineered Materials Handbook, vol IV: Ceramic and glasses*. Metals Park (Ohio): ASM International, 1991. pp. 925-930.
- [66] MANFREDINI, T.; ROMAGNOLI, M. Iron and calcite rich ceramic bodies for porous tiles manufacturing by fast double firing. *Interceram*, 48 (3), 159-167, 1999.
- [67] FOGLER, S. H. *The Elements of Chemical Reaction Engineering*. New Jersey: Prentice-Hall. 1986. p. 532.
- [68] PERRY, R. H.; CHILTON, C.H.; KIRKPATRICK, S.D. *Perry's: Chemical Engineers' Handbook*. New York: McGraw-Hill. pp. 4-10.
- [69] DORAISWAMY, L.K.; SHARMA, M.M. *Heterogeneous reactions: analysis, examples, and reactor design: volume 1: Gas-Solid and Solid-Solid Reactions*. New York: John Wiley and Sons, 1984. pp. 450-456.
- [70] LEVENSPIEL, O. *El Omnilibro de los Reactores Químicos*. Barcelona: Reverté, 1986. pp. 55.3-55.4.
- [71] HILL, K.J.; WINTER, E.R.S. Thermal dissociation pressure of calcium carbonate. *J. phys. chem.*, 60, 1361-1362, 1956.
- [72] NEGRE, F. et al. Oxidation of black core during the firing of ceramic ware. 2.- Process kinetics. *Br. ceram. Trans. j.*, 91, 5-11, 1992.
- [73] BARBA, A. et al. Oxidation of black core during the firing of ceramic ware.- 3. Influence of the thickness of the piece and the composition of the black core. *Br. ceram. Trans. j.*, 91, 36-40, 1992.
- [74] ESCARDINO, A. et al. Oxidation of black core during firing of ceramic ware: 4. Relationship between effective diffusivity of oxygen through oxidised layer and properties characterising its porous structure. *Br. ceram. trans.*, 94(3), 103-108, 1995.
- [75] ORTS TARÍ, M.J. *Sinterización de piezas de pavimento gresificado*. Castellón: Universitat de València, Departament d'Enginyeria Química, 1991. [Tesis doctoral]

- [76] ESCARDINO, A.; AMORÓS, J.L.; ORTS, M.J.; BELTRÁN, V. Influence of pressing variables on air permeability of fired floor tile bodies. En: CARTY, W. M. ; SINTON, C.W. (Eds.) *Science of whitewares II*. Westerville: ACERS, 2000. pp. 309-318.
- [77] REED, J.S. *Principles of ceramics processing*. 2<sup>nd</sup> ed. New York: John Wiley and Sons, 1995. pp. 436-440.
- [78] SOHN, H.Y.; SZEKELY, J. A structural model for gas-solid reactions with a moving boundary-III. A general dimensionless representation of the irreversible reaction between a porous solid and a reactant gas. *Chem. eng. sci.*, 27, 763-778, 1972.
- [79] RAMACHANDRAN, P.A.; DORAISWAMY, L.K. Modeling of noncatalytic gas-solid reactions. *AIChE j.*, 28 (6), 881-900, 1982.
- [80] Reactions of porous solids. En: SZEKELY, J.; EVANS, J.W.; HONG YONG SOHN *Gas-solid reactions*. New York: Academic Press, 1976. Capítulo 4, pp. 108-175.