**Sede UJI**
Campus Universitario Riu Sec
Av. Vicent Sos Baynat s/n
12006 Castelló (Spain)

**Sede Almassora**
Pol. Ind SUPOI 8
C/Cedrillas, 20
12550 Almassora-Castelló (Spain)

**Instituto de Tecnología Cerámica**
www.itc.uji.es - info@itc.uji.es
T. +34 964 34 24 24
F. +34 964 34 24 25

# E2.1. Informe de resultados PT2. Definición de requisitos técnicos industriales

Castellón, 26 de julio de 2022

GENERALITAT VALENCIANA
IVACE INSTITUTO VALENCIANO DE COMPETITIVIDAD EMPRESARIAL
Cofinanciado por la Unión Europea

El Instituto de Tecnología Cerámica está integrado por el Instituto Universitario de Tecnología Cerámica "Agustín Escardino" de la Universitat Jaume I de Castelló y la Asociación de Investigación de las Industrias Cerámicas, AICE, entidad privada de carácter no lucrativo creada por iniciativa de la Generalitat Valenciana, a través del IVACE, en colaboración con las industrias del sector cerámico

# Índice

**1. Antecedentes ..... 2**

**2. Recopilación de información procedente de posibles usuarios industriales de la tecnología de filtración con mangas cerámicas ..... 2**

2.1. Aplicación de elementos filtrantes a elevada temperatura en la industria cerámica de fabricación de baldosas ..... 3

2.2. Aplicación de elementos filtrantes a elevada temperatura en la industria cerámica de fabricación de fritas y colores ..... 5

2.3. Industrias consultadas ..... 6

**3. Caracterización de elementos filtrantes comerciales ..... 7**

3.1. Experimental ..... 7

3.1.1. Densidad aparente en cocido ..... 7

3.1.2. Absorción de agua ..... 7

3.1.3. Identificación de fases cristalinas ..... 8

3.1.4. Caracterización microestructural por MEB-EDX. ..... 8

3.1.5. Análisis químico ..... 8

3.1.6. Determinación de la distribución de tamaños de poros. ..... 8

3.1.7. Determinación de la resistencia mecánica anular en cocido ..... 9

3.1.8. Determinación de la resistencia química. ..... 10

3.1.9. Determinación de la resistencia al choque térmico. ..... 10

3.2. Resultados de caracterización de elementos filtrantes comerciales ..... 11

3.2.1. Densidad Aparente y Absorción de Agua ..... 12

3.2.2. Identificación de fases cristalinas ..... 12

3.2.3. Caracterización microestructural por MEB-EDX ..... 17

3.2.4. Análisis Químico ..... 37

3.2.5. Determinación de la distribución de tamaños de poro ..... 37

3.2.6. Determinación de la resistencia mecánica a la compresión anular en cocido ..... 39

3.2.7. Determinación de la resistencia al choque térmico ..... 39

3.2.8. Determinación de la resistencia al ataque químico. ..... 39

**4. Conclusiones ..... 40**

# 1. Antecedentes

El presente informe corresponde al entregable E2.1. del proyecto titulado “Desarrollo de materiales cerámicos de coste reducido para el tratamiento de emisiones gaseosas complejas a alta temperatura” que tiene como acrónimo: NEWMAN y que se está desarrollando por parte del Instituto de Tecnología Cerámica (ITC-AICE) dentro de su línea de I+D general denominada. *Calidad ambiental en entornos industriales* y, concretamente, en la línea *Tecnologías limpias en procesos industriales. MTDs* (LE 5.1). Esta actuación está cofinanciada por el Fondo Europeo de Desarrollo Regional y por el IVACE con el número de expediente MDEEA/2022/12.

El proyecto NEWMAN pretende desarrollar materiales filtrantes de naturaleza cerámica y de bajo coste, capaces de separar el material particulado presente en las corrientes de gases de escape de procesos industriales que tienen lugar a elevada temperatura.

El tratamiento de las corrientes de gases emitidas a la atmósfera que presentan elevada temperatura permite implementar acciones de mejora ambiental mediante la adopción de tecnologías de recuperación del material separado de la corriente y el aprovechamiento posterior de la energía residual contenida en los gases previa a su emisión.

El objetivo es avanzar en el uso de materiales cerámicos tradicionales como alternativa a materiales de elevado coste como pueden ser materiales cerámicos avanzados o metales.

El paquete de trabajo 2 pretende conocer las principales características de los elementos filtrantes utilizados para la separación de partículas a elevada temperatura. Para ello se han desarrollado dos tareas:

1) Realización de entrevistas como herramienta de investigación para obtener información relevante de empresas industriales en su papel de usuarios finales de la tecnología de filtración.

2) Caracterizar los elementos filtrantes utilizados a nivel comercial con el fin de poder definir las condiciones de contorno del material a desarrollar en el proyecto NEWMAN.

# 2. Recopilación de información procedente de posibles usuarios industriales de la tecnología de filtración con mangas cerámicas

La filtración de partículas como sistema de depuración se ha utilizado ampliamente en el sector industrial para tratar el material particulado presente en las corrientes de gases evacuadas a la atmósfera a través de conductos canalizados.

La aplicación de elementos filtrantes de naturaleza cerámica permite llevar a cabo la separación en entornos de elevada temperatura y abre la opción de disponer de una corriente gaseosa limpia y con un elevado contenido energético.

La sustitución de mangas tradiciones por mangas cerámicas abre un abanico de posibilidades de aplicación en los entornos industriales que debe ser investigado en profundidad. Como primer paso, se ha planteado la realización de entrevistas a modo de herramienta de investigación con el fin de obtener información relevante de empresas industriales en su papel de posibles usuarios finales de la tecnología de filtración. En concreto, se ha focalizado el esfuerzo en empresas pertenecientes al sector cerámico divididas en fabricantes de baldosas y fabricantes de otros productos relacionados (fritas y colores cerámicos).

Se ha diseñado una batería de preguntas y se les ha dotado de un formato de entrevista dirigida con el objetivo de conocer el interés del uso de mangas cerámicas por parte de las empresas industriales. Las preguntas de que consta la entrevista se enumeran a continuación:

1. ¿Dispone de corrientes de gases a elevada temperatura que precisen la eliminación de contaminantes particulados?

2. En caso de que la respuesta anterior sea afirmativa. ¿Dónde se encuentra? (Proceso/ Etapa)
3. Características de la corriente de gases a tratar: ¿Temperatura? ¿Concentración de partículas? ¿Material de origen orgánico o inorgánico?
4. ¿Dónde podría ser utilizado el calor recuperado de dicha corriente de gas?
5. ¿Además de las partículas existe algún contaminante de interés para la empresa? (para investigar si se puede implementar en las mangas cerámicas, p. ej. Mangas catalíticas para $NO_x$)
6. Comente brevemente algún otro tema de interés para su empresa en el ámbito de la eficiencia energética o del medio ambiente

Además de las preguntas anteriores, en algunos casos durante las entrevistas, se amplió el cuestionario en función de las respuestas recibidas con el fin de profundizar en algunas de las cuestiones tratadas.

En total, se han realizado entrevistas a 6 empresas fabricantes de baldosas, fritas y colores cerámicos. Con el fin de simplificar la lectura de los resultados obtenidos y dado que la problemática ambiental es común a todos los fabricantes entrevistados, se ha realizado un resumen de las respuestas obtenidas para cada pregunta en forma de cuadro sin especificar la fuente concreta.

## 2.1. Aplicación de elementos filtrantes a elevada temperatura en la industria cerámica de fabricación de baldosas

La industria cerámica está considerada como una industria gas intensiva y se caracteriza por la presencia de un elevado número de focos de emisión a la atmósfera a lo largo del proceso productivo. Algunos de estos focos presentan elevadas temperaturas por lo que pueden ser candidatos para utilizar mangas cerámicas para el tratamiento de dichas corrientes.

| **1. ¿Dispone de corrientes de gases a elevada temperatura que precisen la eliminación de contaminantes particulados?** |
|---|
| El proceso de fabricación de baldosas dispone de corrientes de elevada temperatura. Cuando estas corrientes son tratadas, antes de su evacuación a la atmósfera, se utilizan sistemas de acondicionamiento de la temperatura basados en corrientes de dilución que permiten disminuir la temperatura a cambio de aumentar el caudal de gas.<br><br>Estas corrientes pueden presentar la necesidad de eliminar material particulado en función de su concentración y de los valores límite de emisión específicos de la etapa de proceso de que se trate. |

| **2. En caso de que la respuesta anterior sea afirmativa. ¿Dónde se encuentra? (Proceso/ Etapa)** |
|---|
| Los focos que contienen corrientes de gases a elevada temperatura son los siguientes:<br>A. Hornos de cocción de baldosas ➔ 150 – 400 ºC<br>B. Secaderos de baldosas ➔ 50 -150 ºC<br>C. Secaderos por atomización de barbotina ➔ 90-115 ºC |

**3. Características de la corriente de gases a tratar: ¿Temperatura? ¿Concentración de partículas? ¿Material de origen orgánico o inorgánico?**

Los focos que contienen corrientes de gases a elevada temperatura son los siguientes:

A. Hornos de cocción de baldosas. 150 – 400 ºC
   ➔ 5 – 50 mg/Nm$^3$ de material particulado de origen principalmente inorgánico. En los últimos años se han incorporado materiales de origen orgánico que pueden también formar partículas

B. Secaderos de baldosas. 50 -150 ºC
   ➔ 5 – 25 mg/Nm$^3$ de material particulado de origen principalmente inorgánico

C. Secaderos por atomización de barbotina 90-115 ºC
   ➔ 130 – 1500 mg/Nm$^3$ de material particulado de origen principalmente inorgánico

**4. ¿Dónde podría ser utilizado el calor recuperado de dicha corriente de gas?**

Los sumideros de energía en el proceso cerámico son los focos calientes o algunos de sus equipos auxiliares, es decir, los hornos de cocción, los secaderos y los atomizadores.

Como equipos auxiliares se puede nombrar los presecaderos dispuestos en la entrada de los hornos y los sistemas de recuperación de energía tipo bombas de calor o ciclos orgánicos de Rankine (ORC).

De hecho, en los hornos de cocción y en la actualidad se realizan acciones de recuperación energética de las corrientes de gases utilizada en el enfriamiento, en la parte final del proceso de cocción. No obstante, no existe, de forma generalizada, una utilización de los gases de la chimenea de humos debido a la composición y al carácter ácido de dichos gases.

**5. ¿Además de las partículas, existe algún contaminante de interés para la empresa? (para investigar si se puede implementar su tratamiento en las mangas cerámicas, p. ej. Mangas catalíticas para NOx)**

El principal contaminante es el material particulado, sin embargo, en el caso de los hornos de cocción de baldosas, se produce la emisión de gases de naturaleza inorgánica y ácida (HF, HCl y $SO_2$) y de naturaleza orgánica en forma de COVT.

El origen de estas emisiones está relacionado con el contacto directo del gas utilizado para el tratamiento térmico con la propia baldosa. Los materiales que componen el soporte originan las emisiones ácidas y la decoración las emisiones de carácter orgánico.

La combustión de gas natural, utilizado como combustible, genera gases contaminantes como el CO, $CO_2$ y NOx.

| 6. Comente brevemente algún otro tema de interés para su empresa en el ámbito de la eficiencia energética o del medio ambiente |
|---|
| Factores externos a la fabricación de baldosas como la guerra de Ucrania, han afectado directamente a aspectos tales como la producción y las materias primas utilizadas que, en el caso de las composiciones de coloración blanca, eran originarias de dicho país en su gran mayoría.<br><br>El aumento del coste del gas también ha tenido un impacto directo en la forma de producción y ha provocado algunos cambios significativos como puede ser:<br>• La disminución generalizada de espesores, que conlleva un aumento de aditivos plastificantes que confieren la necesaria resistencia mecánica a las piezas pero que pueden dar lugar a nuevos contaminantes (orgánicos) o aumentar la concentración de los ya existentes (NOx).<br>• Aumento de las emisiones de $SO_2$ por la mayor presencia de azufre en las materias primas utilizadas en la actualidad.<br>• Falta de homogeneidad en las emisiones de compuestos ácidos. Este hecho está relacionado con la calidad y origen de las materias primas utilizadas en cada momento.<br><br>La crisis energética y las políticas de la UE ponen encima de la mesa temas como el cambio de combustibles o la transición a la tecnología hipocarbónica con más énfasis si cabe. |

## 2.2. Aplicación de elementos filtrantes a elevada temperatura en la industria cerámica de fabricación de fritas y colores

Cuando el cuestionario se ha realizado a empresas de fabricación de fritas cerámicas, pigmentos y colores cerámicos, el interés obtenido ha sido similar. Las contestaciones recibidas se resumen a continuación.

Esta tipología de industria dispone de focos a elevada temperatura, principalmente en los procesos de fusión de fritas, calcinación y secado de colores cerámicos. La temperatura de estas corrientes es variable en función del producto fabricado, pero, en general, se sitúa por encima de los 300ºC. En la actualidad, estas corrientes son enfriadas antes de su tratamiento por filtración mediante corrientes de dilución o con intercambiadores de calor aire – aire. Posteriormente se utilizan filtros de mangas textiles para la separación del material particulado presente en la corriente de gases.

En cuanto a la composición, predominan los compuestos de naturaleza inorgánica que se forman a partir de las materias primas utilizadas en la composición de los productos fabricados o, en la combustión de gas natural utilizado preferentemente como combustible. El principal contaminante de estos procesos es el NOx junto con el material particulado. En algunos productos se pueden encontrar también compuestos de naturaleza ácida en la composición de los gases de salida (SOx, HF y HCl).

Los entrevistados no han remarcado problemas relacionados con la presencia de azufre o con los compuestos orgánicos volátiles a tenor de las respuestas emitidas.

Debido a la complejidad del proceso de fabricación de fritas y colores, la posible energía recuperada durante el tratamiento de las corrientes de gases de elevada temperatura podría ser aprovecha *in situ* en diversos procesos previo estudio pormenorizado como, por ejemplo, los hornos, los secaderos o, incluso, las turbinas de generación de vapor.

Cuando se pregunta directamente a los interlocutores, se expresa la idea de que, además del material particulado, existe interés en otros tipos de contaminante en función del material producido. Así, en el caso de las fritas cerámicas, destaca el NOx y los metales en general y el boro en particular. En el caso de los colores, el contaminante de interés es el HF.

La pregunta abierta referente a eficiencia energética y medio ambiente ha sido contestada en los siguientes términos, el interés en cuanto a nuevos combustibles está centrado en el uso de

hidrógeno y de sistemas de calentamiento por convección para la fabricación de fritas y el uso nuevos materiales para la separación de material particulado dado que, en la actualidad, las mangas de tela utilizadas presentan un elevado estrés térmico que acorta la vida útil y la eficiencia de los procesos de separación actuales.

## 2.3. Industrias consultadas

En la *Tabla 1* se recogen las empresas industriales consultadas y la persona de contacto entrevistada durante el desarrollo de la Tarea 2.1.

*Tabla 1. Empresas industriales y personas de contacto entrevistadas en el desarrollo del paquete de trabajo PT2*

| Nombre | Persona de contacto |
|---|---|
| KERABEN – VICTORIA CERAMICS | Luis Guaita |
| SERVICIOS GENERALES DE LA PLANA - STN CERÁMICA | David Rosell |
| GRUPO PORCELANOSA | Jorge Fabregat |
| GRUPO GRESPANIA | Javier Barthe |
| ALTADIA GROUP | Paco Nacher y Mª Carmen Bellés |
| GRUPO COLOROBBIA | Carlos Cerdán |
| GRUPO TORRECID | Declina propuesta |

# 3. Caracterización de elementos filtrantes comerciales

Atendiendo a la literatura y teniendo en cuenta las dos tipologías de materiales cerámicos permeables y porosos para la limpieza de gases residuales calientes (cerámicas de baja densidad y de alta densidad) se seleccionaron un total de 4 mangas comerciales para su caracterización y posterior empleo como punto de partida en el diseño de elementos filtrantes cerámicos de bajo coste.

Las diferentes mangas cerámicas comerciales seleccionadas para su caracterización pertenecen a dos empresas internacionales importantes. Con el objetivo de comprender una mayor variedad de composiciones a caracterizar, se seleccionaron las siguientes mangas cerámicas en base a sus especificaciones técnicas (*Tabla 2*).

*Tabla 2. Especificaciones técnicas de las mangas comerciales a caracterizar*

| Nombre comercial | Composición | Porosidad (%) | Permeabilidad K ($10^{-13}$ $m^2$) | Densidad ($kg/m^3$) | Tª máx (ºC) |
|---|---|---|---|---|---|
| Tipo 1-1 | Granos de mullita | 38 | 15 | 1850 | 1000 |
| Tipo 1-3 | Fibras de $Al_2O_3$ / granos de SiC | 38 | 65 | 1850 | 1000 |
| Tipo 1-2 | Granos de mullita | 38 | 55 | 1850 | 1000 |
| Tipo 2 | 69%$SiO_2$+30%$Al_2O_3$ | 85 | - | 370 | 1000 |

Mencionar que, en las mangas cerámicas Tipo 1 se pueden distinguir dos zonas claramente diferenciadas, el interior de la manga cerámica de color grisáceo y un recubrimiento superficial de diferentes tonalidades en función de la composición química (blanco para las mangas Tipo 1-1 y Tipo 1-3 y gris para la manga Tipo 1-2) mientras que la manga Tipo 2 presenta sólo una única zona o composición.

## 3.1. Experimental

A continuación, se describen los ensayos realizados para caracterizar las distintas mangas cerámicas comerciales:

### 3.1.1. Densidad aparente en cocido

Se pesan dos probetas de tamaño similar de cada una de las mangas cerámicas comerciales determinando su densidad aparente por el método de inmersión en mercurio, a partir de la siguiente ecuación:

$$\rho\,(g/cm^3) = \frac{m}{E}\cdot \rho_{Hg}$$

*Ecuación 1*

*m*: masa de la probeta (g)

*E*: empuje de la probeta medido por el método de inmersión en mercurio (g)

$\rho_{Hg}$: densidad del mercurio (13,53 $g/cm^3$)

### 3.1.2. Absorción de agua

La absorción de agua se calculó midiendo la ganancia de peso experimentada por las probetas, tras ser sometidas a una presión de vacío de 91 kPa durante 30 minutos, después de ser sumergidas en agua y a continuación permanecer en el agua a presión atmosférica durante 15 minutos.

### 3.1.3. Identificación de fases cristalinas

La identificación de estructuras cristalinas se realizó por difracción de rayos X de las muestras en polvo analizando tanto el interior de la manga cerámica como el recubrimiento superficial, usando un difractómetro BRUKER Theta-Theta modelo D8 Advance.

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 suministradas por el ICDD para fases cristalinas puras.

### 3.1.4. Caracterización microestructural por MEB-EDX.

Se cortaron probetas de las muestras recibidas. Para el estudio en sección, una probeta de cada muestra se embutió en una resina tipo epoxi y, posteriormente, se pulió empleando abrasivo de diamante de tamaño de grano progresivamente más pequeño, hasta finalizar con 1µm.

Las muestras se observaron y fotografiaron, en superficie y sección transversal, empleando la señal de electrones retrodispersados de un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo. Dicha señal proporciona información sobre la topografía y composición. Es tanto más intensa cuanto mayor es el número atómico medio de la muestra, de manera que las zonas más claras contienen elementos más pesados (contraste de composición).

Finalmente, las muestras se analizaron con un equipo de microanálisis por dispersión de energías de rayos X (EDX) conectado al microscopio. El volumen de interacción del haz de electrones es del orden o superior a 3µm, por lo que en el caso de analizar zonas muy pequeñas puede recibirse información química procedente de los alrededores. Además, hay que considerar que con este sistema de análisis se detectan los elementos de número atómico igual o mayor que 6 (desde el carbono).

### 3.1.5. Análisis químico

El análisis químico de las mangas comerciales se ha llevado a cabo según las normas DIN 51075 y UNE 77-056. Los elementos analizados se han determinado por espectrometría de fluorescencia de rayos X por dispersión de longitudes de onda con un espectrómetro modelo AXIOS de la firma PANalytical. La determinación de la pérdida por calcinación se ha llevado a cabo por gravimetría con un analizador termogravimétrico modelo TGA-701 de la firma LECO.

### 3.1.6. Determinación de la distribución de tamaños de poros.

La distribución de tamaños de poro se determinó con un porosímetro de mercurio de la marca Micromeritics, modelo AutoPore IV (9500). Mediante esta técnica se registra la variación de volumen de intrusión de mercurio que experimenta la muestra ensayada en función de la presión aplicada sobre la misma. El equipo transforma las presiones aplicadas en valores de diámetro de poro de acuerdo con la ecuación 1, obteniendo una representación gráfica del volumen de intrusión acumulado en función del diámetro medio de poro analizado.

$$D = -\frac{4\gamma \cos\theta}{P}$$

*Ecuación 2*

Siendo $D$, el diámetro de poro característico; $P$, la presión aplicada; $\gamma$, la tensión superficial del mercurio y $\theta$, su ángulo de contacto.

Antes de realizar el ensayo, las muestras se secaron en estufa a 110ºC.

### 3.1.7. Determinación de la resistencia mecánica anular en cocido

La resistencia mecánica a la compresión anular en cocido se determinó mediante compresión diametral de anillos basándose en el ensayo descrito en la norma DIN 16961-2:2018 “Thermoplastics pipes and fittings with profiled wall and smooth pipe inside - Part 2: Technical delivery specifications”. Para ello se cortaron secciones de 20 mm de longitud de mangas cerámicas para filtración de geometría tubular. Las mangas tubulares presentaban una geometría tras la extrusión, el secado y la cocción con un diámetro externo de XX mm y un espesor de pared del tubo de xx mm.

El conformado por extrusión, el secado y la cocción de las mangas fueron realizados de la misma forma que se describe en el apartado anterior XX.

Los ensayos se realizaron en una máquina de ensayos mecánicos a una velocidad de deformación constante de 2 mm/min.

El dispositivo de compresión consta de dos platos de caras paralelas contrapuestas, entre los cuales se sitúa la probeta, colocándose centrada en el eje de fuerza de la máquina y apoyándose sobre dos líneas diametrales del lateral del anillo.

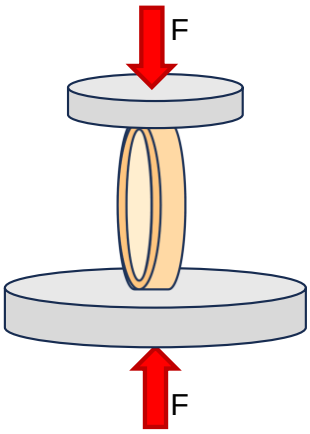



*Figura 1. Esquema del ensayo de compresión anular.*

La resistencia mecánica a la compresión anular viene dada por la siguiente expresión:

$$\sigma_R = \xi \cdot \frac{F}{\Delta d_i \cdot L}$$

donde:

$\sigma_R$ : resistencia mecánica a la compresión anular (MPa)

F : fuerza máxima antes de la rotura o carga de rotura (N).

L : longitud de la sección anular (mm).

$\Delta d_i$ : deformación vertical media del anillo (mm).

$\xi$ : Coeficiente de deformación proporcional al porcentaje de deformación $\Delta d_i/d_i$ (correlación norma DIN 16961-2:2018.

### 3.1.8. Determinación de la resistencia química

El ensayo de resistencia química únicamente fue realizado con el objetivo de evaluar su eficacia como material filtrante al ser sometido a condiciones ácidas similares a las que tiene lugar en las chimeneas de los hornos cerámicos que es donde irán destinadas las mangas cerámicas preparadas.

La determinación de la resistencia química se realizó sumergiendo las piezas circulares como las del ensayo de resistencia mecánica anular durante 10 minutos en una disolución acuosa (1% m/v de $Na_2SO_4$, 1% m/v de NaCl, 1% m/v de $CaF_2$) que simula las condiciones que tienen lugar a la salida de la chimenea de los hornos industriales. Una vez sumergidas las piezas, se secan en estufa durante aproximadamente 15 minutos y a continuación se introducen en un crisol que se tapa con un trozo de porcelánico y se introduce en la mufla durante 15h a 400 ºC, de manera que en el interior del crisol se generan una serie de vapores que simulan los ocurren a la salida de la chimenea.

Una vez transcurridas las 15 horas en la mufla, se dejan enfriar las piezas y se les realiza el ensayo de resistencia mecánica anular, comparando de este modo si tras exponer las piezas a las condiciones de salida de la chimenea (ataque químico forzado) la resistencia química del material se ve disminuida.

### 3.1.9. Determinación de la resistencia al choque térmico

Este ensayo se ha realizado basándose en el método descrito en la norma UNE-EN ISO 10545-9: 2013 "Baldosas Cerámicas - Parte 9: Determinación de la resistencia al choque térmico".

El ensayo consiste en introducir la muestra en una mufla a 400±5°C hasta que alcancen una temperatura uniforme un tiempo mínimo de 30 minutos, Una vez transcurrida esta etapa se sacan las probetas de la mufla a una temperatura ambiente de 25±5°C durante minimo15 minutos o una temperatura inferior a 50±5°C. Este proceso se repite 10 veces. Finalmente, las probetas se examinan visualmente.

Las probetas empleadas tenían una geometría tubular con diámetro exterior y espesor de pared de determinado y una longitud de la sección anular de 60 mm.

## 3.2. Resultados de caracterización de elementos filtrantes comerciales

A continuación, se muestran los resultados de cada uno de los ensayos realizados para cada una de las mangas cerámicas comerciales caracterizadas.

- **Tipo 1-1**



*Figura 2. Manga cerámica comercial Tipo 1-1*

- **Tipo 1-2**



*Figura 3. Manga cerámica comercial Tipo 1-2*

- **Tipo 1-3**



*Figura 4. Manga cerámica comercial Tipo 1-3*

- **Tipo 2**



*Figura 5. Manga cerámica comercial Tipo 2*

### 3.2.1. Densidad Aparente y Absorción de Agua

En la *Tabla 3* se muestran los resultados medidos experimentalmente de densidad aparente y absorción de agua y el valor calculado para la porosidad abierta de cada una de las mangas cerámicas comerciales estudiadas.

*Tabla 3. Resultados experimentales de densidad aparente y absorción de agua*

| Referencia | Densidad Aparente ($g/cm^3$) | Absorción de Agua (%) | Porosidad Calculada (%) |
|---|---|---|---|
| Tipo 1-1 | 1,908 | 16,7 | 32,0 |
| Tipo 1-3 | 1,904 | 19,2 | 36,6 |
| Tipo 1-2 | 1,866 | 14,8 | 27,6 |
| Tipo 2 | 0,458 | 34,3 | 73,0 |

De los resultados experimentales mostrados en la *Tabla* 3, se observa que las mangas Tipo 1 presentan valores de densidad aparente y absorción de agua similares entre sí y más en concordancia con los resultados que pueden obtenerse al diseñar una manga cerámica, mientras que la manga comercial Tipo 2 presenta unos valores de porosidad muy bajos. Por otro lado, se puede concluir que, a menor densidad aparente de la manga cerámica, mayor absorción de agua y por tanto mayor será la porosidad del material.

### 3.2.2. Identificación de fases cristalinas

En la *Tabla 4*, se muestran las estructuras cristalinas identificadas para cada una de las muestras ensayadas, además en las *Figura 6 - Figura 12* se muestran los difractogramas obtenidos para cada una de ellas, señalando los picos de máxima intensidad de las estructuras cristalinas identificadas, así como otras reflexiones características de menor intensidad (se indica entre paréntesis la intensidad relativa de la fase pura).

*Tabla 4. Estructuras cristalinas identificadas en las mangas cerámicas ensayadas*

| Muestra | Fases cristalinas |
|---|---|
| ***Tipo 1-1*** | **Moi_6H** = Moissanita_6H (SiC_6H)<br>**Moi_4H** = Moissanita_4H (SiC_4H)<br>**Mu** = Mullita ($(Al_6Si_3O_{15}$)<br>**Q** = Cuarzo ($SiO_2$)<br>**Cris** = Cristobalita ($SiO_2$)<br>**Qu** = Qusongite (WC) |
| ***Tipo 1-1 Recubrimiento***[1] | **Moi_6H** = Moissanita_6H (SiC_6H)<br>**Moi_4H** = Moissanita_4H (SiC_4H)<br>**Mu** = Mullita ($Al_6Si_3O_{15}$)<br>**Cris** = Cristobalita ($SiO_2$)<br>**Qu** = Qusongite (WC) |

[1] *Las fases cristalinas observadas en las muestras referenciadas como "recubrimiento" pueden no pertenecer al mismo, sino que aparecen por efecto de la penetración de los rayos X sobre la matriz*

| | |
|---|---|
| ***Tipo 1-3*** | **Moi_6H** = Moissanita_6H (SiC_6H)<br>**Moi_4H** = Moissanita_4H (SiC_4H)<br>**Mu** = Mullita ($Al_6Si_3O_{15}$)<br>**Q** = Cuarzo ($SiO_2$)<br>**Cris** = Cristobalita ($SiO_2$)<br>**Qu** = Qusongite (WC) |
| ***Tipo 1-3 Recubrimiento*** | **Moi_6H** = Moissanita_6H (SiC_6H)<br>**Moi_4H** = Moissanita_4H (SiC_4H)<br>**Cris** = Cristobalita ($SiO_2$)<br>**Q** = Cuarzo ($SiO_2$) |
| ***Tipo 1-2*** | **Moi_6H** = Moissanita_6H (SiC_6H)<br>**Moi_4H** = Moissanita_4H (SiC_4H)<br>**Mu** = Mullita ($Al_6Si_3O_{15}$)<br>**Q** = Cuarzo ($SiO_2$)<br>**Cris** = Cristobalita ($SiO_2$)<br>**Qu** = Qusongite (WC) |
| ***Tipo 1-2 Recubrimiento*** | **Mu** = Mullita ($Al_6Si_3O_{15}$) |
| ***Tipo 2*** | **Amorfo** |

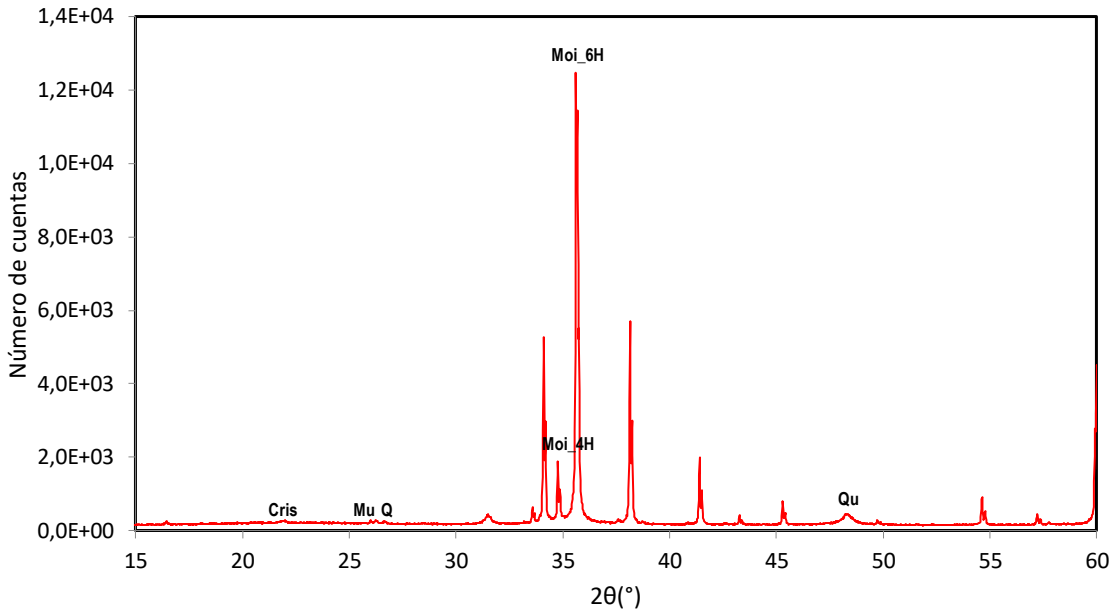



*Figura 6. Patrón de difracción de rayos X de la muestra Tipo 1-1.*

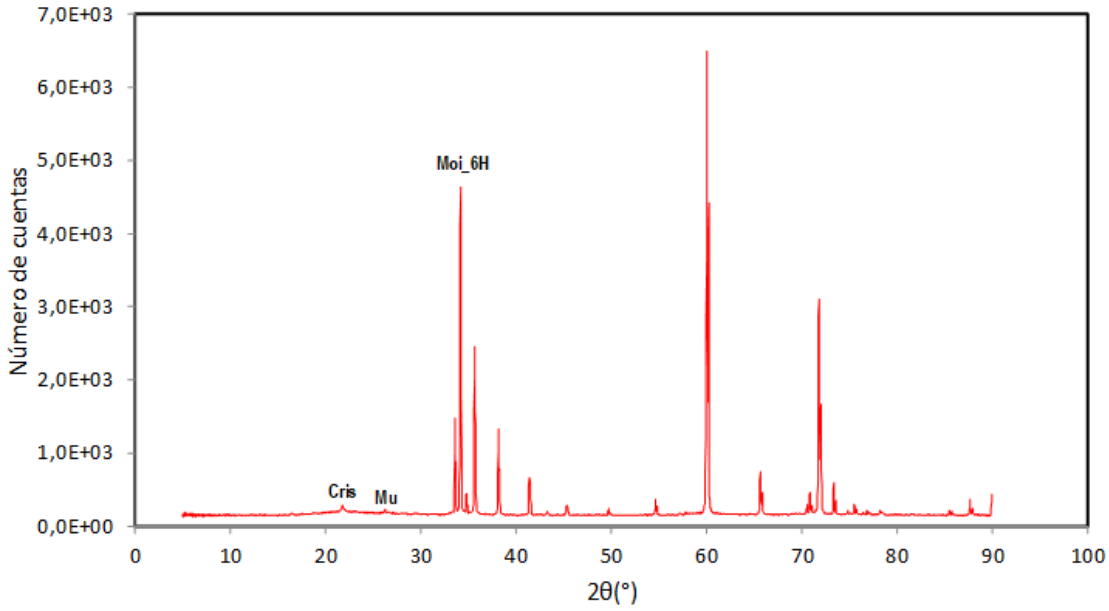



*Figura 7. Patrón de difracción de rayos X de la muestra Tipo 1-1_RECUBRIMIENTO.*

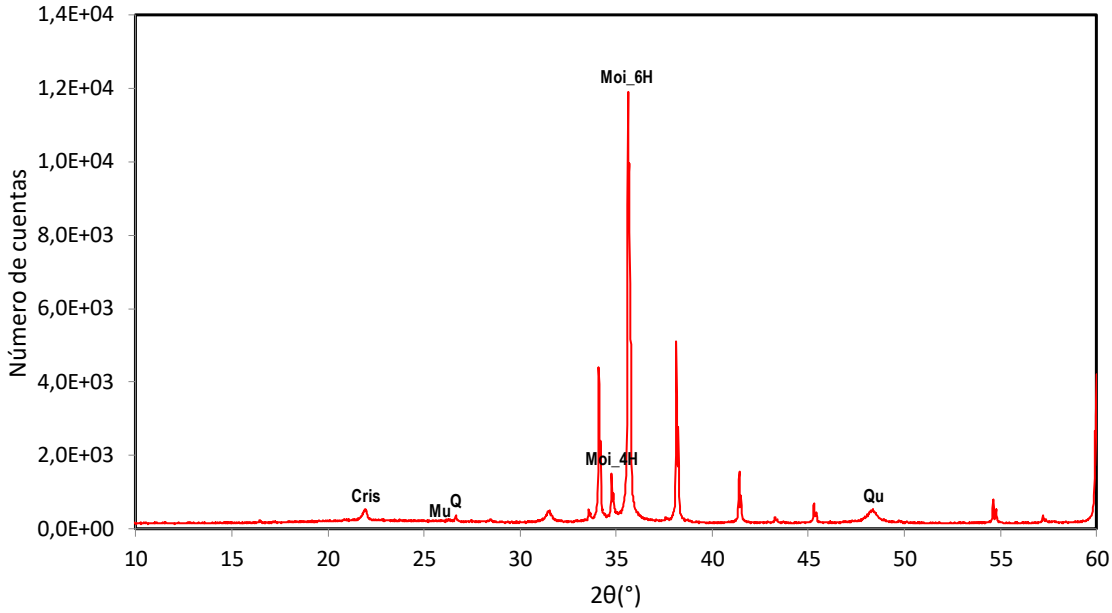



*Figura 8. Patrón de difracción de rayos X de la muestra Tipo 1-3.*

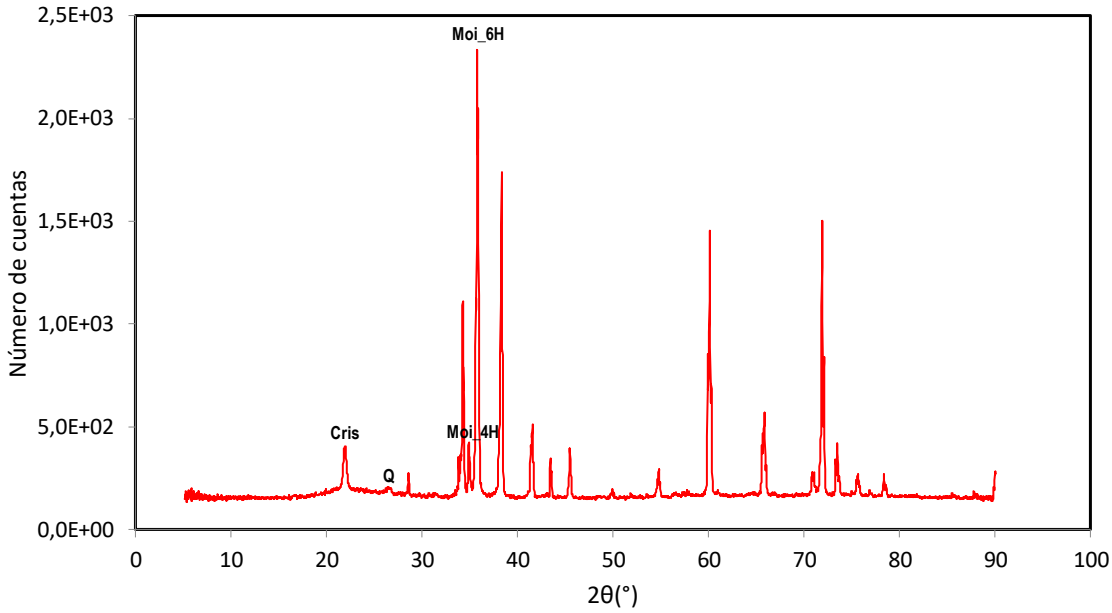



*Figura 9. Patrón de difracción de rayos X de la muestra Tipo 1-3_RECUBRIMIENTO.*

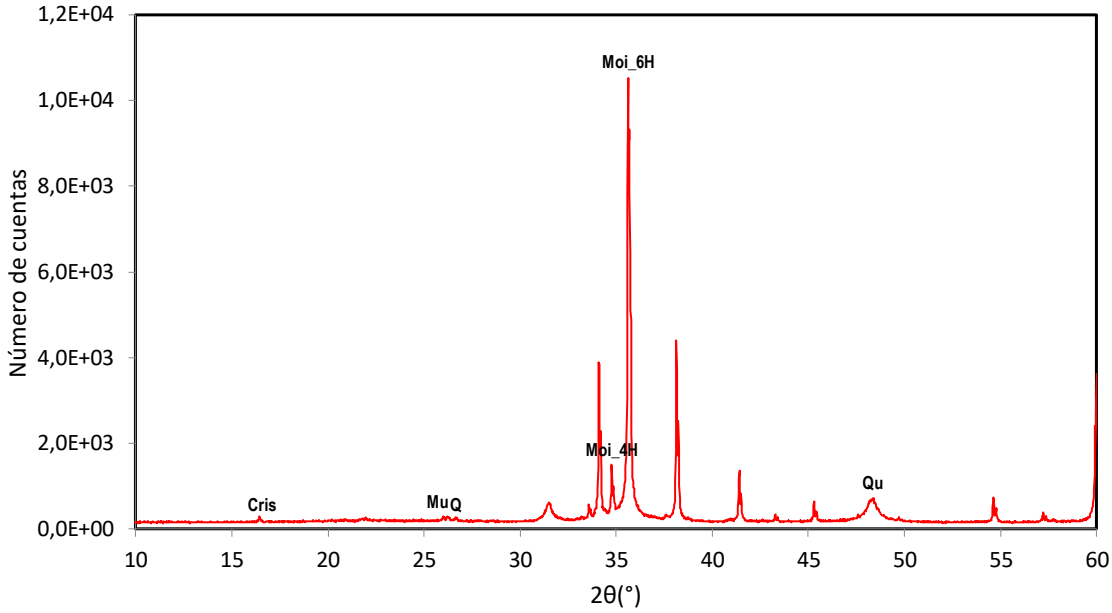



*Figura 10. Patrón de difracción de rayos X de la muestra Tipo 1-2.*

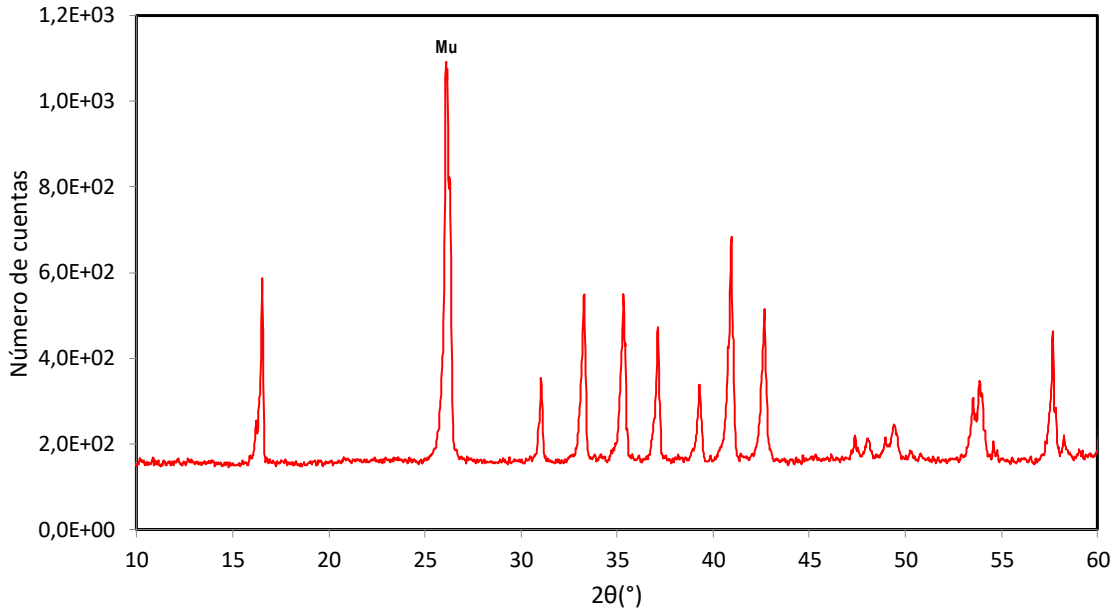



*Figura 11. Patrón de difracción de rayos X de la muestra Tipo 1-2_RECUBRIMIENTO.*

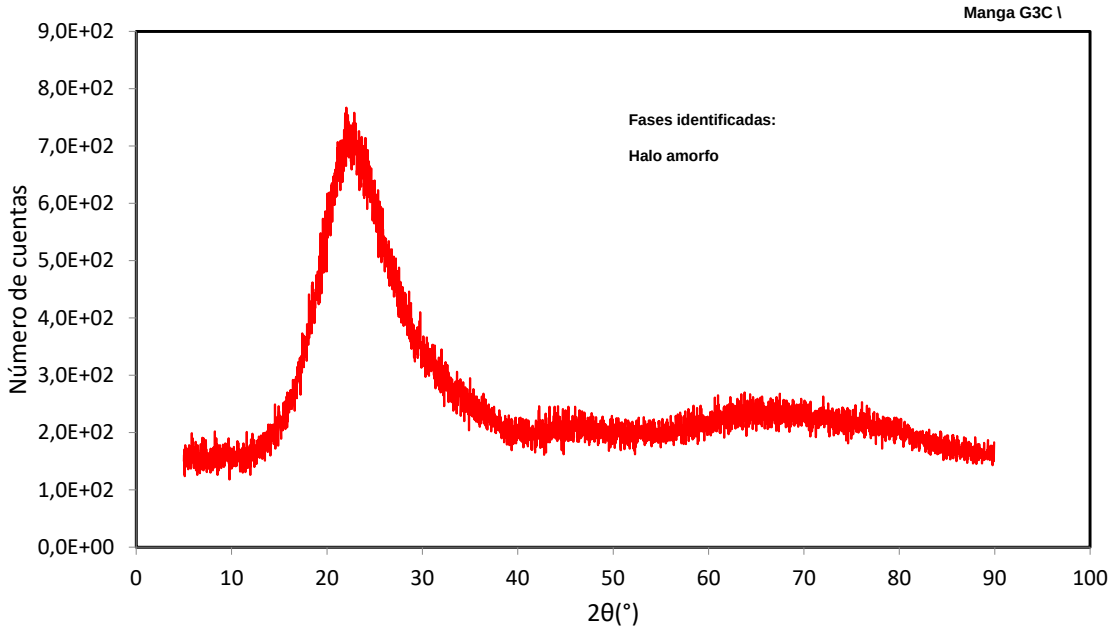



*Figura 12. Patrón de difracción de rayos X de la muestra Tipo 3.*

Teniendo en cuenta los resultados mostrados en la *Tabla 4* y los difractogramas mostrados en las *Figura 6* - *Figura 12* para las mangas comerciales Tipo 1 y Tipo 2, se puede concluir lo siguiente:

- Las mangas Tipo 1 (Tipo 1-1, Tipo 1-2 y Tipo 1-3) presentan una zona interior que se ha denominado soporte constituida principalmente de carburo de silicio (SiC), cristobalita y cuarzo ($SiO_2$) y una capa externa y fina denominada recubrimiento que en el caso de la manga Tipo 1-3 está constituida también por carburo de silicio mientras que las otras dos mangas Tipo 1-1 y Tipo 1-2 están compuesta principalmente de mullita ($Al_6Si_3O_{15}$). Aclarar, que la fase de mullita presente en el recubrimiento no se observa claramente y con tanta intensidad en los difractogramas correspondientes (*Figura 7 y Figura 11*) debido a que la penetración de los rayos X es muy alta por parte de las fases de SiC y $SiO_2$. Estos resultados, están concordancia con la composición química descrita en la ficha de especificaciones técnicas.
- La manga comercial Tipo 2, no presenta fases cristalinas en su composición química, sino que es una fase amorfa, con lo que es necesario recurrir a otras técnicas como la caracterización microestructural para determinar su composición.

### 3.2.3. Caracterización microestructural por MEB-EDX

A continuación, se incluyen las micrografías y resultados de los análisis de EDX de superficie, soporte y del recubrimiento efectuados para cada una de las mangas comerciales.

- **Muestra Tipo 1-1**

Las imágenes de micrografía y resultados de análisis de EDX de la manga cerámica Tipo 1-1 (*Figura 13 - Figura 17*) confirman que no sólo la microestructura del soporte y del recubrimiento de la muestra son diferentes, sino que también la composición química del material, lo que está en consonancia con los resultados obtenidos por difracción de rayos X.

## a) Superficie

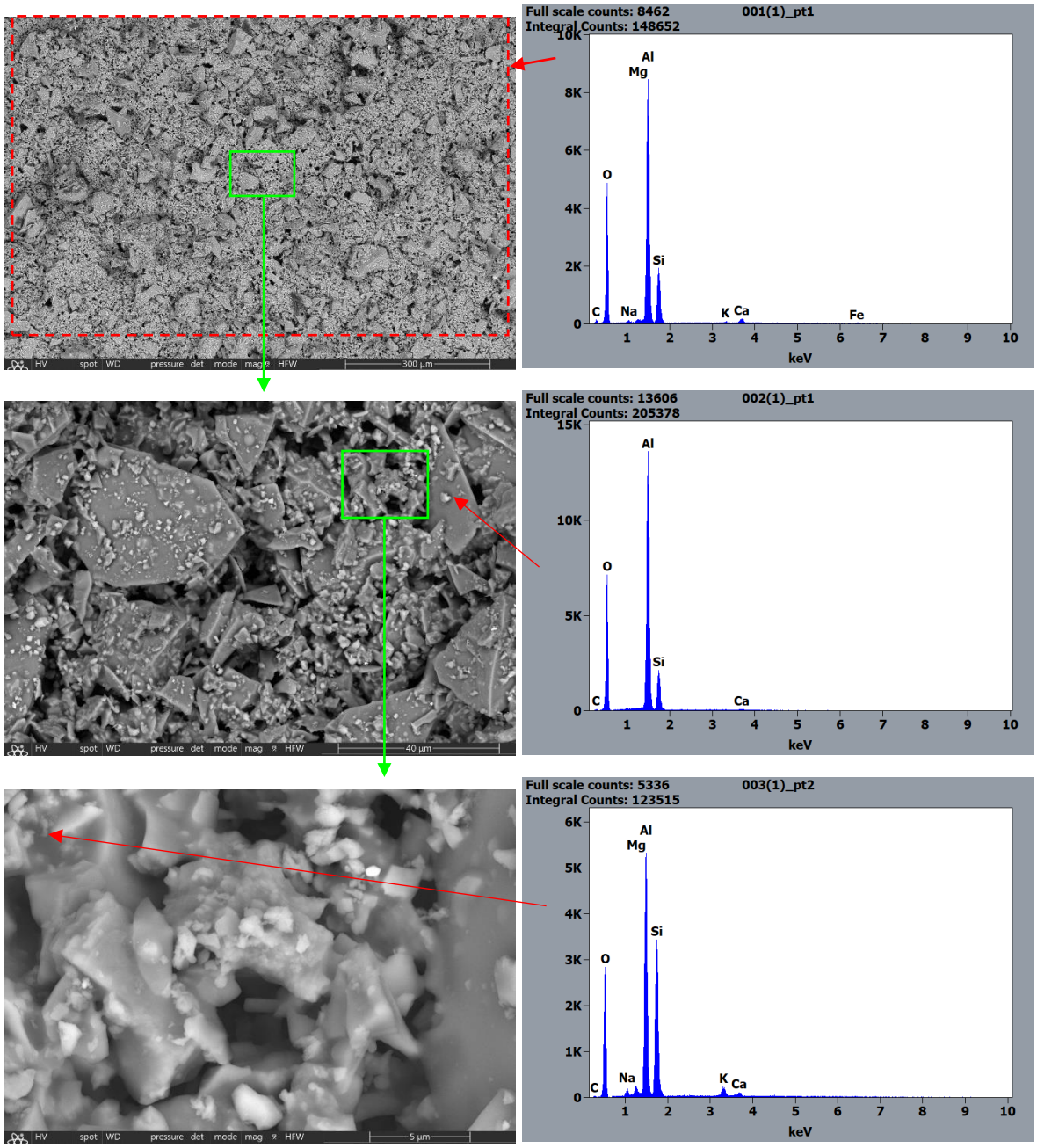



*Figura 13. Micrografías MEB de la superficie de la muestra Tipo 1-1 (recubrimiento). Análisis EDX global de la superficie, de distintas partículas y de la matriz.*

## b) Sección transversal: recubrimiento

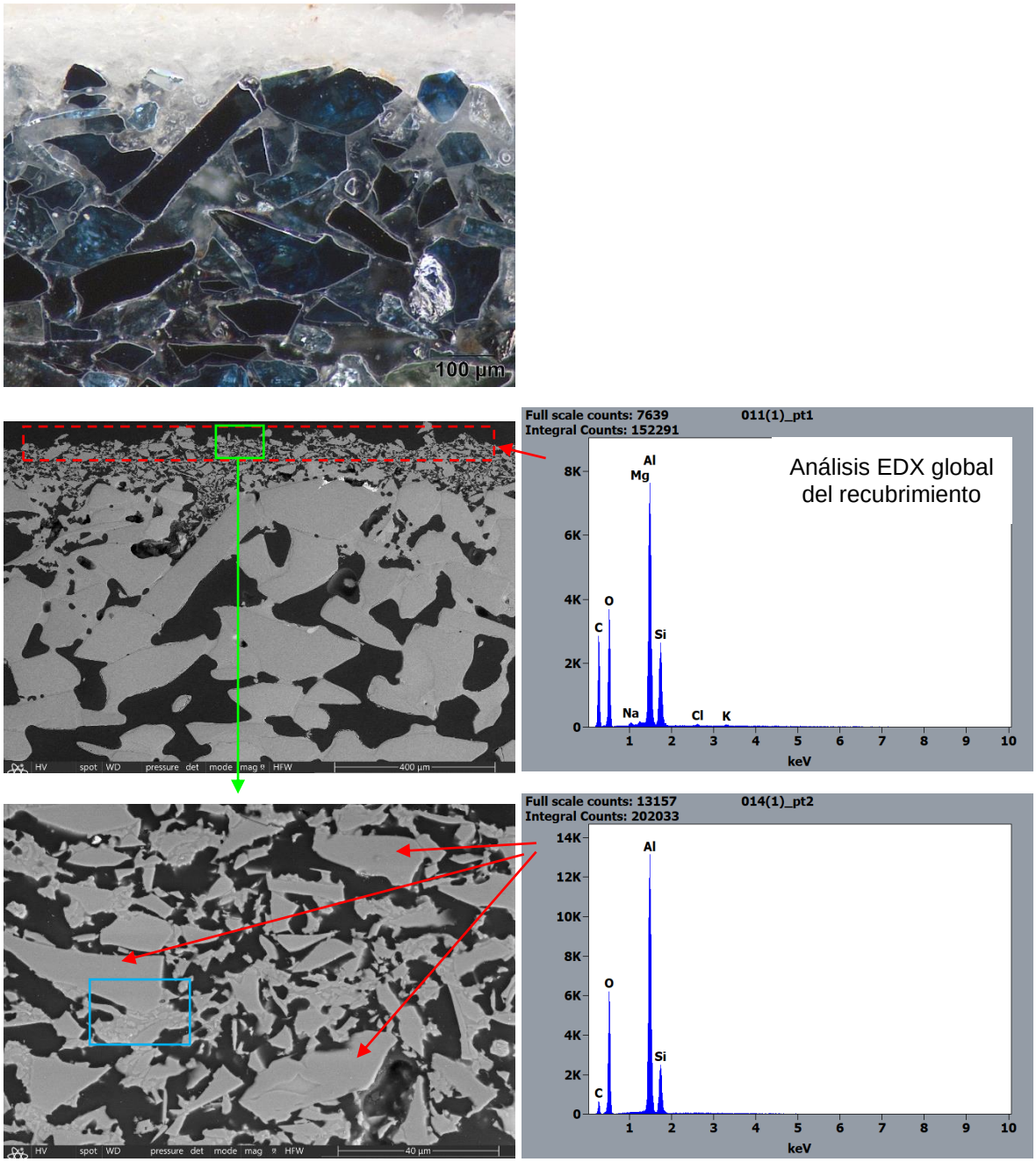



*Figura 14. Sección transversal de la muestra Tipo 1-1 vista con el microscopio estereoscópico y con el MEB. Análisis EDX global del recubrimiento y de distintas partículas.*

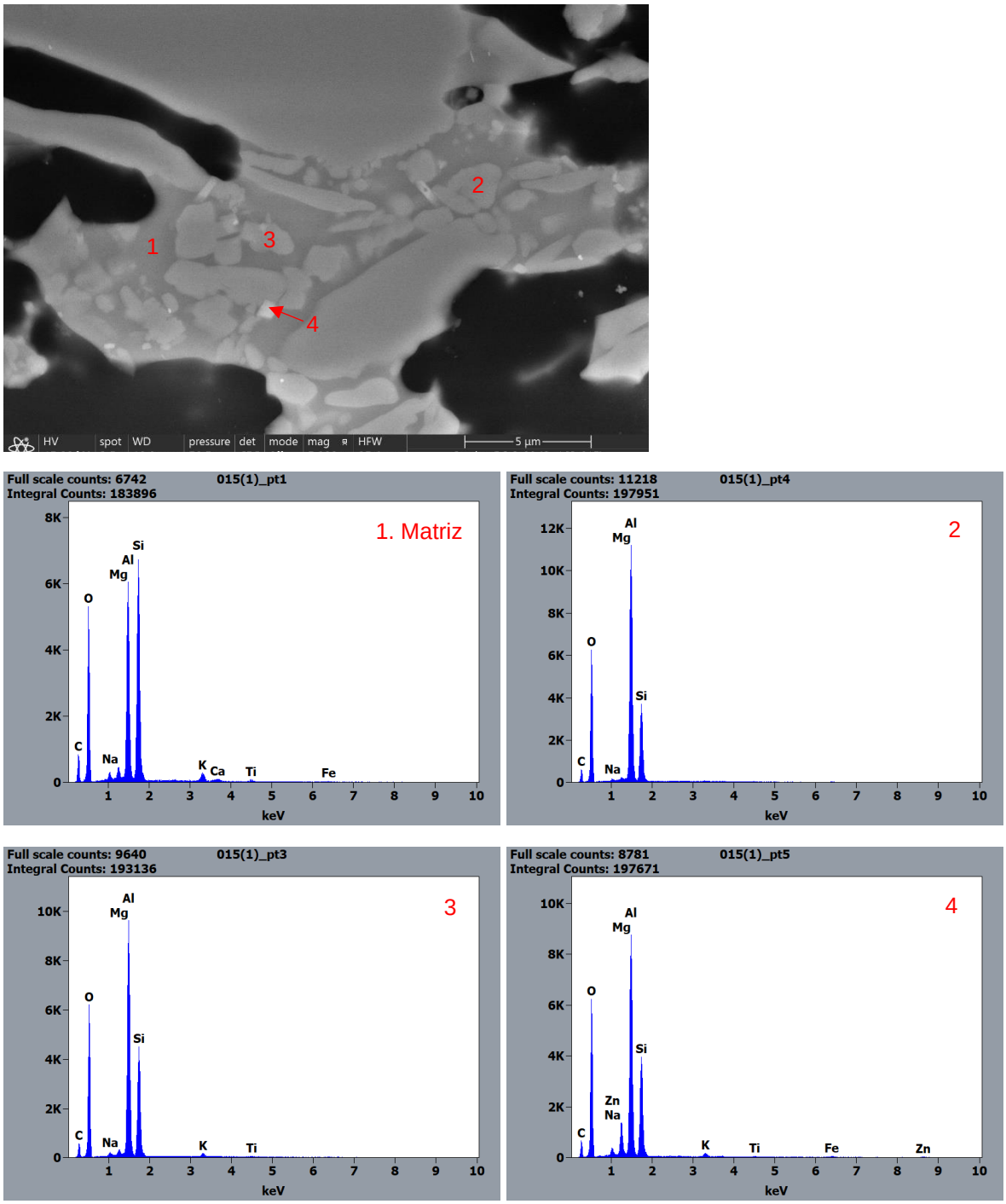



*Figura 15. Micrografía MEB de la sección transversal de la muestra Tipo 1-1. Ampliación de la zona señalada con un recuadro azul en la Figura 14. Análisis EDX de la matriz y de distintas partículas.*

## c) Sección transversal: soporte

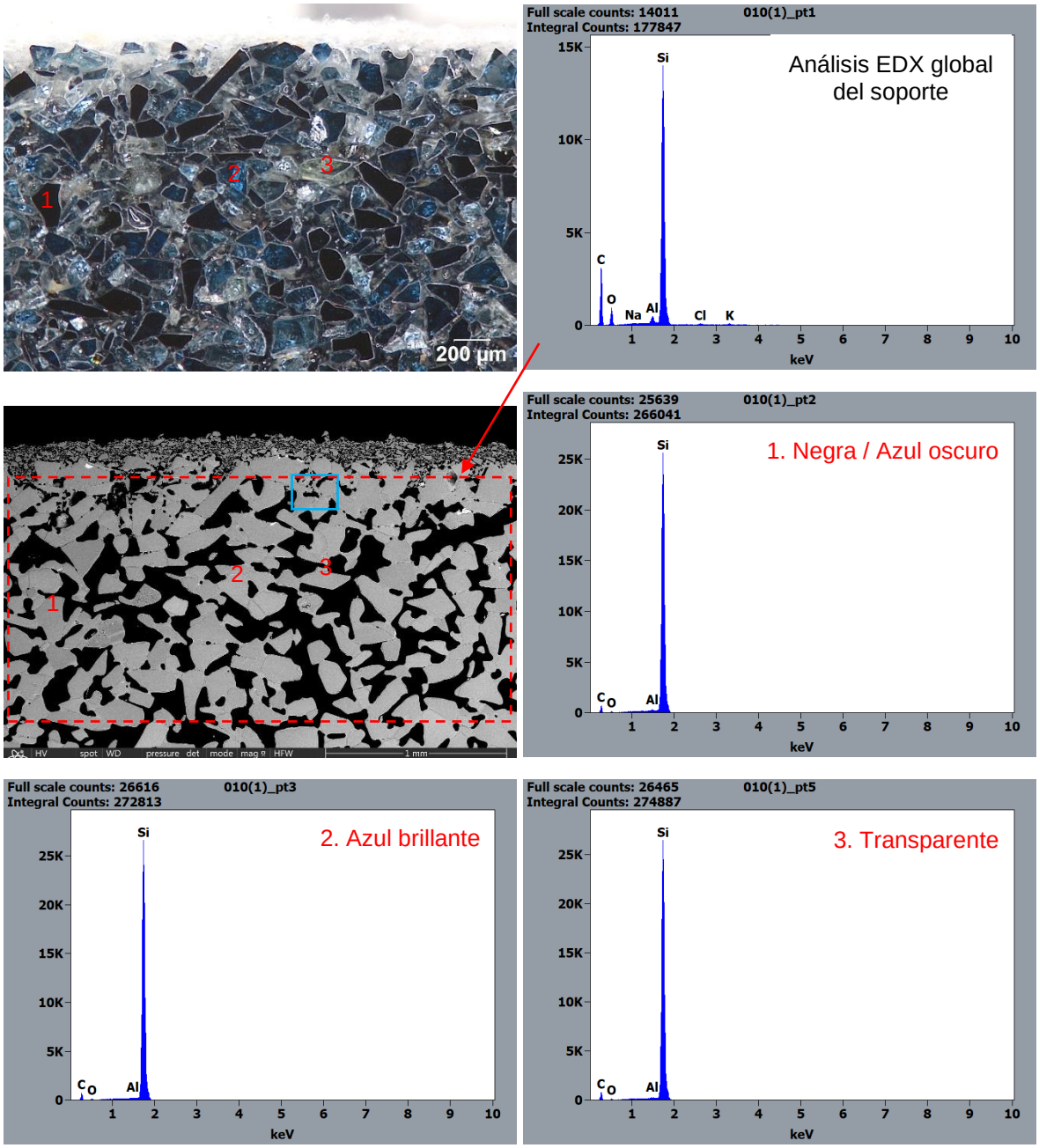



*Figura 16. Sección transversal de la muestra Tipo 1-1 vista con el microscopio estereoscópico y con el MEB. Análisis EDX global del soporte y de partículas de distinta tonalidad.*

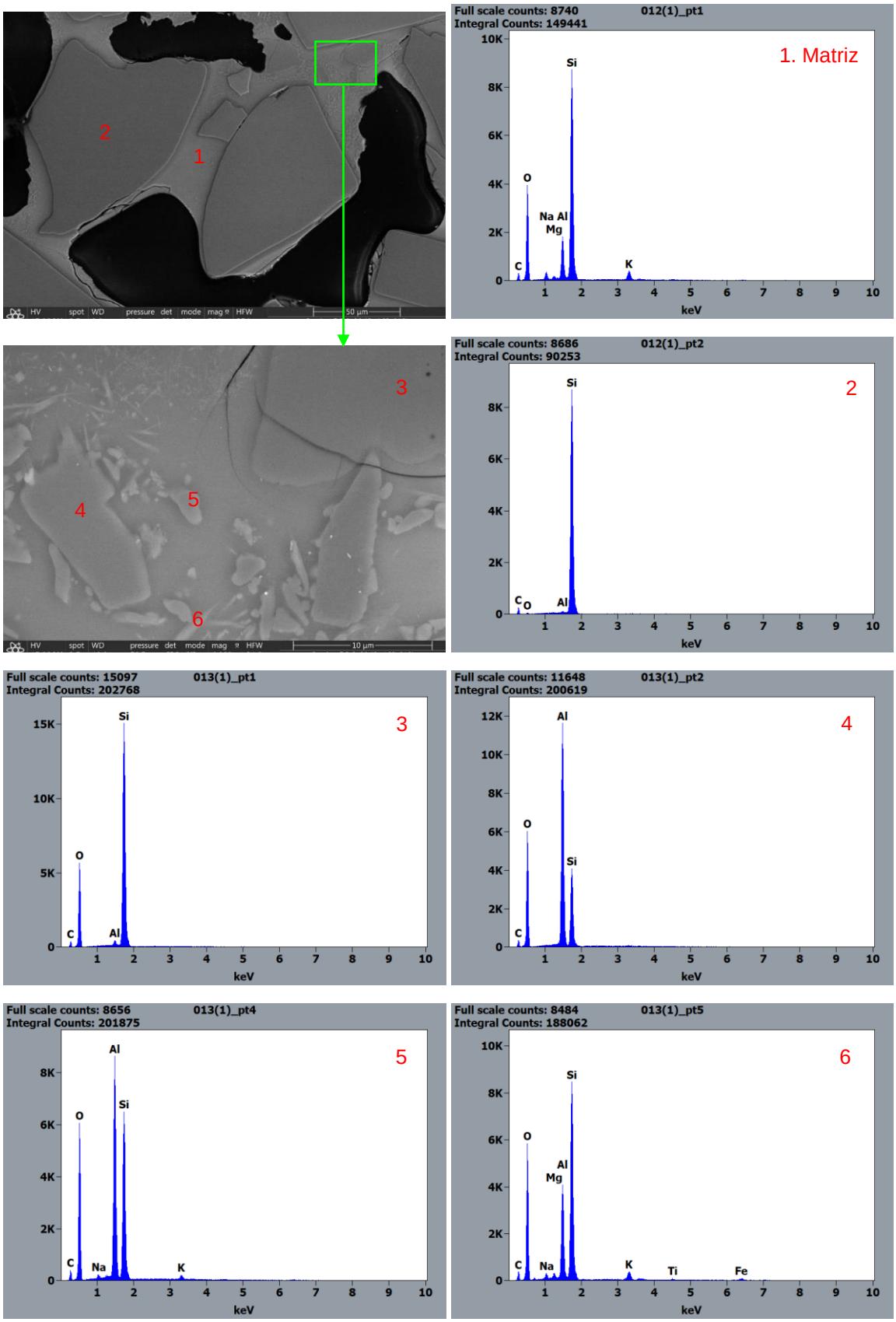



*Figura 17. Micrografías MEB de la sección transversal del soporte de la muestra Tipo 1-1. Ampliación de la zona señalada con un recuadro azul en la Figura 16. Análisis EDX de la matriz y de distintas partículas.*

- **Muestra Tipo 1-3**

Las imágenes de micrografía y resultados de análisis de EDX de la manga de Tipo 1-3 (*Figura* 18-*Figura* 22) confirman que la microestructura del soporte y del recubrimiento de la muestra son la misma, al igual que la composición química del material, observando fibras alúmina y granos de carburo de silicio. Estos resultados se apoyan y complementan con los obtenidos por difracción de rayos X.

## a) Superficie

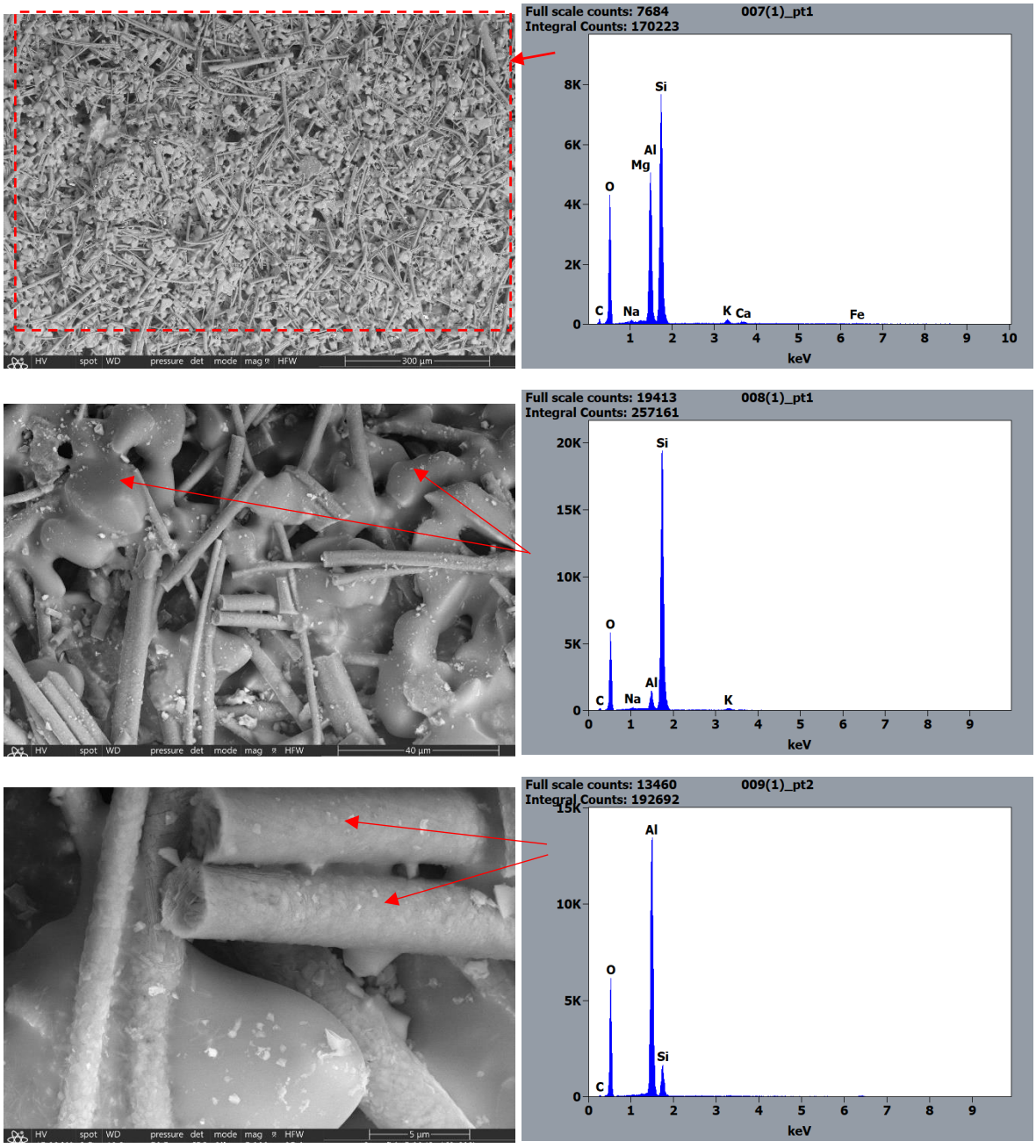



*Figura 18. Micrografías MEB de la superficie de la muestra Tipo 1-3 (recubrimiento). Análisis EDX global de la superficie, y de distintas partículas y fibras.*

## b) Sección transversal: recubrimiento

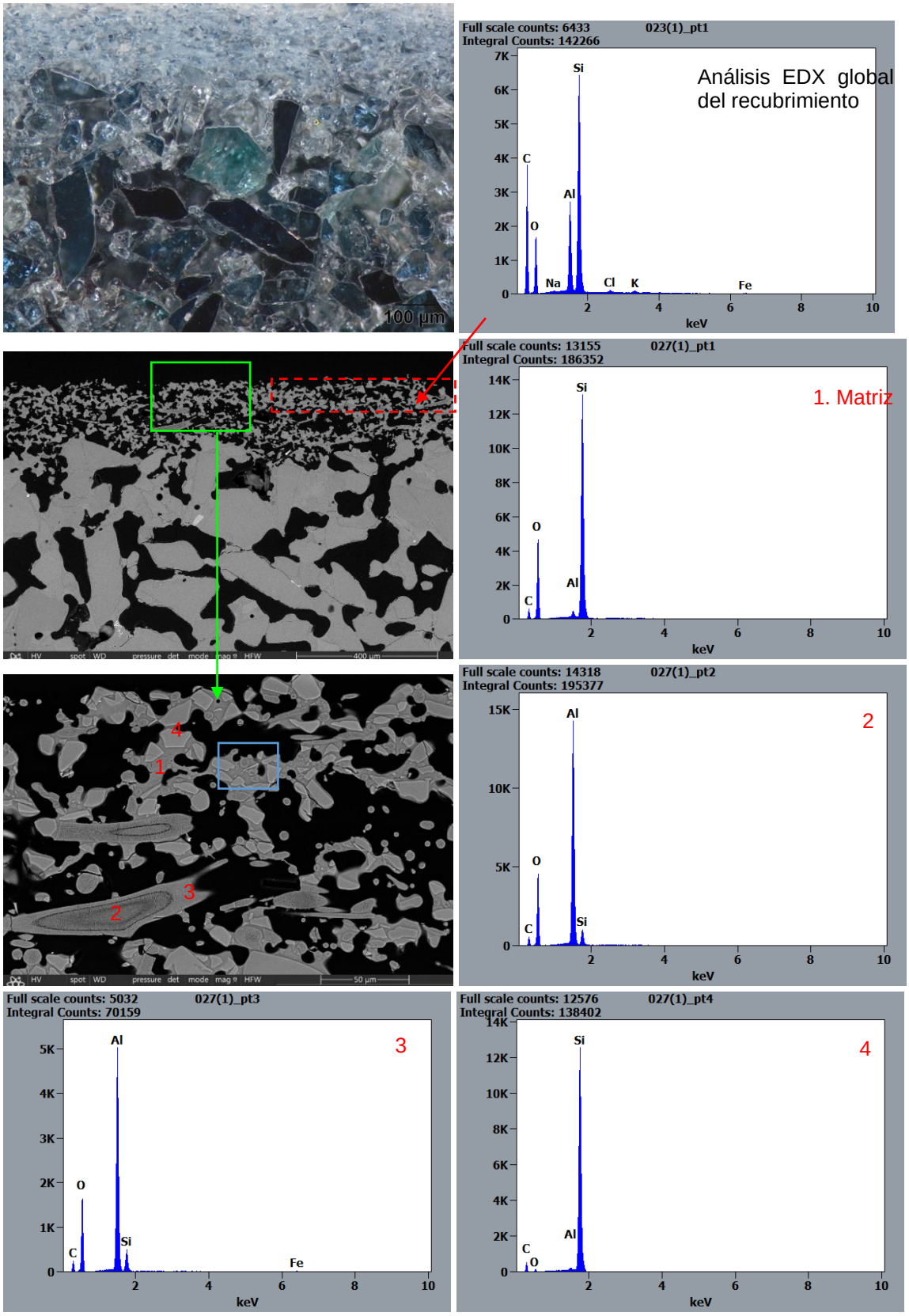



*Figura 19. Sección transversal de la muestra Tipo 1-3 vista con el microscopio estereoscópico y con el MEB. Análisis EDX global del recubrimiento, de la matriz y de distintas partículas.*

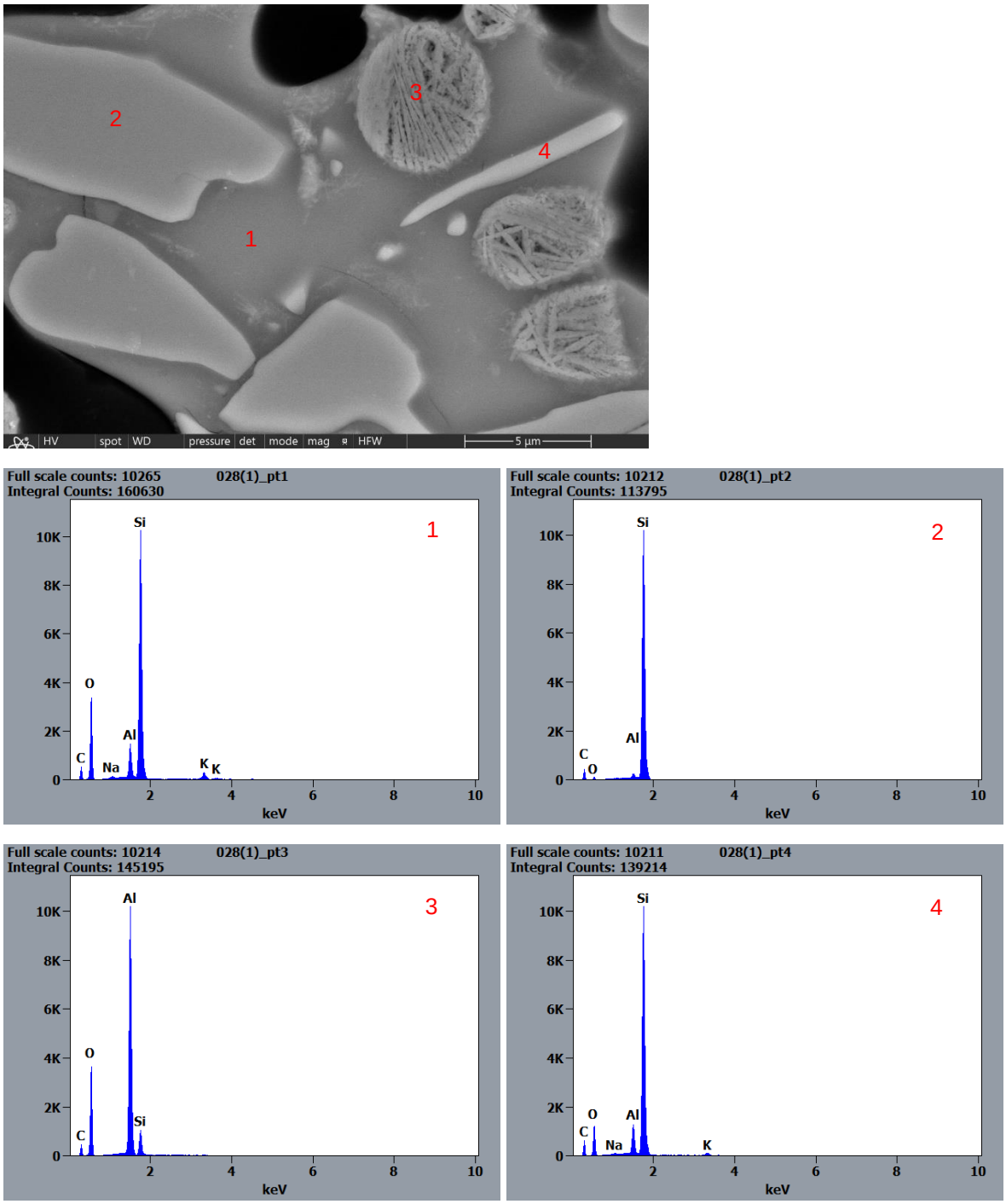



*Figura 20. Micrografía MEB de la sección transversal de la muestra Tipo 1-2. Ampliación de la zona señalada con un recuadro azul en la Figura 19. Análisis EDX de la matriz y de distintas partículas.*

## c) Sección transversal: soporte

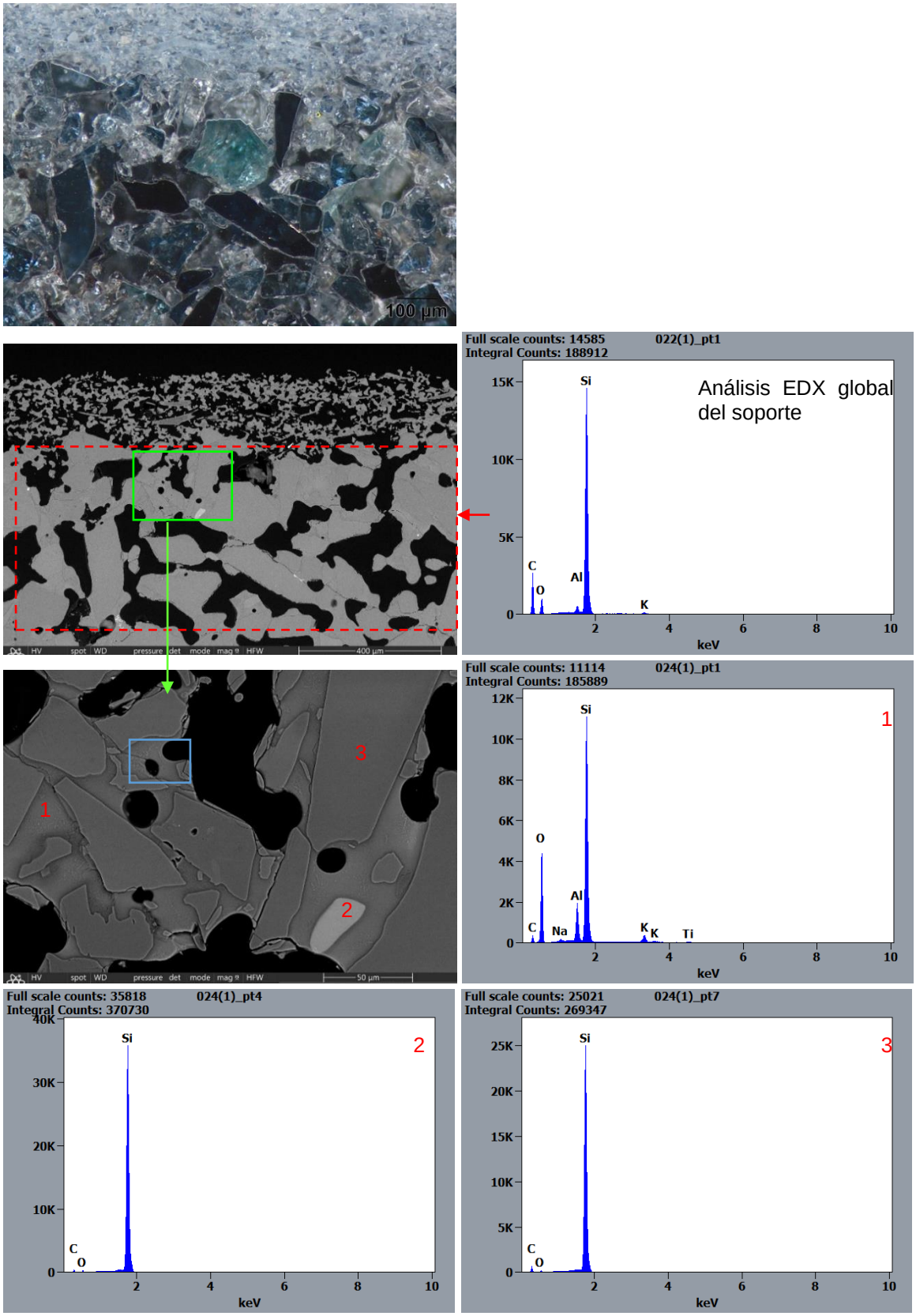



*Figura 21. Sección transversal de la muestra Tipo 1-3 vista con el microscopio estereoscópico y con el MEB. Análisis EDX global del soporte, de la matriz y de distintas partículas.*

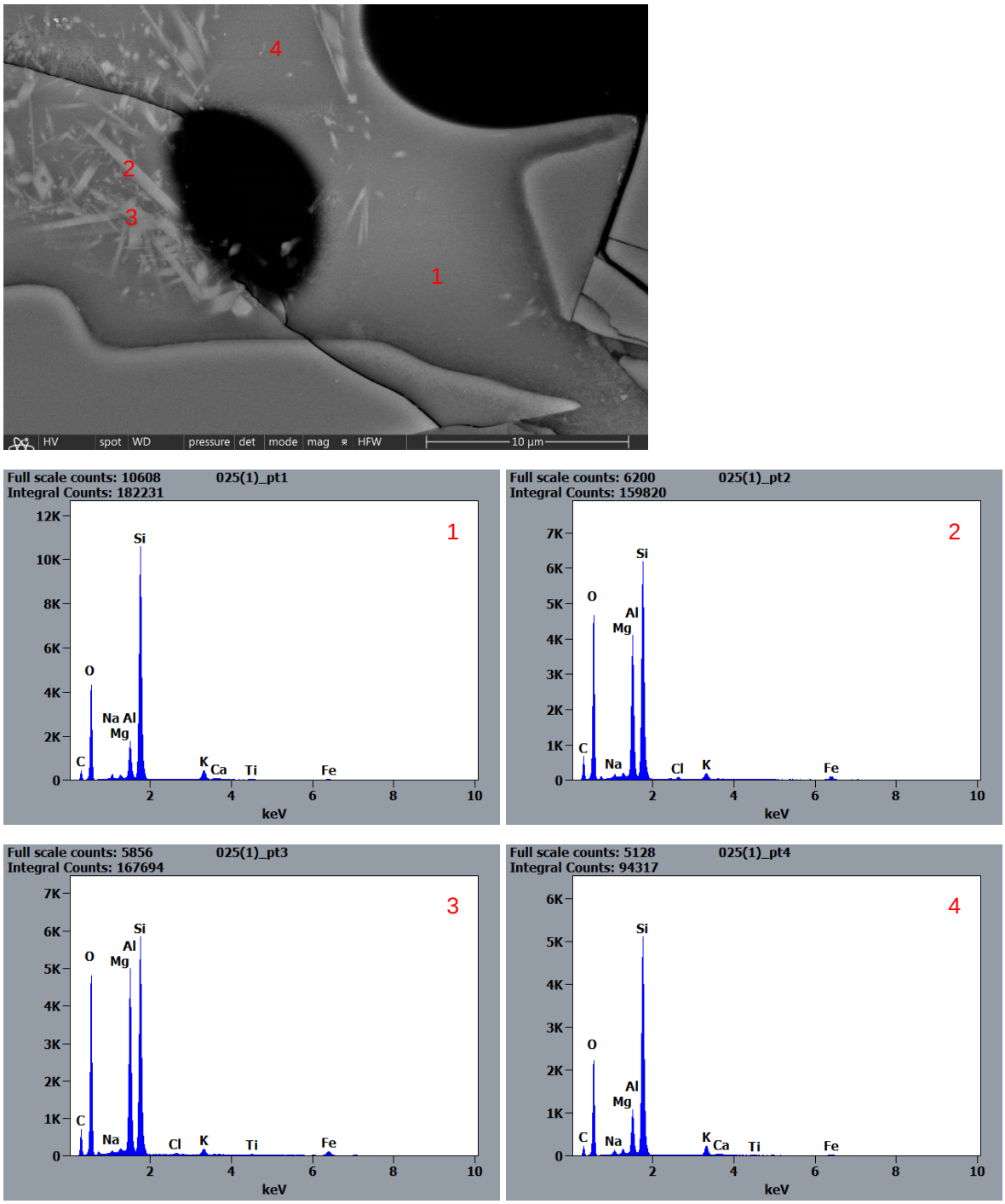



*Figura 22. Micrografía MEB de la sección transversal de la muestra Tipo 1-3. Ampliación de la zona señalada con un recuadro azul en la Figura 21. Análisis EDX de la matriz y de distintas partículas.*

- **Muestra Tipo 1-2**

Las imágenes de micrografía y resultados de análisis de EDX de la manga cerámica Tipo 1-2 (Figura 13*)* confirman que tanto la microestructura del soporte y del recubrimiento como la composición química de ambos son diferentes, lo que además coincide con los resultados obtenidos por difracción de rayos X.

## a) Superficie

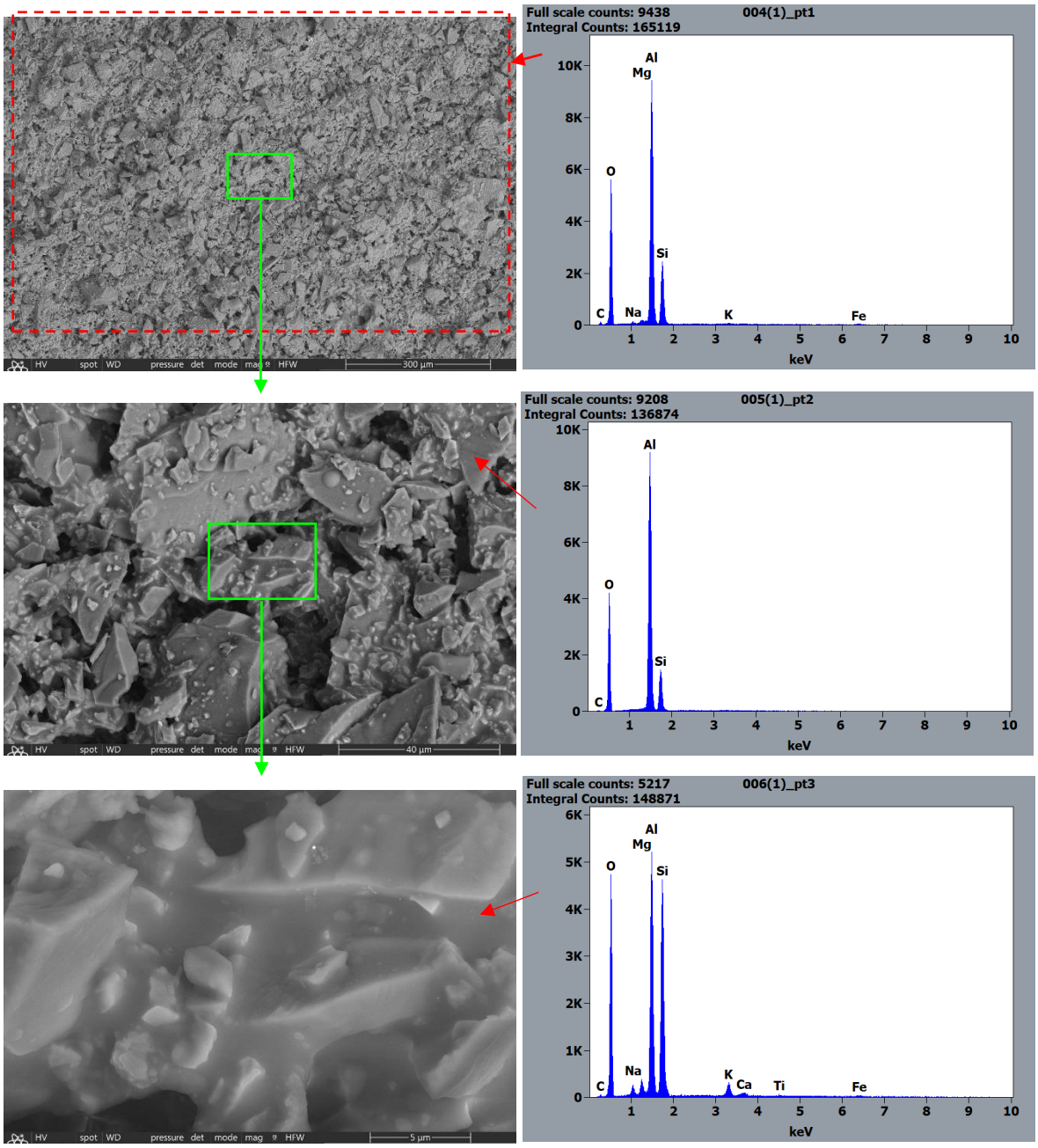



*Figura 23. Micrografías MEB de la superficie de la muestra Tipo 1-2 (recubrimiento). Análisis EDX global de la superficie, de distintas partículas y de la matriz.*

## b) Sección transversal: recubrimiento

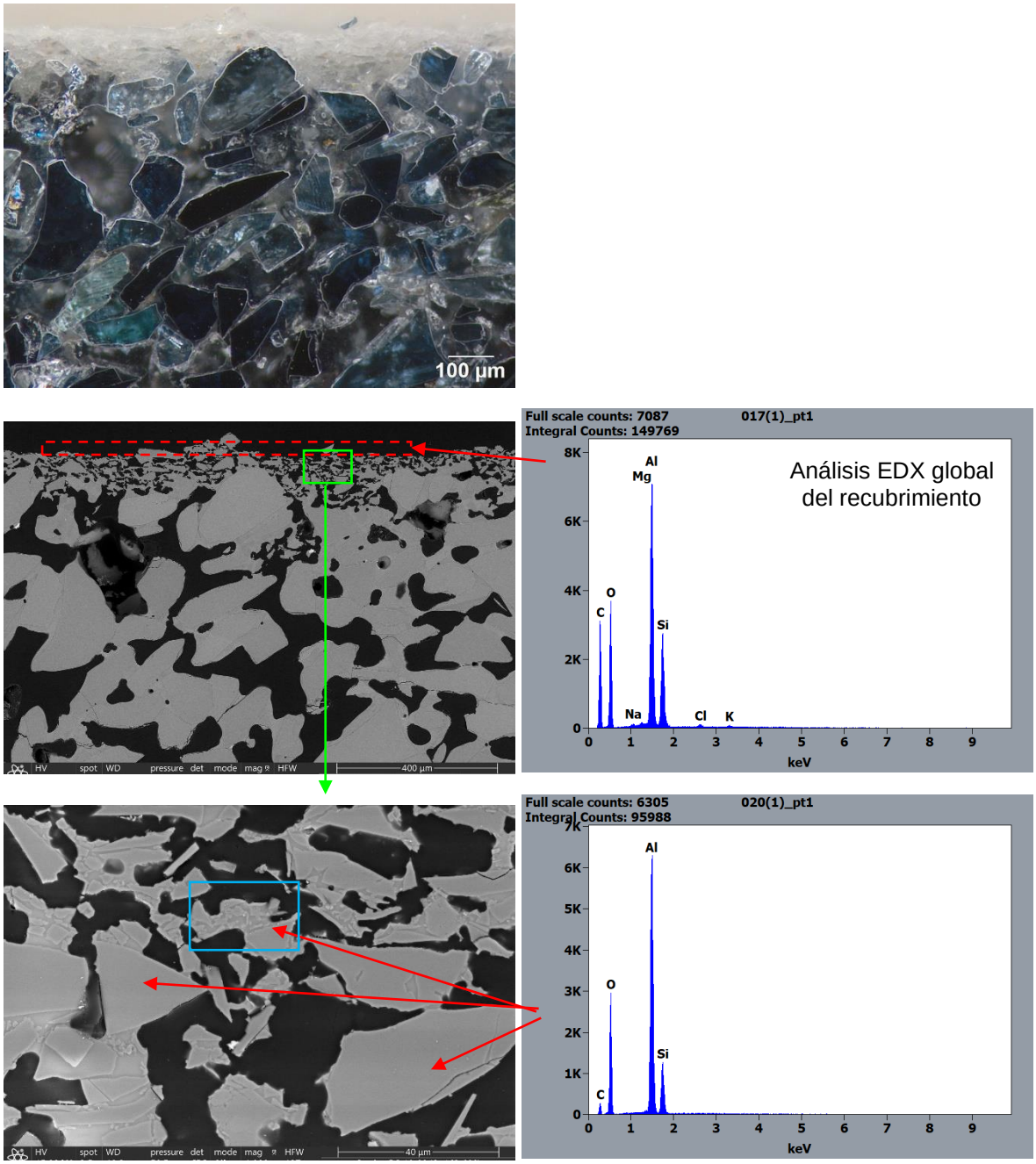



*Figura 24. Sección transversal de la muestra Tipo 1-2 vista con el microscopio estereoscópico y con el MEB. Análisis EDX global del recubrimiento y de distintas partículas.*

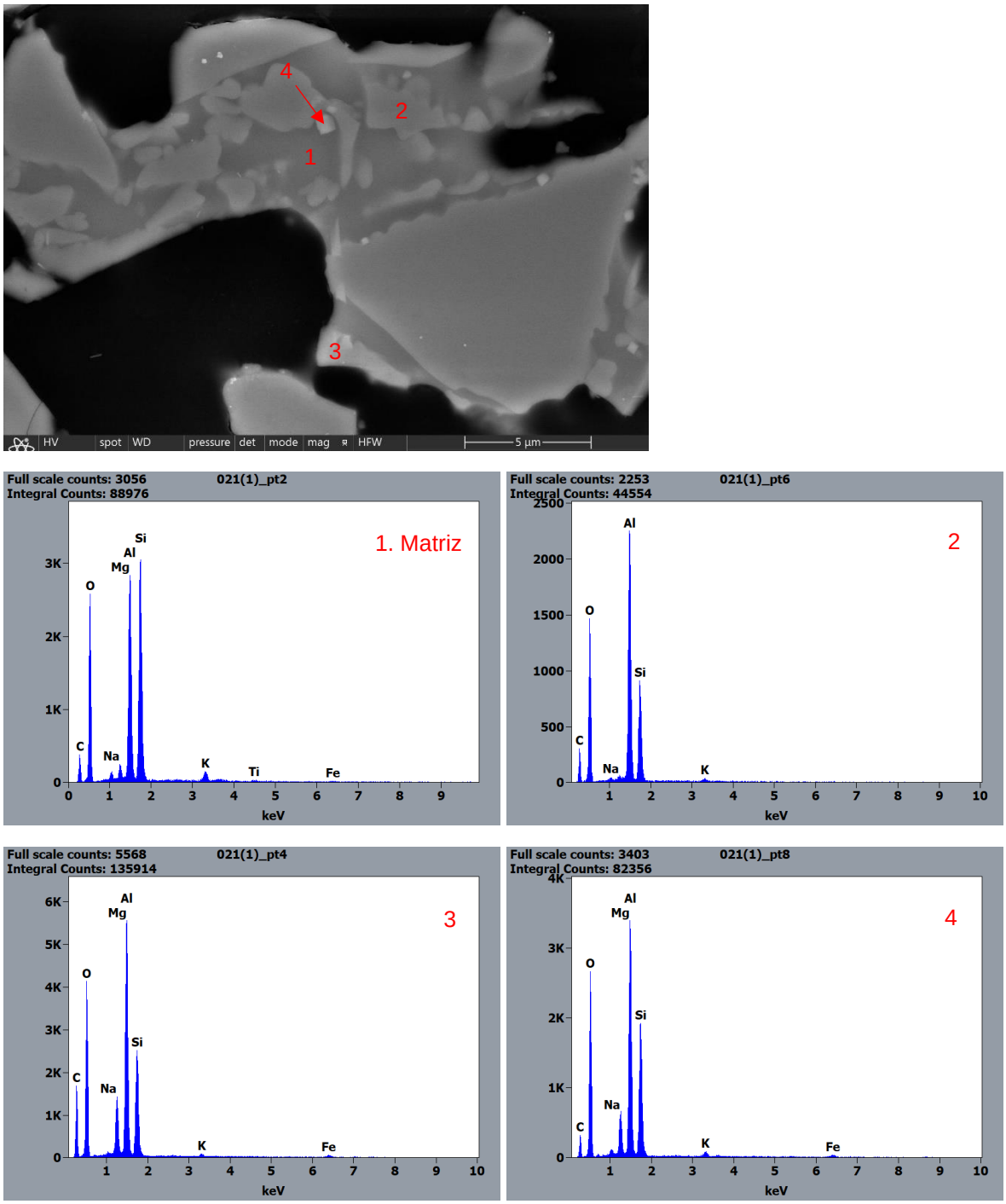



*Figura 25. Micrografía MEB de la sección transversal de la muestra Tipo 1-2. Ampliación de la zona señalada con un recuadro azul en la Figura 24. Análisis EDX de la matriz y de distintas partículas.*

## c) Sección transversal: soporte

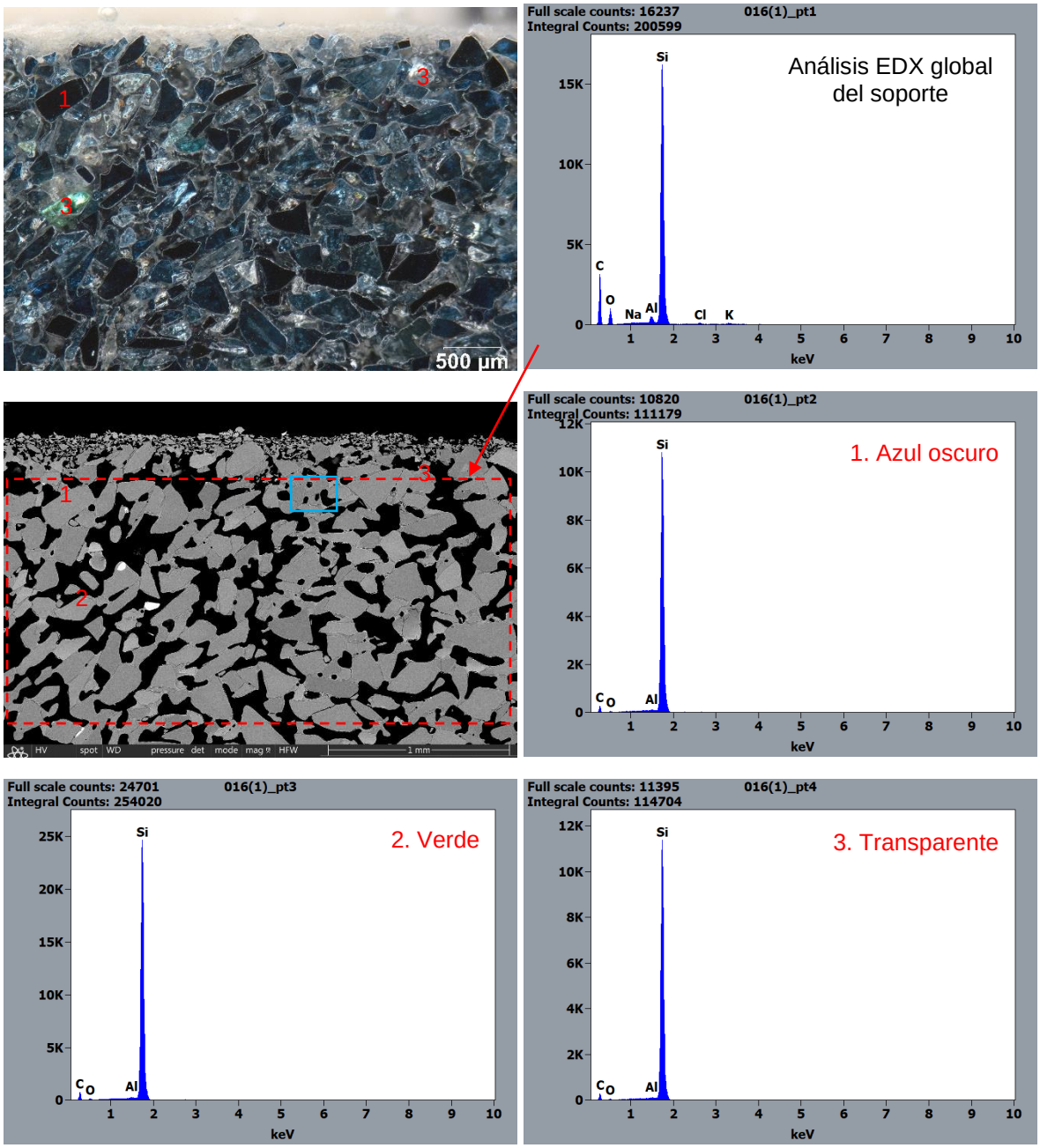



*Figura 26. Sección transversal de la muestra Tipo 1-2 vista con el microscopio estereoscópico y con el MEB. Análisis EDX global del soporte y de partículas de distinta tonalidad.*

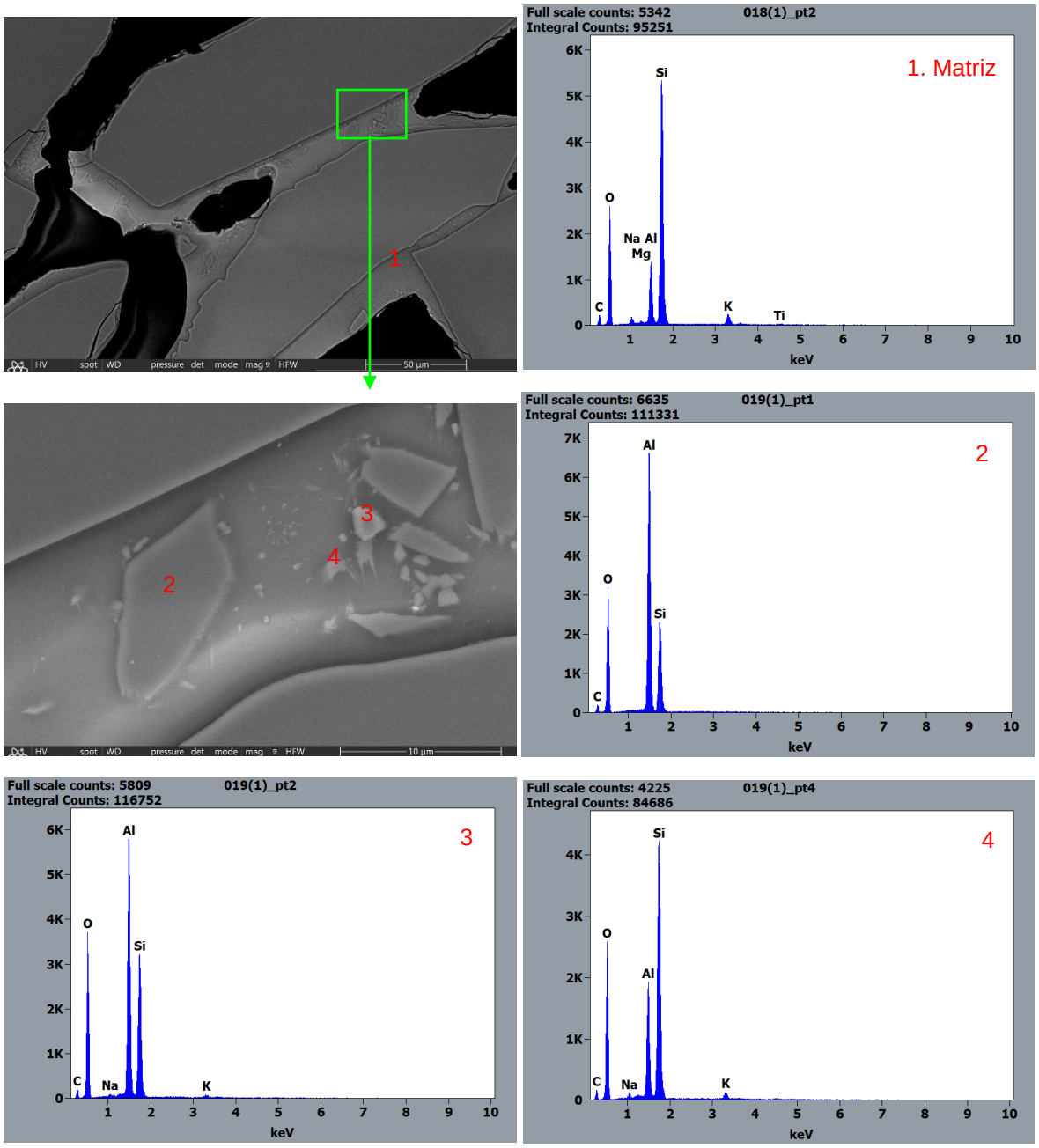



*Figura 27. Micrografías MEB de la sección transversal del soporte de la muestra Tipo 1-2. Ampliación de la zona señalada con un recuadro azul en la Figura 26. Análisis EDX de la matriz y de distintas partículas.*

- **Tipo 2**

La muestra presenta una elevada porosidad y su distribución es bastante heterogénea, distinguiéndose zonas más porosas que otras (áreas negras en *Figura 28*).

Las áreas solidas están constituidas por una matriz agrietada, de aspecto vítreo y forma irregular, compuesta mayoritariamente de oxígeno y silicio (zonas grises en *Figura 28* y *Figura 29*) y por áreas redondeadas, en ocasiones de sección circular, compuestas de oxígeno, aluminio y silicio (zonas blancas en *Figura 28* y *Figura 29*). También se aprecian estas áreas blancas integradas en la matriz agrietada (*Figura 29*). Incluso, en ocasiones, se presentan en forma de fibras (*Figura 30*). De forma minoritaria se distinguen, también embebidas en la matriz silícea, pequeñas áreas blancas de cuyo análisis EDX destaca su contenido en sodio, carbono, azufre y flúor (*Figura 31*).

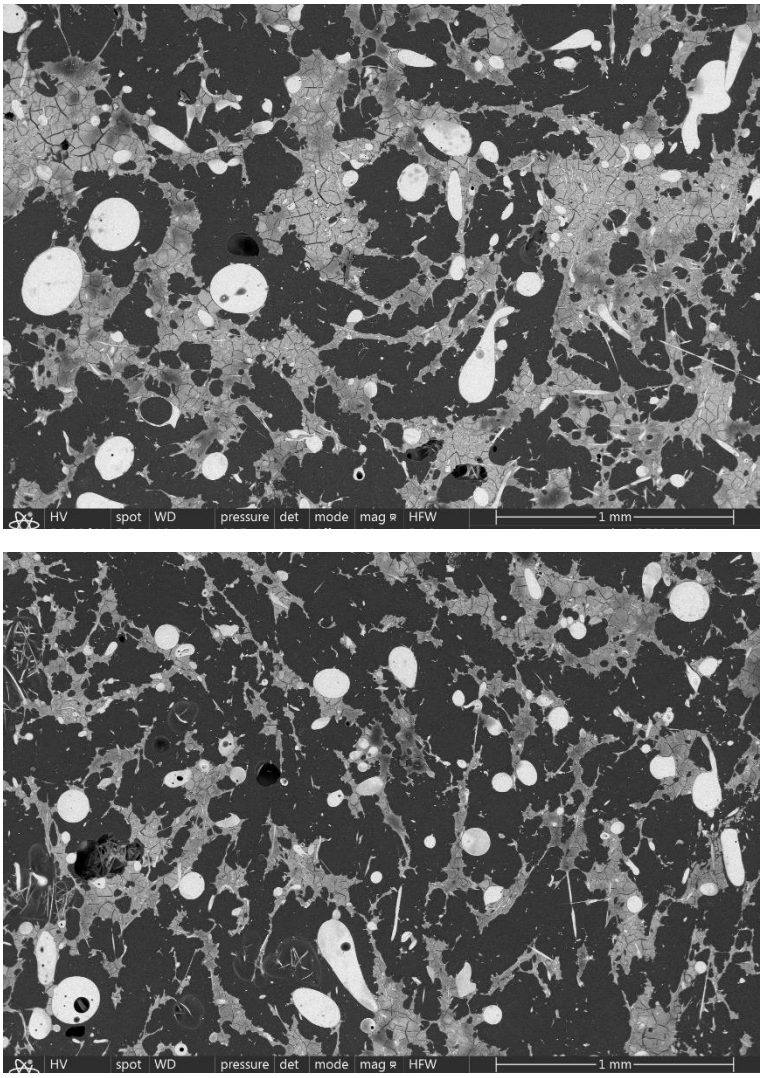



*Figura 28. Micrografías MEB de dos zonas de la sección transversal de la muestra Tipo 2*

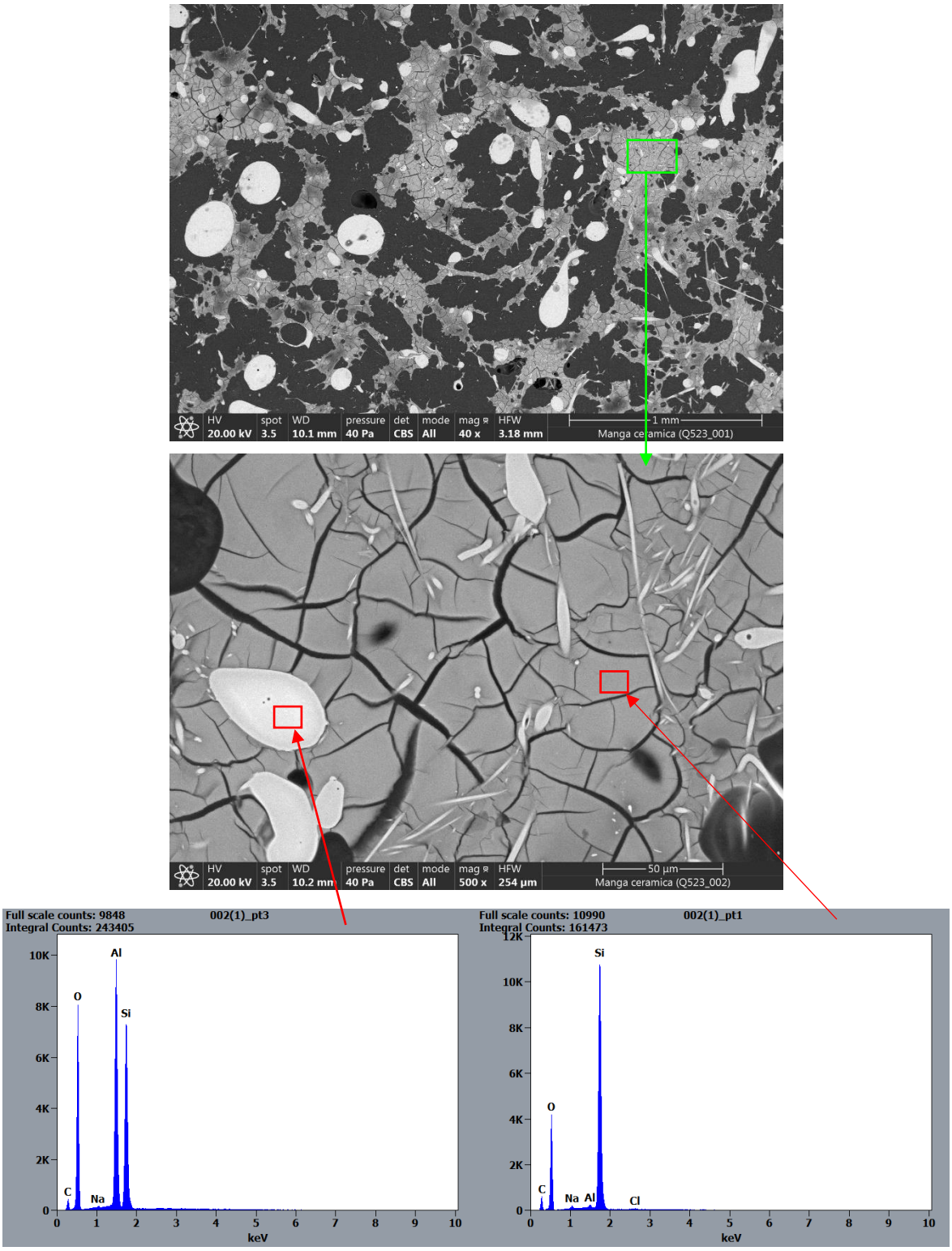



*Figura 29. Micrografías MEB de la sección transversal de la muestra Tipo 2. Análisis EDX de fases.*

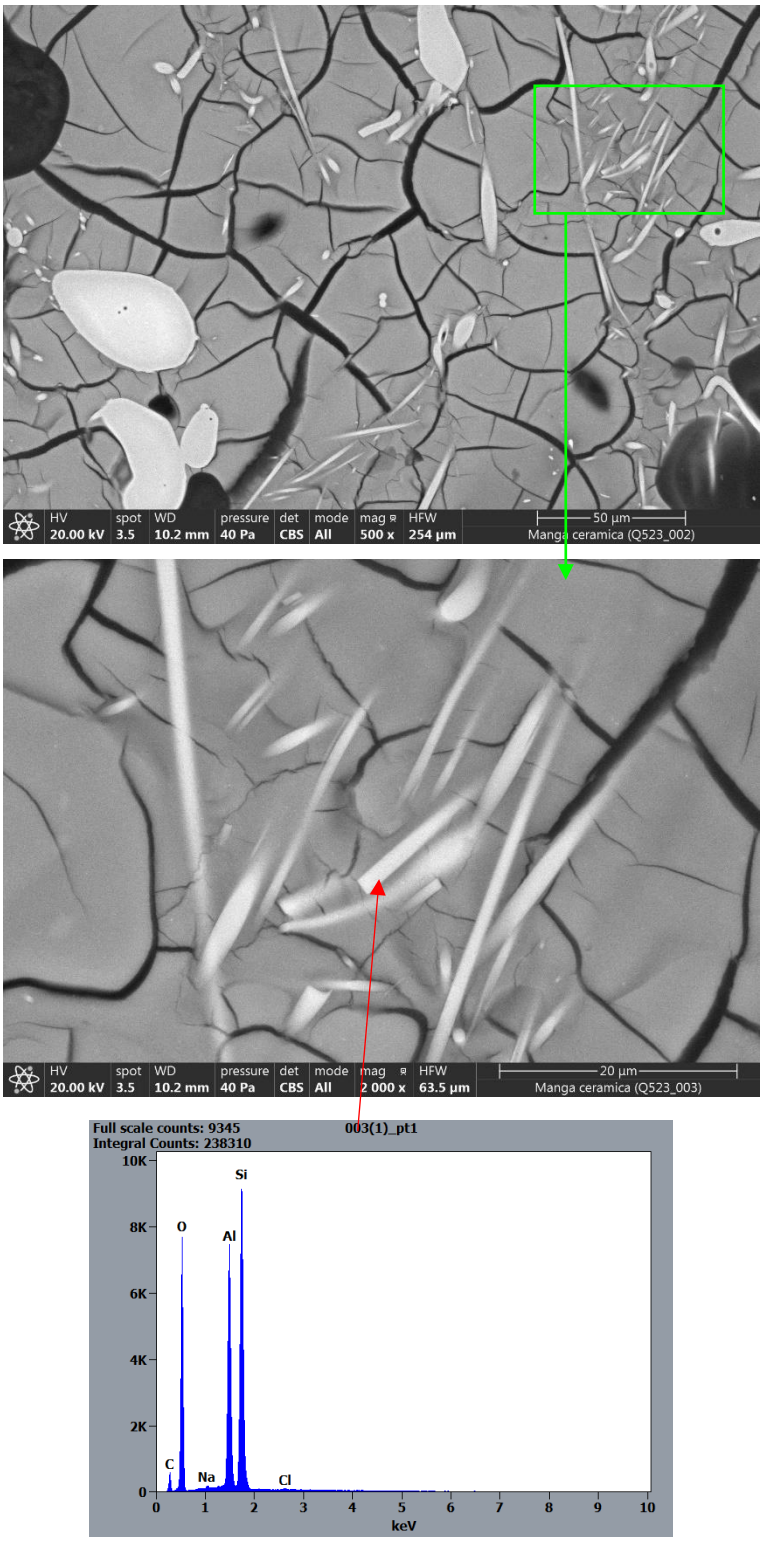



*Figura 30. Micrografías MEB de la sección transversal de la muestra "Tipo 2. Análisis EDX de fases.*

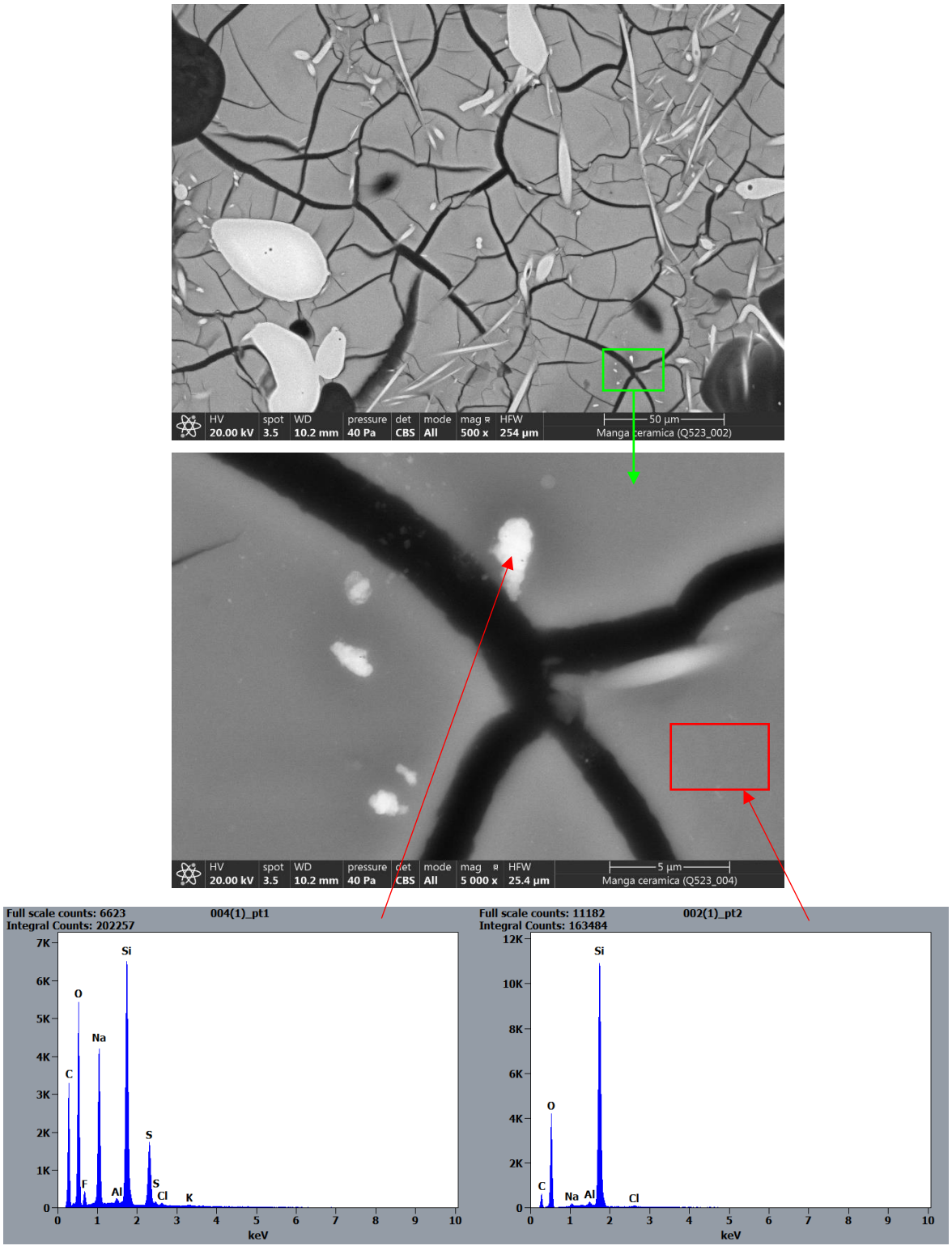



*Figura 31. Micrografías MEB de la sección transversal de la muestra "manga cerámica". Análisis EDX de fases.*

### 3.2.4. Análisis Químico

Inicialmente sólo se realizó el ensayo de análisis químico de la manga comercial Tipo 1-1 (*Tabla 5*), con el objetivo de comparar los resultados obtenidos con los resultados de análisis de EDX procedentes de la caracterización microestructural del material.

*Tabla 5. Resultados de análisis químico de la manga Tipo 1-1.*

| Composición Química | Tipo 1-1 INTERIOR NEGRA | Tipo 1-1 EXTERIOR BLANCO |
|---|---|---|
| SiC (%) | 83,7 | - |
| Si+$SiO_2$ (%) | 11,9 | 53 |
| $Al_2O_3$ (%) | 2,9 | 42 |
| $Fe_2O_3$ (%) | 0,63 | 0,42 |
| CaO (%) | 0,02 | 0,5 |
| MgO (%) | 0,18 | 0,9 |
| $Na_2O$ (%) | 0,19 | - |
| $K_2O$ (%) | 0,42 | 0,7 |
| $TiO_2$ (%) | 0,10 | - |
| $P_2O_5$ (%) | 0,02 | - |

En base a los resultados obtenidos de análisis químico para la manga Tipo 1-1 y comparándolos con los resultados obtenidos mediante EDX de las diferentes zonas de la manga (recubrimiento y soporte) se decidió que los resultados de caracterización microestructural por MEB eran lo suficientemente concluyentes como para no considerar necesario realizar el análisis químico del resto de mangas comerciales.

### 3.2.5. Determinación de la distribución de tamaños de poro

En la *Tabla 6* se detallan los valores de densidad aparente, diámetros de poro característicos, volumen total y porosidad abierta, obtenidos para cada una de las mangas comerciales.

*Tabla 6. Resultados del ensayo realizado*

| Referencia | Densidad aparente ($g/cm^3$) | $d_{16}$ (µm) | $d_{50}$ (µm) | $d_{84}$ (µm) | Volumen total de poros ($cm^3/g$) | Porosidad abierta (%) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Tipo 1-1** | 2,04 | 54,9 | 43,6 | 34,7 | 0,152 | 31,1 |
| **Tipo 1-3** | 2,04 | 38,1 | 30,9 | 24,6 | 0,143 | 29,2 |
| **Tipo 1-2** | 1,90 | 62,0 | 51,0 | 40,9 | 0,191 | 36,3 |
| **Tipo 2** | 0,47 | 56,6 | 41,3 | 23,2 | 1,567 | 73,3 |

Como ya se observó en los resultados de densidad aparente, todas las mangas comerciales Tipo 1 (Tipo 1-1, Tipo 1-2 y Tipo 1-3) tienen valores de densidad y porosidad abierta muy similares entre sí mientras que la manga de Tipo 2 presenta un valor de densidad aparente bajo y de porosidad abierta muy superior. Al comparar los parámetros $d_{16}$, $d_{50}$ y $d_{84}$, que son aquellos diámetros de tamaño de poro por encima de los cuales queda, respectivamente, un 16%, un 50% y un 84% en volumen de los poros totales, se concluye que la distribución de tamaños de poros es bastante heterogénea entre todas las muestras, en cambio el volumen total de poros de la manga de Tipo 2 es 10 veces superior al de las mangas Tipo 1.

Al representar la distribución de tamaños de poro (DTP), acumulada y en frecuencia, obtenidas por porosimetría de mercurio para las muestras ensayadas (*Figura 32* y *Figura 33*) se puede observar el mismo efecto que el mostrado en la tabla anterior.

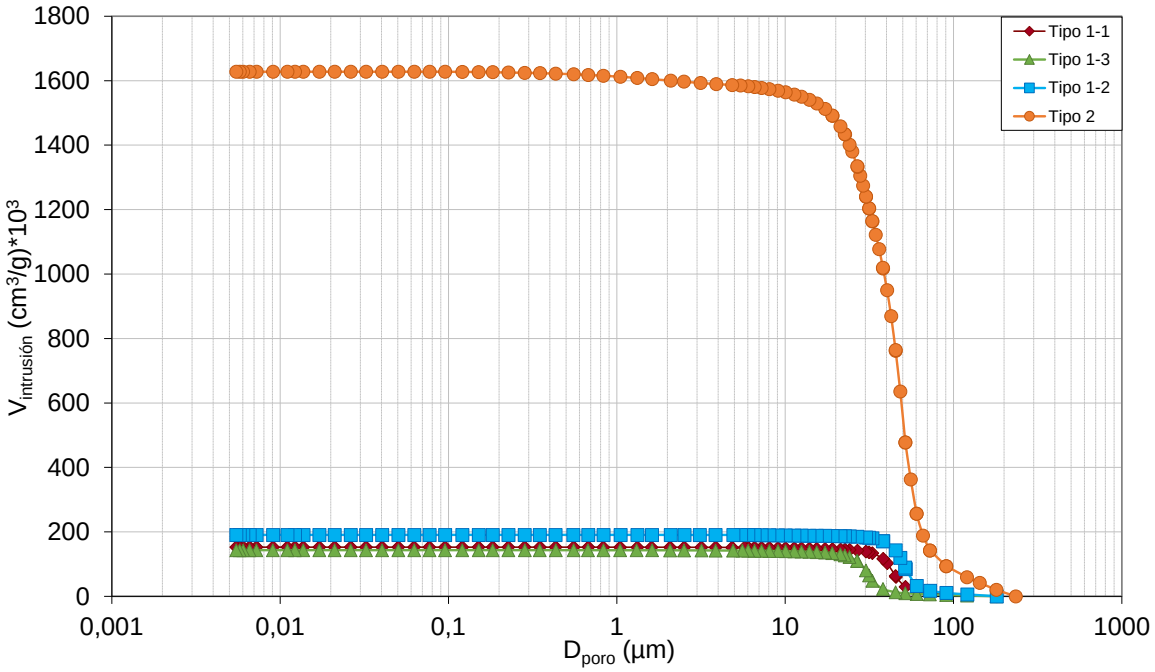



*Figura 32. Gráfico representativo de la distribución acumulada de tamaños de poro de las muestras ensayadas*

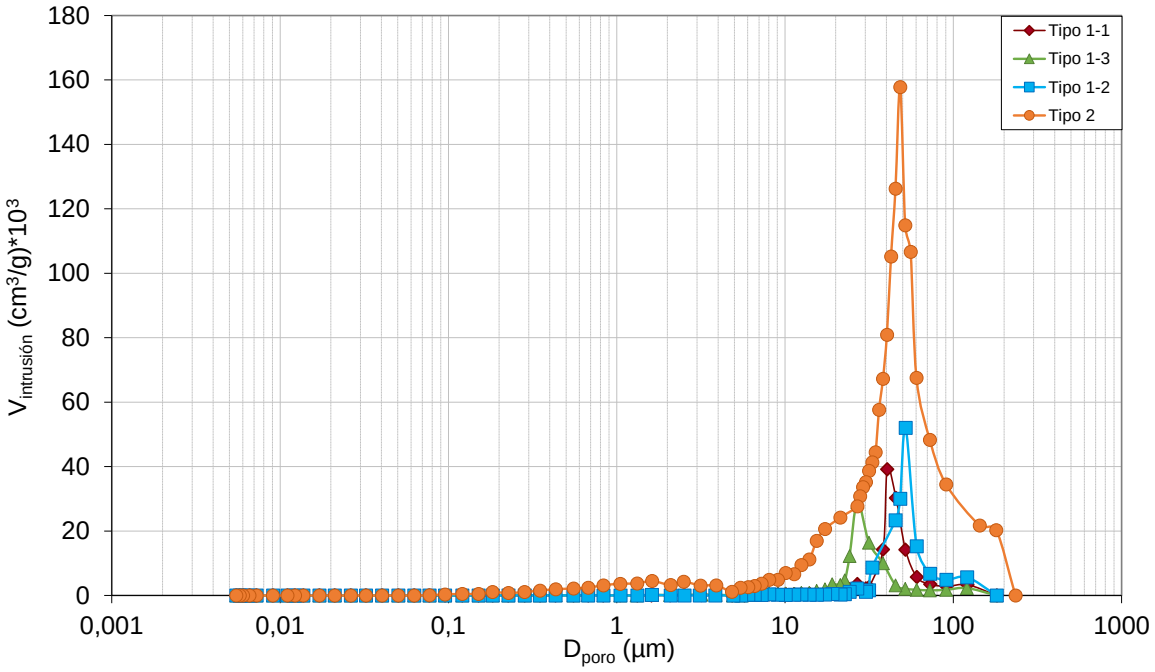



*Figura 33. Gráfico representativo de la distribución diferencial de tamaños de poro de las muestras ensayadas*

### 3.2.6. Determinación de la resistencia mecánica a la compresión anular en cocido

La determinación de la resistencia mecánica a la compresión anular en cocido únicamente se estudió en dos de las mangas comerciales, concretamente la manga de Tipo 1-3, que está compuesta únicamente por carburo de silicio y la manga Tipo 1-1 compuesta de carburo de silicio y una capa externa de mullita. La resistencia mecánica a la compresión anular en cocido no se ensayó en la manga Tipo 2, debido a los posibles riesgos para la salud que indica la ficha de seguridad del material. En la *Tabla 8*, se muestran los resultados de resistencia mecánica anular en cocido obtenidos para las mangas Tipo 1.

*Tabla 7. Resultados de la resistencia mecánica a la compresión anular en cocido.*

| Referencia | Densidad aparente (g/cm$^3$) | Espesor (mm) | Diámetro externo (mm) | Resistencia mecánica (MPa) |
|---|---|---|---|---|
| Tipo 1-3 | 1,904 | 10,6 | 42,1 | 85 |
| Tipo 1-1 | 1,908 | 10,1 | 70,6 | 130 |

### 3.2.7. Determinación de la resistencia al choque térmico

La determinación de la resistencia al choque térmico únicamente se estudió en una de las mangas comerciales, seleccionando la manga Tipo 1-3, que está compuesta únicamente por carburo de silicio.

El ensayo consistió en introducir una pieza de longitud igual al diámetro externo de la manga Tipo 1-3, aproximadamente de 4 cm en la mufla a 400±5°C durante 30 minutos, Una vez transcurrida esta etapa se sacan las piezas de la mufla a temperatura ambiente durante mínimo15 minutos o una temperatura inferior a 50±5°C. Este proceso se repite 10 veces.

Finalmente, las probetas se examinaron visualmente, observando que permanecían intactas sin observarse grietas o fisuras internas ni externas.

### 3.2.8. Determinación de la resistencia al ataque químico.

La determinación de la resistencia al ataque químico únicamente se estudió en una de las mangas comerciales, seleccionando la manga Tipo 1-3, que está compuesta únicamente por carburo de silicio.

El ensayo de ataque químico se estudió determinando si la resistencia a la compresión anular se veía modificada tras someter las piezas a un ataque químico forzado simulando las condiciones de salida de gases de la chimenea. En la *Tabla 8*, se muestran de manera comparativa los resultados de resistencia mecánica anular en cocido para la muestra Tipo 1-3 antes y después de ser sometida al ataque químico.

*Tabla 8. Resultados comparativos de la resistencia mecánica a la compresión anular en cocido.*

| Composición | Densidad aparente (g/cm$^3$) | Espesor (mm) | Diámetro externo (mm) | Resistencia mecánica (MPa) |
|---|---|---|---|---|
| Tipo 1-3 | 1,904 | 10,6 | 42,1 | 85±7 |
| Tipo 1-3-RQ | 1,904 | 10,6 | 42,2 | 78±15 |

*Tipo 1-3-RQ son las piezas sometidas a ataque químico.*

Se observa que tras someter la manga Tipo 1-3 a un ataque químico forzado simulando las condiciones de salida de gases de la chimenea la resistencia mecánica del material se ve disminuida aproximadamente un 9%.

# 4. Conclusiones

Durante la realización del paquete de trabajo 2, se han llevado a cabo una serie de entrevistas que han servido como herramienta de investigación para obtener información relevante de las empresas industriales en su papel de usuarios finales de la tecnología de filtración.

Se ha realizado una diferenciación entre las industrias fabricantes de baldosas cerámicas y las industrias de fritas y colores cerámicos. Ambos grupos presentan corrientes de gases de salida donde puede ser aplicada una etapa de filtración a elevada temperatura que permita la recuperación de la energía incluida en la misma.

En el caso de las empresas fabricantes de baldosas cerámicas, la posible recuperación de energía podría estar ligada a los procesos de alta temperatura como la atomización, el secado y la cocción. Además de las partículas, otros contaminantes a tener en consideración antes de plantear una solución de filtración de elevada temperatura son los compuestos ácidos de naturaleza inorgánica y los compuestos orgánicos volátiles.

Para las empresas de fritas y colores cerámicos, los sumideros de energía serían las etapas de fusión de fritas y calcinación de colores mientras que los contaminantes de interés en este caso incluirían al NOx y a los ácidos de naturaleza inorgánica, además de a las partículas.

Paralelamente, se han revisado las diferentes tipologías comerciales de materiales cerámicos permeables y porosos para la limpieza de gases residuales calientes y se han seleccionado un total de cuatro mangas comerciales para su caracterización y posterior empleo como punto de partida en el diseño materiales filtrantes cerámicos de bajo coste. A partir de los resultados obtenidos de densidad aparente en cocido, absorción de agua, porosidad abierta y tamaño de poro y caracterización microestructural se han establecido una serie de parámetros clave para el diseño de nuevas composiciones cerámicas de bajo coste para su aplicación como elementos filtrantes de gases calientes.