

UNIVERSIDAD DE JAÉN

**FACULTAD DE CIENCIAS
EXPERIMENTALES
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA
QUÍMICA, AMBIENTAL Y DE LOS
MATERIALES**

TESIS DOCTORAL
**SIMULACIÓN Y VALORACIÓN DE RESIDUOS
DE LA INDUSTRIA OLEÍCOLA EN LA
PRODUCCIÓN CERÁMICA**

**PRESENTADA POR:
JOSÉ ANTONIO DE LA CASA HERNÁNDEZ**

**DIRIGIDA POR:
DR. D. EULOGIO CASTRO GALIANO**

JAÉN, 9 DE OCTUBRE DE 2015

ISBN 978-84-8439-989-6



UNIVERSIDAD DE JAÉN

*Departamento de Ingeniería Química,
Ambiental y de los Materiales*

Simulación y valorización de residuos de la industria oleícola en la producción cerámica

TESIS DOCTORAL

José Antonio de la Casa Hernández



**Director: Dr. Eulogio Castro Galiano
Jaén, 2015**

UNIVERSIDAD DE JAÉN
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA,
AMBIENTAL Y DE LOS MATERIALES



TESIS DOCTORAL

**Simulación y valorización de residuos de la
industria oleícola en la producción cerámica**

José Antonio de la Casa Hernández

El Director de la Tesis

Fdo. Dr. Eulogio Castro Galiano

A mis padres y hermanos

A Elena

Agradecimientos

En primer lugar deseo expresar mi agradecimiento a muchas personas por ayudarme en la realización de esta investigación. Mi gratitud y reconocimiento al Dr. Eulogio Castro Galiano, mi director de tesis, por su constante apoyo, paciencia, guía, conocimientos y por permitirme realizar esta tesis.

También deseo agradecer a D. José Malpesa Guerrero, Consejero Delegado de Cerámica Malpesa, S.A., por su apoyo, ánimo y por ceder el uso del laboratorio de la empresa para realizar parte de las investigaciones. Así mismo mi gratitud para mis compañeros de trabajo Florencio y Manuel Ángel por su ayuda en la preparación de los diagramas de planta y de flujo y recopilación de datos para la investigación de la simulación.

Mi reconocimiento también a la colaboración de Javier Álvarez de Diego y Juan Salvador Bueno Rodríguez, de la Fundación Innovarcilla, por la información proporcionada, bibliográfica y del sector cerámico.

Finalmente a Valentina Hernández Piedrahita y a sus compañeros Juan Jacobo y Javier, de la Universidad Nacional de Colombia, sede de Manizales, por su acertado asesoramiento en el uso del programa de simulación Aspen Plus.

ABSTRACT

The work presented in this report, "Simulation and valorization of olive-oil-industry wastes for ceramic manufacturing", is part of the applied research carried out at the Department of Chemical, Environmental, and Materials Engineering of the University of Jaén on evaluation and use of biomass resources.

The production of olive oil is one of the most important agro-industries for the countries of the Mediterranean basin, with Spain being the first world producer of olive oil. Unlike other producing countries, in Spain the production of olive oil is carried out mainly following the so-called two-phase extraction system.

The main waste generated during two-phase-extraction olive oil production is a liquid effluent consisting mostly of water used for washing oil and a semi-solid waste that is known as "alperujo" (wet olive pomace). In addition, alperujo ash is also produced when the alperujo is burned in order to generate heat and power in olive-oil-related industries such as olive mills and cogeneration plants where alperujo is burnt.

The average annual production of olive oil in Spain is around 1.2 million tons. The material balance applied to the production of olive oil provides mean values of 0.2 t of oil, 0.8 t of alperujo and 0.10-0.15 t of wash water per ton of olive. Furthermore alperujo combustion produces relatively large amounts of ash, 0.04 to 0.12 t / t dry alperujo. All these figures represent a high production of waste with high pollution potential, which, when handled correctly, can be used to add value and improve the competitiveness and profitability in the olive sector. For each of these wastes there are recovery/disposal methods, although there are still several issues related to their management that need to be addressed.

The fired clay ceramic industry is a sector that consumes a large volume of raw materials. Other non-clay materials have also been traditionally used in the ceramic process because of the advantages they can add to the process or product without having to make major changes.

This research work has been conducted by performing a series of steps to study the feasibility of using wastes from the olive oil sector in the ceramic industry.

First, the characterization of the ceramic body base employed, RB, was performed. This body is representative of a mixture of red firing clays used for the manufacture of high density fired clay according to product standard EN 771-1. Then each waste was characterized as a ceramic raw material and it was determined whether or not a pretreatment was necessary. The trial order in the study of wastes has been as follows (from low to high complexity); oil washing water, alperujo, and alperujo ash.

After waste characterization to assess its potential as pore-forming agents / sintering promoters, non-plastic/plastic and/or combustible materials, a number of compositions with added wastes were assessed.

The series of compositions were: (1) replacement of mixing water with oil washing water, (2) adding alperujo 3%, 6% and 12% (the latter content, after grinding in a horizontal colloid mill) and (3) adding ash washed by 5% (non-micronized and micronized) and 10% (non-micronized). Results show that the oil washing water can be used as such, whereas the alperujo may require a grinding step and the alperujo ashes require washing to remove the soluble fraction.

The tested compositions were molded in a laboratory extruder and fired in a laboratory furnace at 1000, 1025 and 1050 °C in all instances with an additional firing step in a tunnel kiln at 1020°C for compositions with oil washing water and alperujo. To determine the viability of use and the optimal addition of wastes depending on the finished product, a number of physical, chemical, and technological properties in the ceramics obtained were determined.

The use of oil washing water in mixing results in a product of similar or superior technological properties to that obtained with water, increasing the mechanical strength of the dry piece by 33% and decreasing the thermal conductivity of the fired piece by 11%.

Oil washing water can act as a plastic and pore-forming agent. Due to the low dry residue of oil washing water, the effect on the density of the fired piece is limited. The optimum addition is the maximum attainable one determined by the extrusion consistency.

Alperujo can also be a plastic and pore-forming agent. These effects are smaller than those of the oil washing water, when considered per unit of added dry matter. The fired pieces formulated with 3% alperujo are similar in density to those made with oil washing water and are suitable for high-density (HD) fired-clay masonry units. Those pieces made with more than 3% of alperujo are less dense, and its use for low-density (LD) fired-clay masonry units is recommended.

The mechanical strength of the fired clay, around 14 N/mm², in compositions with 6% and 12% alperujo is high enough to be used in the manufacture of low density masonry units, although it is less than the value of 19 N/mm² obtained using RB body. The grinding of alperujo for use at 12% yields a suitable grain-size distribution for alperujo.

The alperujo ash required a pretreatment to be used as ceramic raw material. The applied pretreatment consisted in a two-step water wash. As a result of washing, leachates enriched in potassium were obtained. Leachates are a potential raw material for manufacture of fertilizers. Washed alperujo ashes are used as a pore-forming in ceramics. Furthermore, as a plastic agent these ashes increase the mixing water but decrease the mechanical strength of dry pieces.

The reduction of the mechanical strength in dry and in fired pieces (up to 4 and 10

N/mm², respectively), is the main reason limiting the addition of non-micronized washed ash to 10% of the body. The characteristics of the obtained pieces make these suitable for low density masonry units. Micronization does not improve the characteristics of the pieces obtained so it is not recommended to be included in the pretreatment process.

After the experimental work was completed in the lab, the final stage of this research involved the simulation in Aspen Plus of the plant that manufactures units with RB body, excluding the grinding part of the plant.

The goal of this simulation was to study the effect of wastes on the manufacturing process. For that, seven scenarios concerning the plant feed were considered, (1) RB (base scenario using RB ceramic body), (2) OOW (RB with oil washing water), (3) OP3 and (4) OP6 (RB body with 3% and 6% alperujo, respectively), (5) WA (RB body with 10% washed alperujo ash), (6) MW (RB body and 23% of mixing water), and (7) scenario 18CA (ceramic body with 18% calcite instead of 9%, and 21% quartz instead of the usual 30%). Mixing water in all scenarios is 21% except on stage (6) MW, which is 23%. The operating temperature of the tunnel kiln is 1020°C.

The results of the simulation show that the operation of the dryer is the same provided that the same mixing water is fed. When mixing water addition is increased, either by greater molding moisture (MW scenario) or by greater mass flow of body (18CA scenario), both the flow of drying air and the heat demand at the dryer are increased. Heat losses in the dryer are about 9%. Concerning the prekiln, the simulation results show the prekiln works in similar conditions in all scenarios.

In the operation of the kiln, the biggest losses are caused by heat radiation. The addition of biomass to the body causes a reduction in gas consumption in the preheating zone of the kiln ranging from 14% (2.9% of the total) for the OOW (body with oil washing water) to 84% (18 % of the total) for OP6 scenario (body with 6% alperujo).

Moreover, the higher the content of biomass in the body, the higher the CO₂ emission rate is: 0.171, 0.174, 0.182, and 0.193 t CO₂/t fired product for RB, OOW, OP3 and OP6 scenarios, respectively. However, the net emission rate is lower because the CO₂ is from biomass origin (0.007, 0.022 and 0.044 t CO₂/t fired product) representing up to 13% reduction for OP6 scenario, when compared to the RB base case.

Increasing carbonate content from 9% (scenario RB) to 18% (scenario 18CA) has a greater effect on the CO₂ emission rate (0.220 t CO₂/t fired product) than the introduction of 6% alperujo (0.193 t CO₂/t fired product). In addition, gas consumption is increased by 2.1% in scenario 18CA with respect to RB scenario.

In the RB, OOW, OP3, OP6 and MW scenarios the content of the main components in final product is similar. The phases, listed in descending order, are: quartz (30%), anorthite (27%), sanidine (24%), mullite (12%) and hematite (6.5%). Additionally ash from oil washing water and ash from alperujo appear also in final product in the OOW and OP3/OP6 scenarios.

The WA scenario (body with 10% washed ash) resulted in gas consumption similar to the RB base case. Diopside and calcium phosphate appeared in the composition of fired pieces as new crystalline phases besides quartz, anorthite, sanidine, mullite and hematite.

The addition of wastes from the olive oil industry modifies certain characteristics of the products obtained, as well as operation variables of the plant. The new values for operation variables are within working ranges. The energy and raw materials savings, the reduction of CO₂ emissions, the elimination of pollutant materials and obtaining products that meet the quality requirements contribute to the potential of using such waste in ceramic products.

ÍNDICE:

Lista de figuras	xiii
Lista de tablas	xvii
1. RESUMEN	1
2. INTRODUCCIÓN	5
2.1. Aceite e industria oleícola	5
2.1.1. Sistemas de extracción	7
2.1.1.1. Sistema tradicional	8
2.1.1.2. Sistema continuo de tres fases	12
2.1.1.3. Sistema continuo de dos fases	15
2.1.2. Almacenamiento de aceite de oliva	16
2.1.3. Caracterización de residuos de la industria oleícola	16
2.1.3.1. Agua de lavado de aceituna	17
2.1.3.2. Alpechines	18
2.1.3.3. Orujo	19
2.1.3.4. Alperujo	20
2.1.3.5. Agua de lavado de aceite	21
2.1.4. Gestión de residuos de la industria oleícola	22
2.1.4.1. Agua de lavado de aceituna	22
2.1.4.2. Alpechines	23
2.1.4.3. Orujo	26
2.1.4.4. Alperujo	26
2.1.4.5. Agua de lavado de aceite	28
2.1.5. Aspectos legales de la gestión de residuos de la industria oleícola	29
2.2. Industria cerámica	31
2.2.1. Orígenes históricos y características de la cerámica	31
2.2.2. Sectores cerámicos y distribución geográfica	32
2.2.3. Industria cerámica de arcilla cocida	33
2.2.4. Valorización de residuos en la industria cerámica	38
2.2.4.1. El sector cerámico de la arcilla cocida en España	42
2.2.4.2. Utilización de residuos en la industria cerámica	45
2.2.5. Normativa ambiental sobre gestión de residuos	55

3.	HIPÓTESIS Y OBJETIVOS	57
4.	SIMULACIÓN DEL PROCESO	59
4.1.	Introducción	59
4.2.	Modelo	61
4.2.1.	Diagrama de la planta	61
4.2.2.	Diagrama ASPEN del proceso	63
4.3.	Resultados y discusión	69
4.3.1.	Caracterización de las corrientes de alimentación	70
4.3.1.1.	Corrientes sólidas	71
4.3.1.2.	Corrientes gaseosas	73
4.3.2.	Pérdidas de calor en el horno	74
4.3.3.	Corrientes de calor y balance de energía	75
4.3.4.	Consumo de gas	76
4.3.5.	Emisión del horno	78
4.3.6.	Caracterización del producto cocido	79
4.4.	Conclusiones	80
5.	DISCUSIÓN CONJUNTA DE RESULTADOS	83
5.1.	Caracterización de las materias primas	87
5.1.1.	Pasta cerámica roja base RB	87
5.1.2.	Agua de lavado de aceite	87
5.1.3.	Alperujo	88
5.1.4.	Cenizas de alperujo y cenizas lavadas de alperujo	89
5.2.	Propiedades tecnológicas	91
5.2.1.	Efectos formador de poros y plástico de los residuos	91
5.2.2.	Relación entre agua de amasado y resistencia mecánica en seco	94
5.2.3.	Comportamiento en secado	95
5.2.3.1.	Índice de Nosova y límite máximo de fisuración	96
5.2.4.	Contracción lineal de secado	97
5.2.5.	Comportamiento dilatométrico	97
5.2.6.	Contracción lineal de cocción	99
5.2.7.	Composición mineralógica de la arcilla cocida	99
5.2.8.	Microestructura	100
5.2.9.	Absorción de agua y pérdida de peso en cocción	102
5.2.10.	Densidad absoluta y resistencia mecánica en cocido	103
5.2.11.	Color de las piezas	104

5.2.12. Conductividad térmica	104
5.3. Efectos energético y medioambiental de los residuos	106
6. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS	109
7. BIBLIOGRAFÍA	113
8. CURRICULUM VITAE	135
9. PRODUCCIÓN CIENTÍFICA DERIVADA DEL TRABAJO DE ESTA TESIS DOCTORAL	137

Artículo 1. de la Casa, J.A., Lorite, M., Jiménez, J., Castro, E., 2009. *Valorisation of wastewater from two-phase olive oil extraction in fired clay brick production*. J. Hazard. Mater. 169, 271-278.

Artículo 2. de la Casa, J.A., Romero, I., Jiménez, J., Castro, E., 2012. *Fired clay masonry units production incorporating two-phase olive mill waste (alperujo)*. Ceram. Int. 38, 5027-5037.

Artículo 3. de la Casa, J.A., Castro, E., 2014. *Recycling of washed olive pomace ash for fired clay brick manufacturing*. Constr. Build. Mater. 61, 320-326.

Artículo 4. de la Casa, J.A., Castro, E., 2015. *Process modeling of a fired clay brick plant incorporating wastes from olive oil industry*. Applied Energy (Enviado).

Comunicación 1. de la Casa J.A., Castro E. *Valorización del alperujo en la fabricación de productos cerámicos*. XV Simposium Científico-Técnico de EXPOLIVA 2011 (Jaén).

Comunicación 2. de la Casa J.A., Castro E. *Uso de cenizas de alperujo en la fabricación de productos cerámicos*. XVI Simposium Científico-Técnico de EXPOLIVA 2013 (Jaén).

PATENTES

Castro, E., de la Casa, J.A. *Proceso de tratamiento previo de cenizas de alperujo y uso de dichas cenizas de alperujo en productos cerámicos*. Número de patente o CCP: ES 2445017 B1. Número de solicitud P201331763 (8). Tomo 2 del BOPI del 11/12/2014.

OTRAS PUBLICACIONES

Fernández-Pereira, C., de la Casa, J.A., Gómez-Barea, A., Arroyo, F., Leiva, C., Luna, Y., 2011. *Application of biomass gasification fly ash for brick manufacturing*. Fuel 90, 220-232.

Lista de figuras

Figura 2.1 Diagrama de flujo de los sistemas de extracción de aceite de oliva ..	7
Figura 2.2 Equipos de lavado y de pesado de aceituna	8
Figura 2.3 Molinos de piedras troncocónicas (izquierda) y cilíndricas (derecha)	9
Figura 2.4 Vista interior de un molino de martillos	9
Figura 2.5 Batidoras verticales	10
Figura 2.6 Vagonetas con capachos	11
Figura 2.7 Prensas de extracción de aceite en funcionamiento	11
Figura 2.8 Batería de pozuelos de decantación	12
Figura 2.9 Batidora horizontal, vista interior	13
Figura 2.10 Separador centrífugo de tres fases	13
Figura 2.11 Centrífugas verticales	14
Figura 2.12 Separador centrífugo de dos fases	15
Figura 2.13 Depósitos instalados en una almazara	16
Figura 2.14 Etapas de fabricación de productos cerámicos	32
Figura 2.15 Diagrama del proceso de fabricación de ladrillos cerámicos	34
Figura 2.16 Molinos de martillos	34
Figura 2.17 Amasadora (izquierda), extrusora (derecha)	35
Figura 2.18 Cortador múltiple	35
Figura 2.19 Secadero túnel	36
Figura 2.20 Vista superior de un horno túnel	37
Figura 2.21 Vista parcial del desapilado y empaquetado de ladrillos	38

Figura 2.22 Evolución del nº de publicaciones de reciclado de residuos en productos cerámicos	39
Figura 2.23 Clasificación del comportamiento de residuos en pastas cerámicas	41
Figura 2.24 Evolución temporal del sector de arcilla cocida en España	43
Figura 2.25 Distribución de la producción española de distintos tipos de productos, año 2013	45
Figura 4.1 Diagrama de la planta cerámica: (1) Extrusoras, (2) Cortador de piezas, (3) Cargador de estanterías, (4) Secadero, (5) Descargador de estanterías, (6) Almacén de parrillas, (7) Apiladora, (8)Prehorno, (9)Horno túnel, (10) Desapiladora, (11) Empaquetadora, (12)Línea de hidrofugado, (13)Almacén temporal de paquetes, (14)Sala de control	61
Figura 4.2 Diagrama simplificado de flujo de corrientes.....	63
Figura 4.3 Diagrama ASPEN del proceso	64
Figura 4.4 Sección inferior izquierda del diagrama ASPEN (sección principal) ...	66
Figura 4.5 Sección inferior derecha del diagrama ASPEN (sección principal)	67
Figura 4.6 Sección superior izquierda del diagrama ASPEN (quemadores de precalentamiento y de bóveda; bloques de transferencia HEATSPL, HTSTSPL y bloque 1000FLTH de enfriamiento de humos)	68
Figura 4.7 Sección superior derecha del diagrama ASPEN (inicio de enfriamiento de humos)	69
Figura 5.1 Diagrama de flujo de información del plan experimental	85
Figura 5.2 Difractograma de rayos X de cenizas de alperujo lavadas	90
Figura 5.3 Efectos formador de poros y plástico de los residuos	93
Figura 5.4 Variación de agua de amasado AAm y resistencia a flexión en seco RFS respecto a la composición RB sin residuos	94
Figura 5.5 Curvas de Bigot de las pastas RB y RB-OOW	95
Figura 5.6 Curvas dilatométricas de las pastas cerámicas	98
Figura 5.7 Variación en valor absoluto de la contracción lineal de cocción CLC respecto a la composición RB sin residuos	99

Figura 5.8 Imágenes de microscopio electrónico de muestras pulidas de pastas cerámicas cocidas (contraste de nº atómico y modo electrones retrodispersados) 101

Figura 5.9 Variación de absorción de agua AA y pérdida de peso en cocción PPC respecto a la composición RB sin residuos 102

Figura 5.10 Variación de densidad absoluta DAb y resistencia a flexión en cocido RFC respecto a la composición RB sin residuos 103

Figura 5.11 Resistencia a flexión y conductividad térmica de pastas cocidas a 1025°C 105

Figura 5.12 Índices $Q_{x, \text{combustible}}$ y Q_{y, CO_2} de la composición cerámica..... 107

Lista de tablas

Tabla 2.1 Balances de materia y energía en la obtención de aceite de oliva	17
Tabla 2.2 Composición típica y características de las aguas de lavado de aceituna.	18
Tabla 2.3 Composición de alpechines del sistema tradicional y del sistema de tres fases	18
Tabla 2.4 Composición media de la materia orgánica y mineral de los alpechines	19
Tabla 2.5 Composición de orujo y alperujo secos y desgrasados en los sistemas continuos.....	19
Tabla 2.6 Caracterización físico-química de dos muestras de alperujo.....	21
Tabla 2.7 Composición típica y características de las aguas de lavado de aceite	22
Tabla 2.8 Códigos LER de la Lista Europea de Residuos	49
Tabla 2.9 Estudios con residuos de código LER 01. Adaptado (Coronado, 2014)	50
Tabla 2.10 Estudios con residuos de código LER 10. Adaptado (Coronado, 2014)	51
Tabla 2.11 Estudios con residuos de código LER 19. Adaptado (Coronado, 2014)	52
Tabla 2.12 Estudios con residuos con código LER 02	52
Tabla 2.13 Estudios de valorización de cenizas de combustión de biomasa.....	53
Tabla 2.14 Ejemplos de consumo de residuos en la industria de materiales de construcción de arcilla cocida (Fuente: Autorización Ambiental Integrada, AAI)	54
Tabla 4.1 Principales datos de operación de la planta.....	70
Tabla 4.2 Composición del residuo seco de la biomasa	71
Tabla 4.3 Composición de las cenizas lavadas de alperujo	72
Tabla 4.4 Caracterización de la alimentación a la planta	72
Tabla 4.5 Caracterización del aire de entrada y de salida del secadero	74

Tabla 4.6 Datos y resultados de pérdidas de calor en el horno	75
Tabla 4.7 Corrientes de calor y balance de energía	76
Tabla 4.8 Consumo de gas en horno en varios escenarios	77
Tabla 4.9 Caracterización de la emisión del horno	78
Tabla 4.10 Caracterización del producto cocido	79
Tabla 5.1 Plan experimental y referencia de publicación de resultados.....	86
Tabla 5.2 Composición química y caracterización mineralógica de la pasta RB.....	87
Tabla 5.3 Caracterización físico-química del agua de lavado de aceite y de su residuo seco.....	88
Tabla 5.4 Caracterización físico-química de alperujo, alperujo seco y del hueso de aceituna.....	89
Tabla 5.5 Composición química de cenizas de alperujo (A) y cenizas lavadas de alperujo (WA).....	90
Tabla 5.6 Granulometría de cenizas de alperujo lavadas: molidas (WA) y micronizadas (MWA).....	91
Tabla 5.7 Contenidos de residuos, agua de amasado y valor Q_y de la composición cerámica	92
Tabla 5.8 Conductividad térmica y propiedades relacionadas de las pastas cerámicas cocidas.....	105
Tabla 5.9 Contenidos de residuos, $Q_{x, combustible}$ y Q_{y, CO_2} de la composición cerámica	106

CAPÍTULO 1

RESUMEN

El trabajo de investigación que se presenta en esta Memoria titulado “Simulación y valorización de residuos de la industria oleícola en la producción cerámica” forma parte de la línea de investigación aplicada que desarrolla el Departamento de Ingeniería Química, Ambiental y de los Materiales de la Universidad de Jaén sobre Evaluación y Aprovechamiento de Recursos Biomásicos.

La producción de aceite de oliva es una de las más importantes agroindustrias de los países de la cuenca mediterránea siendo España el primer productor mundial de aceite de oliva. A diferencia de otros países productores, en España la obtención de aceite de oliva se realiza mayoritariamente siguiendo el sistema de extracción de dos fases.

En este sistema los principales residuos que se generan son un efluente líquido constituido en su mayoría por el agua del lavado de aceite y un residuo semisólido, conocido como alperujo. Adicionalmente, se producen cenizas de alperujo en las propias almazaras, en las plantas de extracción de aceite de orujo o en determinadas plantas de cogeneración por la combustión de alperujo.

La producción media anual española de aceite de oliva ronda 1,2 millones de toneladas. El balance de materia aplicado a la obtención de aceite de oliva proporciona unos valores medios de 0,2 t aceite, 0,8 t alperujo y 0,10-0,15 t de aguas de lavado por tonelada de aceituna. Además la combustión de alperujo produce cantidades relativamente grandes de cenizas, 0,04-0,12 t/t alperujo seco. Todos estos datos suponen una elevada producción de residuos con gran potencial contaminante que hay que valorizar adecuadamente para mejorar la competitividad y rentabilidad del sector oleícola. Para estos residuos existen sistemas de valorización/eliminación, si bien no se han resuelto todos los problemas de gestión asociados.

La industria cerámica de arcilla cocida es un sector que consume un elevado volumen de materias primas. Tradicionalmente se han usado también materias primas no arcillosas en el proceso cerámico por las ventajas que aportan al proceso y/o al producto, sin necesidad de hacer cambios importantes en el proceso productivo.

El trabajo de investigación se ha planificado mediante la realización de una serie de etapas para estudiar la viabilidad de valorización de residuos en la industria cerámica.

En primer lugar, se ha realizado la caracterización de la pasta cerámica base empleada, RB, representativa de una mezcla de arcillas de cocción roja usada para la fabricación de piezas de arcilla cocida de alta densidad según UNE-EN 771-1. Seguidamente se ha realizado la caracterización de cada residuo como materia prima cerámica y se ha determinado la necesidad o no de realizar pretratamiento. El orden de ensayo de menor a mayor complejidad en el estudio de los residuos ha sido agua de lavado de aceite, alperujo y cenizas de alperujo.

Tras la caracterización de los residuos, para evaluar su potencial como agentes formadores de poros/promotores de la sinterización, no plásticos/plásticos y/o materias combustibles, se han planteado una serie de composiciones con adición de de residuos. Las series de composiciones son: (1) sustitución del agua de amasado por agua de lavado de aceite, (2) adición de alperujo en un 3%, 6% y 12% (en este último contenido, tras molienda en molino coloidal horizontal) y (3) adición de cenizas lavadas en un 5% (sin micronizar y micronizadas) y 10% (sin micronizar). A la vista de los resultados se observa que el agua de lavado de aceite se puede usar tal cual, el alperujo puede requerir una molienda y las cenizas de alperujo precisan un lavado para eliminar la fracción soluble.

Las composiciones ensayadas se han moldeado en extrusora de laboratorio y cocido en horno eléctrico de laboratorio a 1000, 1025 y 1050°C en todos los casos y adicionalmente en horno túnel a 1020°C para las composiciones con agua de lavado de aceite y alperujo. Para conocer la viabilidad de uso y las adiciones óptimas de los

residuos en función del producto acabado se han determinado una serie de propiedades físicas, químicas y tecnológicas en las piezas obtenidas.

El uso de agua de lavado de aceite en el amasado permite obtener un producto de propiedades tecnológicas similares o superiores al obtenido mediante amasado con agua. Así, con agua de lavado, la resistencia mecánica de la pieza seca se incrementa un 33% y la conductividad térmica de la pieza cocida disminuye un 11%.

El agua de lavado de aceite es un agente plástico y formador de poros. Debido al bajo residuo seco del agua de lavado, el efecto sobre la densidad absoluta de la pieza cocida es reducido. La adición óptima es la máxima alcanzable determinada por la consistencia de extrusión.

El alperujo es igualmente un agente plástico y formador de poros. Estos efectos por unidad de materia seca añadida son menores que los del agua de lavado de aceite. Las piezas cocidas formuladas con el 3% de alperujo son similares en densidad a las fabricadas con agua de lavado de aceite y son adecuadas para piezas de arcilla cocida de alta densidad. Aquellas piezas formuladas con más del 3% de alperujo son menos densas y se recomienda su uso para productos de baja densidad.

La resistencia mecánica en cocido obtenida, 14 N/mm^2 aproximadamente, en las composiciones con 6% y 12% de alperujo es suficientemente alta para piezas de baja densidad, si bien es menor que el valor de 19 N/mm^2 de la pasta RB. La molienda en molino coloidal del alperujo para su uso al 12% produce una granulometría adecuada.

Las cenizas de alperujo requieren un pretratamiento para su uso como materia prima cerámica. El pretratamiento aplicado consiste en un lavado con agua en dos etapas. Como resultado del lavado se obtienen lixiviados alcalinos ricos en potasio y cenizas lavadas. Los lixiviados son una materia prima potencial para fabricación de fertilizantes. Las cenizas de alperujo lavadas en cerámica son un agente formador de poros. Además, como agente plástico, las cenizas aumentan el agua de amasado pero disminuyen la resistencia mecánica en seco.

El efecto que limita el porcentaje de adición de las cenizas de alperujo sin micronizar en no más del 10% a la pasta es la disminución de la resistencia mecánica en seco y sobre todo en cocido a 4 y 10 N/mm^2 , respectivamente. Las características de las piezas obtenidas hacen que estas sean aptas para piezas de arcilla cocida de baja densidad. La micronización de la ceniza no mejora las características de las piezas obtenidas por lo que no se recomienda incluir este proceso en el pretratamiento.

Después de completar el trabajo experimental en el laboratorio, la etapa final en este trabajo de investigación ha consistido en la simulación con Aspen Plus de la planta que fabrica piezas con la pasta RB, excluyendo la instalación de molienda de la planta.

El objetivo de la simulación es estudiar el efecto de los residuos en el proceso de fabricación. Para ello se han contemplado siete escenarios respecto a la alimentación a la planta: (1) RB (escenario base con la pasta cerámica RB), (2) OOW (pasta RB con agua de lavado de aceite), (3) OP3 y (4) OP6 (pasta RB con 3% y 6% de alperujo,

respectivamente), (5) WA (pasta RB con 10% de cenizas de alperujo lavadas), (6) MW (pasta cerámica RB y 23 % de agua de amasado) y (7) escenario 18CA (pasta cerámica con 18% de calcita en lugar del 9% y 21% cuarzo en lugar del usual 30%). El agua de amasado en todos los escenarios es el 21% excepto en el escenario (6) MW, que es el 23%. La temperatura de operación del horno es 1020°C.

Los resultados de la simulación para la operación del secadero indican que ésta no se modifica siempre que se alimente la misma agua de amasado. Cuando se incrementa el agua de amasado bien por mayor humedad de moldeo (escenario MW) o por mayor caudal másico de pasta (escenario 18CA) se eleva el caudal de aire de secado y la demanda de calor en el secadero. Las pérdidas de calor en el secadero son un 9% aproximadamente. La operación del prehorno es similar en todos los escenarios.

En la operación del horno, las mayores pérdidas de calor se producen por radiación. La adición de biomasa a la pasta produce una reducción del consumo de gas en la zona de precalentamiento del horno desde el 14% (2,9% del total) para el escenario OOW (pasta con agua de lavado) hasta el 84% (18% del total) para el escenario OP6 (pasta con 6% de alperujo).

Por otra parte, a mayor contenido de biomasa en la pasta mayor índice de emisión de CO₂: 0,171, 0,174, 0,182, 0,193 t CO₂/ t producto cocido para los escenarios RB, OOW, OP3 y OP6, respectivamente. Sin embargo, el índice de emisión neto es menor debido al CO₂ de origen biomásico, con 0,007, 0,022 y 0,044 t CO₂/ t producto cocido, lo que supone hasta un 13% de reducción para el escenario OP6, respecto al escenario RB.

Un aumento del contenido de carbonato del 9% (escenario RB) al 18% (escenario 18CA) tiene un mayor efecto en el índice de emisión de CO₂ (0,220 t CO₂/t producto cocido) que la introducción del 6% de alperujo (0,193 t CO₂/ t producto cocido). Además, en el escenario 18CA se incrementa el consumo de gas un 2,1% respecto al escenario RB.

En los escenarios RB, OOW, OP3, OP6 y MW el contenido de los componentes mayoritarios en las piezas cocidas es similar. Las fases que aparecen en orden descendente son: cuarzo (30%), anortita (27%), sanidina (24%), mullita (12%) y hematita (6,5%). Adicionalmente aparecen en las piezas cocidas de los escenarios OOW y OP3/OP6 cenizas de aguas de lavado y cenizas de alperujo, respectivamente.

El escenario WA (pasta con 10% de cenizas lavadas) proporciona un consumo de gas similar al escenario RB. En la composición de las piezas cocidas del escenario WA aparecen diópsido y fosfato cálcico como nuevas fases cristalinas además de las fases cuarzo, anortita, sanidina, mullita y hematita.

La adición de residuos de la industria oleícola modifica ciertas características de los productos obtenidos y variables de operación de la planta. Los nuevos valores de las variables de operación están dentro de los rangos de trabajo. El ahorro energético y de materias primas minerales, la reducción de emisiones de CO₂, la eliminación de materiales contaminantes y la obtención de productos que satisfacen los requisitos de calidad fomentan la valorización de estos residuos en productos cerámicos.

INTRODUCCIÓN

2.1. Aceite e industria oleícola

El aceite de oliva se obtiene de la fruta del olivo, la aceituna, donde representa por término medio el 15-25% en peso del fruto. Existen diversas denominaciones para los distintos aceites de oliva según sus características (IOOC -International Olive Oil Council-, 2013). El aceite de oliva es el aceite procedente únicamente del fruto del olivo (*Olea europea* L.), con exclusión de los aceites obtenidos por disolventes o por procedimientos de reesterificación y de toda mezcla con aceites de otra naturaleza. Se comercializará según las denominaciones y definiciones siguientes:

- *Aceites de oliva vírgenes*: son los obtenidos del fruto del olivo únicamente por procedimientos mecánicos o por otros medios físicos en condiciones térmicas que no produzcan la alteración del aceite, que no hayan tenido más tratamiento que el lavado, la decantación, la centrifugación y el filtrado.

Los aceites de oliva vírgenes aptos para el consumo en la forma en que se obtienen incluyen:

- *Aceite de oliva virgen extra*: aceite de oliva virgen cuya acidez libre expresada en ácido oleico es como máximo de 0,8 gramos por 100 gramos y cuyas demás características corresponden a las fijadas para esta categoría.
- *Aceite de oliva virgen*: aceite de oliva virgen cuya acidez libre expresada en ácido oleico es como máximo de 2 gramos por 100 gramos y cuyas demás características corresponden a las fijadas para esta categoría.
- *Aceite de oliva virgen corriente*: aceite de oliva virgen cuya acidez libre expresada en ácido oleico es como máximo de 3,3 gramos por 100 gramos y cuyas demás características corresponden a las fijadas para esta categoría.

El aceite de oliva virgen no apto para el consumo en la forma en que se obtiene es denominado:

- *Aceite de oliva virgen lampante*: es aquel aceite de oliva virgen cuya acidez libre expresada en ácido oleico es superior a 3,3 gramos por 100 gramos y/o cuyas características organolépticas y demás características corresponden a las fijadas para esta categoría.
- *Aceite de oliva refinado*: aceite de oliva obtenido de los aceites de oliva vírgenes mediante técnicas de refinado que no provoquen ninguna modificación de la estructura glicéridica inicial. Su acidez libre expresada en ácido oleico es como máximo de 0,3 gramos por 100 gramos y sus demás características corresponden a las fijadas para esta categoría.
- *Aceite de oliva*: aceite constituido por la mezcla de aceite de oliva refinado y de aceites de oliva vírgenes aptos para el consumo en la forma en que se obtienen. Su acidez libre expresada en ácido oleico es como máximo de 1 gramo por 100 gramos y sus demás características corresponden a las fijadas para esta categoría.
- *Aceite de orujo de oliva*: es el aceite obtenido por tratamiento con disolventes u otros procedimientos físicos de los orujos de oliva, con exclusión de los aceites obtenidos por procedimientos de reesterificación y de toda mezcla con aceites de otra naturaleza. Se comercializará según las denominaciones y definiciones siguientes:
 - *Aceite de orujo de oliva crudo*: aceite de orujo de oliva cuyas características corresponden a las fijadas para esta categoría. Se destina al refinado con vistas al consumo humano o a usos técnicos.
 - *Aceite de orujo de oliva refinado*: aceite obtenido a partir del aceite de orujo de oliva crudo por técnicas de refinado que no provoquen ninguna modificación de la estructura glicéridica inicial. Su acidez libre expresada en ácido oleico es como máximo de 0,3 gramos por 100 gramos y sus demás características corresponden a las fijadas para esta categoría.

- *Aceite de orujo de oliva*: aceite constituido por la mezcla de aceite de orujo de oliva refinado y de aceite de oliva virgen apto para el consumo en la forma en que se obtiene. Su acidez libre expresada en ácido oleico es como máximo de 1 gramo por 100 gramos y sus demás características corresponden a las fijadas para esta categoría. Esta mezcla no podrá en ningún caso denominarse "aceite de oliva".

2.1.1. Sistemas de extracción

La instalación industrial donde se obtiene el aceite recibe el nombre de almazara, del árabe Al-ma'sara, que significa "lugar de exprimir". Los procedimientos de obtención de aceite de oliva han evolucionado a lo largo de la historia. Actualmente coexisten básicamente tres métodos de obtención de aceite de oliva: método tradicional, sistema de tres fases y sistema de dos fases. El método tradicional se sigue empleando en un reducido número de almazaras. En España, el sistema de dos fases es el más extendido.

En la Figura 2.1 se comparan los sistemas de obtención de aceite de oliva. Las operaciones iniciales son comunes hasta la operación de separación de fases. En estas operaciones iniciales (molienda y batido) las diferencias se encuentran en el tipo de equipos empleados.

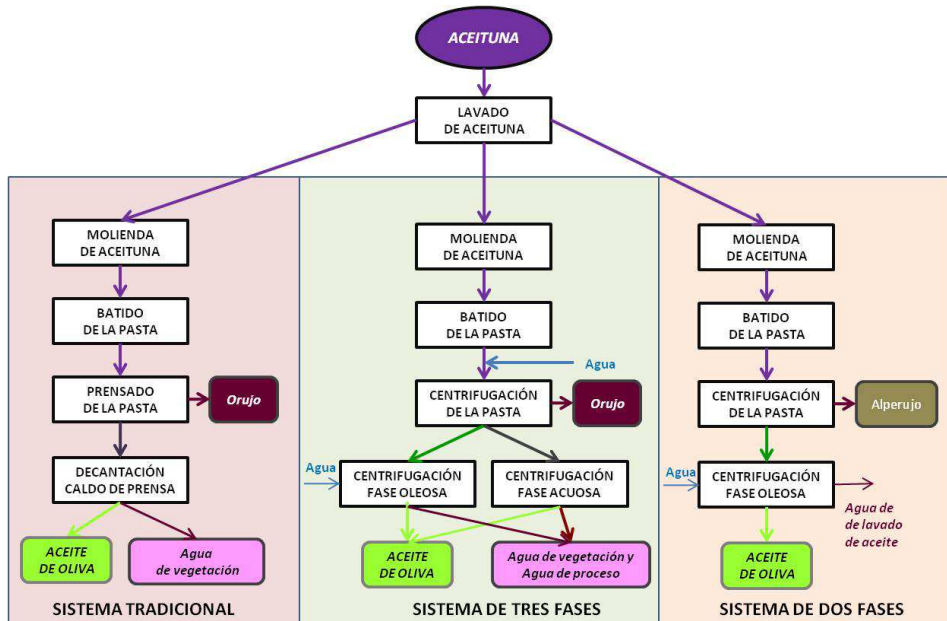


Figura 2.1 Diagrama de flujo de los sistemas de extracción de aceite de oliva

Las características distintivas de cada sistema son:

- *Sistema tradicional*: se emplean prensas para la separación de las fases líquidas (aceite de oliva y agua de vegetación) de la fase sólida (orujo) y posterior empleo de decantación y/o centrifugación para separar la fase oleosa de la acuosa.
- *Sistema de tres fases*: empleo de un separador de tres fases y adición de agua antes de la centrifugación de la pasta.
- *Sistema de dos fases*: uso de un separador de dos fases.

En todos los sistemas, inicialmente la aceituna se limpia con aire y se lava con agua en máquinas automáticas, para eliminar la suciedad formada por hojas, tierra, piedras, etc. que pueda acompañar al fruto, Figura 2.2 (Garrido et al., 2006). Posteriormente se pesan las aceitunas.

Fuente:(Garrido et al., 2006)



Figura 2.2 Equipos de lavado y de pesado de aceituna

Tras el lavado, la molienda tiene por objeto la rotura de los tejidos vegetales que forman la pulpa de la aceituna para liberar las diminutas gotas de aceite que se encuentran en la vacuola central de las células. Las diminutas gotas se agregarán más tarde unas con otras para formar gotas más grandes que a su vez formarán una fase continua. Los equipos empleados en las siguientes operaciones difieren según el sistema.

2.1.1.1. Sistema tradicional

Los molinos empleados pueden ser de diferente tipo. Los más antiguos son de tipo de rulo, ya sean cónicos o cilíndricos, Figura 2.3, y en ellos la molienda la realiza la presión

y el cizallamiento ejercidos por los rulos, que están fabricados con piedra granítica o basáltica.

En España predominan los molinos de piedras troncocónicas. Estos molinos giran a unas 12-15 rpm. En cambio, en Italia se usan más los molinos de piedras cilíndricas.

Fuente: (Garrido et al., 2006)

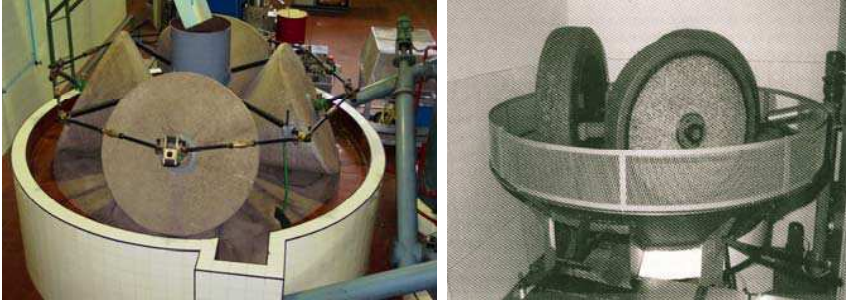


Figura 2.3 Molinos de piedras troncocónicas (izquierda) y cilíndricas (derecha)

Los molinos más modernos, de construcción metálica, conocidos como trituradores pueden utilizarse en el sistema tradicional y ser de varios tipos, pero los más extendidos son: de cilindros estriados, de discos dentados y de martillos (Figura 2.4). En España predominan los molinos de martillos mientras que en Italia además de estos se usan los molinos de discos dentados.

Fuente: (Garrido et al., 2006)

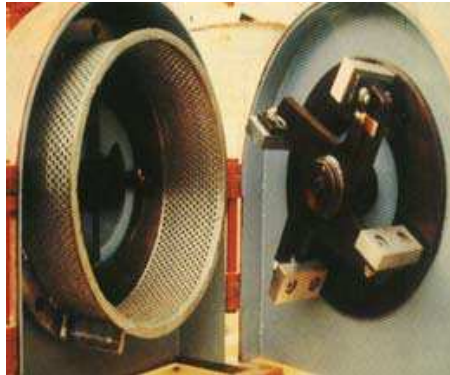


Figura 2.4 Vista interior de un molino de martillos

Los molinos de discos dentados giran a menos velocidad que los molinos trituradores y según sus fabricantes tienen menor tendencia a producir emulsiones con una mejora del rendimiento de extracción. Sin embargo, mecánicamente son menos robustos con frecuentes roturas de dientes y cambio de los mismos por desgaste.

Los molinos de martillos constan de una tolva con un tornillo sinfín que alimenta la cámara de molienda. En ella hay alojada una criba cilíndrica de chapa perforada intercambiable en cuyo interior gira una cruceta con tres o cuatro brazos en cuyos extremos se fijan atornillados los martillos. La criba puede ser fija o bien móvil en cuyo caso se facilita la descarga de la pasta molida. El material de los elementos empleados en la molienda suele ser acero al carbono.

El batido, operación que sigue a la molienda, tiene por objeto la remoción de la pasta de aceituna para conseguir la rotura de los tejidos y la aglomeración de las gotas de aceite. Para ello deben emplearse recipientes adecuados dotados de un mecanismo de agitación que sufra el mínimo desgaste y que tenga que vencer el máximo par de torsión.

En el sistema tradicional las batidoras empleadas suele ser de dos tipos según su construcción: verticales (Figura 2.5) y horizontales. Ambas constan de un recipiente cilíndrico. Mientras las batidoras verticales suelen llevar tres ejes provistos de paletas, uno central y principal y dos exteriores, las batidoras horizontales llevan un solo eje. El eje de las batidoras es accionado por un motor mediante un motorreductor o con un juego de engranajes. Las paredes de la batidora forman una cámara con tabiques por la que se hace circular agua caliente para calentar la pasta de forma homogénea. Un transportador de tornillo alimenta la batidora por su parte alta. La descarga puede ser manual, semiautomática o automática.

Fuente: (Garrido et al., 2006)



Figura 2.5 Batidoras verticales

Cuando se usan molinos de rulos y prensas, la duración del batido se limita a 10-20 minutos pues con estos equipos no hay tendencia a la formación de emulsiones.

En algunas ocasiones por diversas razones (variedad y estado de madurez de la aceituna, presencia de pectinas, heladas y condiciones de cultivo, algunas plagas, etc.) en el batido se obtienen pastas en las que es difícil extraer el aceite. En estos casos se emplean algún coadyuvante tecnológico como el microtalco natural que permite aumentar el rendimiento industrial de extracción de aceite. Esta adición a la pasta no modifica los índices analíticos ni las características organolépticas del aceite.

El prensado es la operación en la que los componentes líquidos (aceite y alpechín) de la pasta de aceituna, se separan juntos como caldo de prensa de la fase sólida (orujo). Para ello, la pasta molida y batida, se distribuye sobre capachos que van apilados e introducidos sobre un eje central soportado en una vagoneta, Figura 2.6. La pila de capachos con pasta de aceituna lista para ser prensada se conoce como cargo.

Fuente: (Garrido et al., 2006)



Figura 2.6 Vagonetas con capachos

La formación del cargo y la operación inversa, el descapchado (separación de la torta de orujo) puede hacerse desde forma completamente manual hasta de forma automática, lo cual requiere máquinas más complejas aunque menos mano de obra.

Los capachos tienen forma de disco perforado con superficie muy rugosa y con mucha superficie filtrante. Antiguamente eran de esparto y actualmente de fibras sintéticas, de fibra de coco o de ambas. Debido a las presiones a las que son sometidos sufren cierto desgaste. Para la obtención de aceite de calidad deben lavarse periódicamente para evitar la fermentación de restos de orujo que retienen entre sucesivos prensados.

Las prensas hidráulicas antiguas tienen una estructura aérea formada por dos puentes de fundición con cuatro columnas de acero torneado y una estructura enterrada que aloja un cilindro y el respectivo pistón hidráulico, Figura 2.7.

Fuente: (Garrido et al., 2006)



Figura 2.7 Prensas de extracción de aceite en funcionamiento

Las prensas modernas tienen estructura de acero laminado y soldado. La vagoneta que transporta el cargo sirve a su vez de recipiente donde se recoge el caldo de prensa. Finalizado el prensado, el caldo se conduce hasta los pozuelos de recepción previo paso por tamices vibratorios para separar algunos sólidos finos que contiene.

El prensado se suele realizar a una presión de 120-200 kg/cm² y la extracción del caldo de prensa dura unas 1,0-1,5 h. La separación final del caldo de prensa en aceite y alpechín se realizaba antiguamente en una batería de pozuelos de decantación, Figura 2.8.

Fuente: (Garrido et al., 2006)



Figura 2.8 Batería de pozuelos de decantación

Modernamente se emplean separadoras centrífugas. Una combinación de éstas con tres pozuelos de decantación es la que rinde los mejores resultados de separación y de calidad del aceite. Un pozuelo recibe el caldo de prensa y del mismo se obtienen dos corrientes: un aceite con restos de agua y un alpechín con aceite. Estas corrientes alimentan sendas centrífugas de lavado de aceite y agotamiento de alpechín convenientemente reguladas. Por una parte, las centrífugas producen como corrientes finales aceite limpio y alpechín agotado y por otra agua oleosa y alpechín que retornan a los pozuelos de aceite y alpechín, respectivamente.

Con el uso de las centrífugas verticales se evita una mayor aireación del aceite y un contacto prolongado del mismo con el alpechín, lo que se traduce en una mayor calidad del aceite.

2.1.1.2. Sistema continuo de tres fases

En la Figura 2.1 aparecen las operaciones de este sistema. Como en el de dos fases, en este sistema los diferentes equipos también se combinan modularmente para alcanzar la capacidad prevista de la instalación sin que haya ninguna operación limitante.

La molienda se realiza habitualmente en molino de martillos en los que es posible

ajustar el tamaño de los fragmentos de aceituna que forman la pasta.

El empleo del molino de martillos puede originar la formación de emulsiones, por ello, la operación de batido, Figura 2.9, dura como mínimo una hora, más tiempo que en el sistema tradicional.

Fuente: (Garrido et al., 2006)



Figura 2.9 Batidora horizontal, vista interior

La característica fundamental del sistema de tres fases es el empleo de un separador centrífugo o decantador de tres fases, Figura 2.10.

Fuente: Flottweg

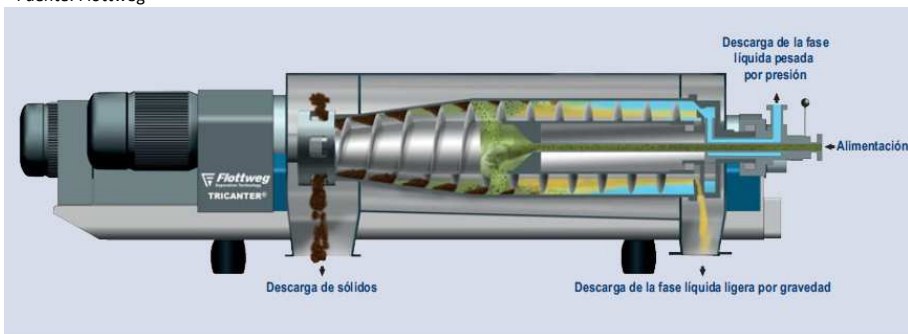


Figura 2.10 Separador centrífugo de tres fases

El separador centrífugo consta de un rotor cilíndrico-cónico exterior y un tornillo sin fin interior con el eje hueco, que giran coaxialmente. La diferencia de velocidad de giro entre ambos provoca la adhesión de los sólidos a la pared interior del rotor y el arrastre hacia un extremo por el tornillo sin fin. Las fases oleosa y acuosa forman anillos concéntricos según densidad (interior la más ligera y exterior la más pesada) y salen del decantador por diferentes salidas.

Para un adecuado funcionamiento del decantador es necesario añadir agua tras el batido, como se indica en la Figura 2.1. La cantidad de agua necesaria varía según la pasta. La relación óptima pasta/agua se determina empíricamente y oscila entre 1:0,7 a 1:1,2.

En función del tamaño del separador, la capacidad de procesamiento de pasta de aceituna oscila entre 0,5-17,0 t/h.

Las corrientes líquidas que salen del separador de tres fases pueden contener partículas de pulpa y hueso por lo que se procede a su filtrado normalmente con tamices vibratorios. La siguiente operación en este sistema continuo es el lavado de la fase oleosa para eliminar las impurezas y restos de agua y la recuperación del aceite de la fase acuosa. Ambas operaciones, por cuestiones de rapidez y rendimiento se realizan desde los años 70 del pasado siglo en centrifugas verticales de platos, Figura 2.11. Mediante un adecuado ajuste, el mismo tipo de centrifuga puede procesar las dos corrientes por separado. En el lavado de la fase oleosa se añade una pequeña cantidad de agua.

Fuente: (Garrido et al., 2006)



Figura 2.11 Centrifugas verticales

El sistema de tres fases presenta una serie de pros y contras en relación al sistema tradicional que le precedía en distintos aspectos como calidad y cantidad del aceite obtenido, coste de la instalación y de operación, generación de residuos, etc. Seguidamente se citan los pros y contras del sistema de tres fases:

- Obtención de aceite de mejor calidad que en el sistema tradicional.
- Menor mano de obra.
- Instalación de menores dimensiones.
- Proceso semicontinuo y automatizado.
- **Contras:**
 - Elevado volumen de agua consumido.
 - Elevado volumen de agua residual generado, en torno a 1,2-1,3 l/kg aceituna.

2.1.1.3. Sistema continuo de dos fases

El sistema de tres fases presenta ventajas frente al tradicional. Sin embargo, un inconveniente importante es la necesidad de adición de agua caliente a la pasta y el volumen elevado de vertidos generado. Por ello, a principios de 1992 fabricantes de maquinaria introdujeron en el mercado equipos capaces de separar el aceite de la pasta sin necesidad de adicionar agua. Se obtienen dos corrientes o fases, el aceite y una pasta, llamada alperujo, que contiene la pulpa y el agua de vegetación, Figura 2.1.

En este sistema, las operaciones y equipos anteriores a la centrifugación de la pasta son similares al sistema de tres fases, Figura 2.12, excepto la adición de agua mencionada. El separador centrífugo de dos fases se asemeja globalmente al de tres fases aunque el primero opera a mayores valores de aceleración centrífuga, g , en torno a 3000-3600 g frente a 2000-2600 g del separador de tres fases. Estos valores dependen del diámetro del rotor y de su velocidad de giro.

Fuente: Flottweg

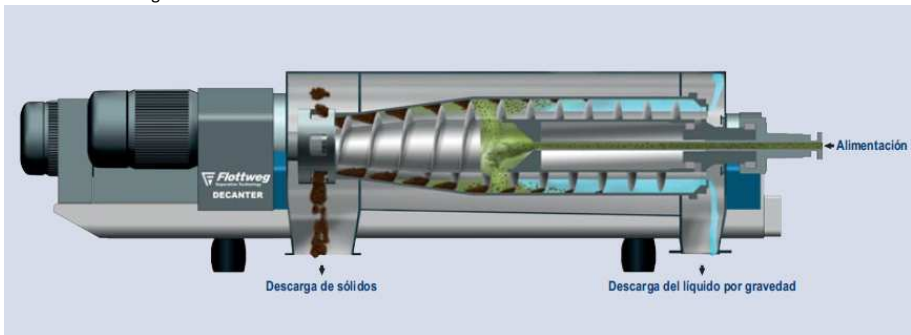


Figura 2.12 Separador centrífugo de dos fases

La fase líquida oleosa que sale del separador centrífugo contiene algunos sólidos que se separan con un tamiz vibratorio y una pequeña fracción acuosa que se elimina mediante una pequeña adición de agua en una centrifuga vertical de platos. El agua de lavado del aceite es el único vertido de este proceso, aparte del agua de lavado de aceitunas, común a todos los sistemas.

Frente al sistema de tres fases, el sistema de dos fases tiene las siguientes ventajas e inconvenientes:

- Ventajas
 - Mayor rendimiento de extracción por formación de menos emulsiones.
 - Mayor calidad del aceite por contener más polifenoles y o-difenoles que le dan mayor estabilidad al aceite.
 - Escasa producción de vertidos.
- Inconvenientes:
 - Producción de un residuo, el alperujo, de más difícil gestión que los orujos producidos por el sistema de tres fases.

2.1.2. Almacenamiento de aceite de oliva

El aceite limpio obtenido por cualquier sistema se almacena en la propia almazara, Figura 2.13, y/o depósitos reguladores, previo a su envasado. En caso de obtenerse un aceite no apto para el consumo directo, como el lampante, son necesarias operaciones adicionales de refinación y de mezcla. Los materiales y el tamaño de Los recipientes para el almacenamiento han evolucionado a lo largo del tiempo. Desde vasijas de barro, depósitos enterrados recubiertos de azulejos refractarios a modernos depósitos de acero inoxidable, con capacidad de hasta 50 t.

Fuente: Herpasur, S.A.



Figura 2.13 Depósitos instalados en una almazara

Para una buena conservación del aceite durante el almacenamiento, los recipientes deber reunir una serie de características ideales como una temperatura casi constante de 15-20°C, protección de la luz, aire y olores además de prevención de la contaminación o ataque por el material del recipiente de almacenamiento.

2.1.3. Caracterización de residuos de la industria oleícola

Como se ha indicado anteriormente, los tres sistemas de elaboración de aceite de oliva producen diferentes residuos en distinta cantidad. Para una adecuada gestión y valorización es necesaria su caracterización. La distinción entre subproductos y residuos se establece en base a la existencia de alguna característica o atributo en un material que permita su valorización. Estas características pueden ser su poder calorífico o el uso como materia prima para fabricación o extracción de otros productos.

En la Tabla 2.1 se presenta a modo de resumen los balances de materia y energía medios de los tres procesos de obtención de aceite(CAR/PL -Centro de Actividades Regionales para la Producción Limpia-, 2000).

En cuanto a los consumos energéticos, el sistema tradicional es el que requiere menos

energía, si bien es el que precisa más mano de obra. De los sistemas continuos, el sistema de dos fases consume menos energía, básicamente por el menor volumen de pasta a procesar.

Los sistemas tradicional y de tres fases comparten el mismo tipo de residuos. Sin embargo para el sistema de tres fases son menores la proporción de aceite en el orujo y el contenido de materia orgánica en los alpechines. Además, el orujo de tres fases contiene mayor humedad. Ello se debe, por una parte, al mayor rendimiento extractivo de aceite del decantador centrífugo frente a las prensas y a la adición de agua previa a la centrifugación.

Tabla 2.1 Balances de materia y energía en la obtención de aceite de oliva

		SISTEMA	Tradicional	3 Fases	2 Fases	unidad
ENTRADAS	Materia	Aceituna	1000	1000	1000	kg
		Agua lavado aceituna	100-120	100-120	100-120	l
		Agua añadida	-	700-1000	-	l
	Energía	40-60	90-117	< 90-117	kWh	
SALIDAS	Materia	Aceite	200	200	200	kg
		Alpechines (% agua, % aceite)	400-600 (88%, n.d.)	1000-1200 (94%, 1%)	-	l
		Orujo (% agua, % aceite)	400-600 (26%, 7%)	500-600 (40%, 4%)	-	kg
		Alperujo (% agua, % aceite)	-	-	800 (60%, 3%)	kg
		Agua lavado aceite (% agua, % aceite)	-	-	100-150 (n.d.)	l

En cambio, el sistema de dos fases presenta en la fase sólida (alperujo) el mayor contenido de humedad y el menor contenido de aceite. Dadas sus características parecidas, la gestión y el aprovechamiento son similares.

La gestión y el tratamiento de los cuatro tipos principales de residuos (alpechines, orujos secos –del sistema tradicional y de tres fases–, alperujo y aguas de lavado de aceite) en la obtención de aceite de oliva se realizan de forma integral.

2.1.3.1. Agua de lavado de aceituna

Esta agua es común a todos los sistemas de extracción de aceite de oliva y procede de las lavadoras de aceituna. El agua de lavado de aceituna contiene partículas de polvo y materias grasas procedentes de los frutos dañados durante la recolección y transporte a la almazara. El contenido orgánico es normalmente bajo y su tratamiento es sencillo mediante filtrado y/o sedimentación.

Una composición de referencia para este vertido aparece en la Tabla 2.2 (Martínez-Nieto et al., 2005).

Tabla 2.2 Composición típica y características de las aguas de lavado de aceituna

Parámetro	Valor	
pH	5,6-6,7	
DQO	220-4860	mg/l
DBO ₅	120-1820	mg/l
Cenizas	0,08-0,53	%
Materia orgánica	0,10-0,34	%
Sólidos totales	0,18-0,87	%
Sólidos en suspensión	0,005-0,006	%

2.1.3.2. Alpechines

La composición de los alpechines generados en el sistema tradicional y de tres fases es muy variable. La composición depende de múltiples factores como tipo de aceituna, grado de maduración y proceso de obtención de aceite.

En la Tabla 2.3 se compara la composición de los alpechines de los sistemas tradicional y del sistema de tres fases (CAR/PL -Centro de Actividades Regionales para la Producción Limpia-, 2000).

Tabla 2.3 Composición de alpechines del sistema tradicional y del sistema de tres fases

Parámetro	Sistema tradicional	Sistema de 3 fases	
pH	4,5-5,0	4,7-5,2	
DQO	120-130	45-60	g/l
DBO ₅	90-100	35-41	g/l
Sales minerales	15	5	g/l
Sustancias volátiles	105	55	g/l
Sólidos totales	120	60	g/l
Sólidos en suspensión	1	9	g/l
Grasa	0,5-1,0	3-10	g/l

Respecto a la fracción orgánica de los alpechines, los componentes más abundantes son los azúcares totales, las sustancias nitrogenadas y los ácidos orgánicos, Tabla 2.4 (CAR/PL -Centro de Actividades Regionales para la Producción Limpia-, 2000; Fernández-Santos et al., 1997).

Tabla 2.4 Composición media de la materia orgánica y mineral de los alpechines

Parámetro		Sistema tradicional	Sistema de 3 fases	
Materia orgánica	Azúcares totales	20-80	5-26	g/l
	Sustancias nitrogenadas	5-20	1,7-4	g/l
	Ácidos orgánicos	5-10	2-4	g/l
	Polialcoholes	1-5	3-5	g/l
	Pectinas, mucílagos	1,0-1,5	2-5	g/l
	Polifenoles	1,0-2,4	2,3-3	g/l
	Grasas	0,3-1,0	5-23	g/l
Materia mineral	Fósforo	500	1200	mg/l
	Potasio	3000	1200	mg/l
	Calcio	350	120	mg/l
	Magnesio	200	48	mg/l
	Sodio	450	245	mg/l
	Hierro	35	16	mg/l

2.1.3.3. Orujo

La materia sólida de la aceituna una vez extraído el aceite, por el sistema tradicional o por el sistema de tres fases, forma la mayor parte del orujo, junto con alguna cantidad de agua de vegetación y de aceite residual. En la Tabla 2.1 aparecen los contenidos de humedad y de aceite de los orujos obtenidos por los sistemas anteriores. Al ser parecidos ambos parámetros, la gestión y el aprovechamiento también es similar.

La composición del orujo seco y desgrasado obtenido por el sistema de tres fases, junto con el obtenido por el sistema de dos fases, a efectos comparativos, se muestra en la Tabla 2.5 (Alba, 1997).

Tabla 2.5 Composición de orujo y alperujo secos y desgrasados en los sistemas continuos.

Parámetro	Orujo	Alperujo	
Azúcares solubles	2,2	3,1	g/kg
Glucosa	10,9	68,0	mg/kg
Sacarosa	18,7	20,8	mg/kg
Manitol	425,0	288,6	mg/kg
Nitrógeno proteico	13,4	16,3	g/kg
Nitrógeno no proteico	<0,2	<0,2	g/kg
Polifenoles	0,6	0,8	g/kg
Fibra total	186,4	207,2	g/kg
Cenizas	10,3	9,5	g/kg

El orujo se caracteriza por presentar un menor contenido de azúcares solubles, nitrógeno proteico, polifenoles y fibra total respecto al alperujo. Los compuestos solubles están contenidos en gran parte en el alpechín.

2.1.3.4. Alperujo

Debido a las diferencias citadas de composición química y de mayor contenido de humedad, las características del alperujo hacen que su manejo sea diferente al del orujo (Civantos 1999).

En las almazaras, el transporte interno del alperujo se hace con bombas de pistón, de rotor helicoidal, transportadores helicoidales, etc. y el almacenamiento en tolvas con descarga provista de válvula de mariposa, a prueba de goteo.

En las extractoras, cuando el alperujo se somete a extracción de aceite, se requiere mayor espacio para la recepción y almacenamiento. Igualmente el proceso de secado, previo a la extracción, se ve afectado. Se recomienda la instalación de dos secaderos en serie para salvar las dificultades de un secado difícil consecuencia de la caramelización del alperujo por la presencia de azúcares, ácidos orgánicos y elevada humedad. Posteriormente, en la extracción se hace necesaria la adición de hueso de aceituna para mejorar la circulación de fluidos (disolvente, miscela y vapor).

Un factor que afecta a las características de alperujo es que haya sido sometido a la operación de repaso. Esta consiste en una segunda extracción del aceite en un separador centrífugo de dos o de tres fases, de forma inmediata a la primera extracción o transcurridos varios días. El repaso se ve favorecido por altos precios del aceite o cuando el precio abonado por el alperujo para la extracción de aceite de orujo no compensa su transporte a las orujeras. La cantidad y calidad del aceite obtenido en el repaso depende del tipo de separador empleado y del tiempo transcurrido desde la primera extracción. A mayor tiempo de almacenamiento del alperujo, hasta un límite, normalmente se obtiene más aceite pero de peor calidad.

Una revisión de la caracterización físico-química del alperujo ha sido realizada por (Roig et al., 2006). A título de ejemplo, en la Tabla 2.6 aparecen datos relativos a caracterización física, contenido de metales alcalinos y alcalinotérreos, metales pesados y análisis inmediato para muestras de alperujo estudiados por dos autores (Alburquerque et al., 2004; Madejón et al., 1998).

A diferencia de otros residuos orgánicos (lodos de aguas residuales y residuos sólidos urbanos) propuestos para uso agrícola, la concentración de metales pesados en el alperujo es nula o prácticamente inexistente (Madejón et al., 1998). El contenido de Pb, Cd, Cr y Hg es menor de 1 mg/kg.

Tabla 2.6 Caracterización físico-química de dos muestras de alperujo

Parámetro	(Alburquerque et al., 2004)	(Madejón et al., 1998)	
Humedad	64	71,4	%
pH	5,32	5,19	
Conductividad eléctrica	3,42	2,85	dS/m
Materia orgánica	93,3	94,5	%
C _{orgánico total} /N _{total}	47,8	46,6	
N _{total}	11,4	9,7	g/kg
P	1,2	1,5	g/kg
K	19,8	17,1	g/kg
Ca	4,5	4,0	g/kg
Mg	1,7	0,5	g/kg
Na	0,8	1,0	g/kg
Fe	614	1030	mg/kg
Cu	17	138	mg/kg
Mn	16	13	mg/kg
Zn	21	22	mg/kg
Pb, Cd, Cr, Hg	n.d.	<1	mg/kg
Lignina	42,6	35	%
Hemicelulosa	35,1	n.d.	%
Celulosa	19,4	n.d.	%
Lípidos	12,1	8,6	%
Proteínas	7,2	n.d.	%
Carbohidratos	9,6	n.d.	%
Fenoles	1,4	n.d.	%

2.1.3.5. Agua de lavado de aceite

En los sistemas continuos se añade agua caliente durante la centrifugación de aceite para su limpieza. El volumen de agua añadida oscila entre el 15 y 50 % del aceite lavado.

Las aguas de lavado son la mezcla del agua añadida y de los residuos que contiene el aceite procedente de los separadores centrífugos horizontales, ya sea de tres o de dos fases. En el caso del sistema de tres fases, las aguas de lavado de aceite se mezclan con la fase acuosa del separador de tres fases formando parte del alpechín. Para almazaras con sistemas de dos fases, las aguas de lavado de aceite constituyen el único vertido importante existente.

Los valores típicos de composición y características para el agua de lavado de aceite aparecen en la Tabla 2.7 (Borja et al., 2006).

Tabla 2.7 Composición típica y características de las aguas de lavado de aceite

Parámetro	Valor	
pH	5,1-5,7	
DQO	2860-12080	mg/l
DBO ₅	460-920	mg/l
Cenizas	0,05-0,10	%
Materia orgánica	0,10-1,42	%
Sólidos totales	0,15-1,47	%
Sólidos suspensión	-	%

2.1.4. Gestión de residuos de la industria oleícola

Dado el elevado volumen de residuos generados en la obtención de aceite de oliva en cualquiera de los sistemas (Tabla 2.1), las alternativas de gestión deben ser capaces de tratar un volumen grande de material que elimine aquellas características del residuo perjudiciales para el medio ambiente o beneficie los atributos con valor económico del residuo.

Numerosos estudios proponen alternativas de gestión para la eliminación y/o aprovechamiento de los residuos de la industria oleícola así como existen diversas revisiones bibliográficas al respecto (Borja et al. 2006; Roig et al. 2006; Niaounakis & Halvadakis 2006; Arvanitoyannis et al. 2007; Arvanitoyannis & Kassaveti 2008; Stamatakis 2010).

Seguidamente se examinan para cada uno de los residuos las alternativas de gestión más destacables.

2.1.4.1. Agua de lavado de aceituna

El agua de lavado de aceituna es de todos los efluentes líquidos de las almazaras el que tiene menor poder contaminante. Una posible aplicación para esta agua es su envío a balsas para su posterior uso en riego, una vez decantados los sólidos.

No obstante, al menos en Andalucía el uso directo no está permitido. Así para la campaña 2006, por Resolución de la Confederación Hidrográfica del Guadalquivir, el agua destinada a riego debía cumplir como mínimo los siguientes requisitos: pH = 6-9, sólidos en suspensión ≤ 500 mg/l y DQO ≤ 1000 mg/l.

Un estudio de tratamientos para los residuos de la industria oleícola (Borja et al., 2006) se ha realizado en profundidad en el Instituto de la Grasa (CSIC). En el caso de las aguas de lavado de aceituna se ha investigado tanto la digestión aerobia (Borja et al., 1995b) como la anaerobia (Borja et al., 1998). En la digestión aerobia en tanque agitado sin recirculación, realizada a 14 y 28°C, con tiempos de retención hidráulica de 6 a 30 h se redujo la DQO inicial (3025 mg/l) en más de un 93% para la temperatura de

28°C y 6 h de tiempo de retención y 67% para 14°C y el mismo tiempo de retención. En el estudio de digestión anaerobia con biomasa inmovilizada sobre sepiolita, 35°C de temperatura, se obtuvieron reducciones de la DQO de 50%-90% para DQO iniciales de 1500-4500 mg/l y tiempos de retención hidráulica de 1,25-4,5 días. Otro estudio puso de manifiesto la influencia del grado de maduración de la aceituna en la eficacia de la depuración anaerobia (Borja et al., 1994).

Además de los tratamientos biológicos, otros autores han propuesto un método de tratamiento sencillo, basado en la oxidación con permanganato potásico, para producir agua apta para uso agrícola (Martínez-Nieto et al., 2005). Las aguas de lavado de aceituna cumplen por general los requisitos para su destino a riego.

2.1.4.2. Alpechines

La prohibición del vertido a los caudales públicos de alpechines, realizado hasta la década de los 80 del pasado siglo, supuso la propuesta y puesta en marcha de diversas alternativas para la eliminación o aprovechamiento de los alpechines. Las principales aplicaciones de alpechines, las destinadas a su utilización en agricultura, requieren la eliminación de su fitotoxicidad. A continuación se citan las principales alternativas propuestas: evaporación, uso para riego, tratamientos fisicoquímicos y transformaciones biotecnológicas (Roig et al., 2006).

2.1.4.2.1. Evaporación

La evaporación es posible gracias a las condiciones climáticas mediterráneas. La velocidad de evaporación es similar a la del agua pues aunque los sólidos y aceites contenidos hacen disminuir la evaporación, el color oscuro de los alpechines aumenta la absorción de la radiación solar. Sin embargo, la eliminación de alpechines por evaporación necesita grandes extensiones para balsas donde la profundidad del alpechín no debe superar 150 cm, se producen malos olores y filtraciones en el terreno y proliferación de insectos. Los malos olores se pueden minimizar disminuyendo la profundidad de la balsa para evitar fermentaciones y las filtraciones mediante un adecuado estudio geotécnico.

Las balsas de evaporación también se usan para la eliminación de las aguas de lavado de aceituna, de los aceites y de las instalaciones del sistema de extracción de dos fases, aunque en este caso se necesita una superficie muy pequeña.

Los lodos residuales de la evaporación de alpechines se pueden eliminar en vertedero, valorizar mediante su compostaje (Paredes et al., 2000), aprovechar su poder calorífico mediante mezcla con hueso de aceituna (Vitolo et al., 1999) o emplear como aditivo en la formulación de materiales de construcción a base de cemento (Hytiris et al., 2004).

2.1.4.2.2. Uso para riego

El uso directo de alpechines para riego ha sido objeto de diversas investigaciones

aunque tanto con efectos tanto positivos debido a su potencial movilizador de iones y a su alta concentración de nutrientes, particularmente potasio, como con efectos negativos por su bajo pH, alto contenido mineral y presencia de compuestos fitotóxicos (Barbera et al., 2013).

Se ha observado también la reducción de movilidad de ciertos herbicidas en el suelo (Cox et al., 2004) y la aparición de necrosis en hojas de cultivos de trigo (Rinaldi et al., 2003).

Por otra parte, los alpechines presentan elevada actividad antimicrobiana frente a ciertos patógenos, como *Rhizoctonia solani* (Kotsou et al., 2004).

Los suelos más adecuados para el riego son los de reacción alcalina, ricos en carbonatos, de este modo se neutralizan los ácidos grasos volátiles. Tras el riego, para la siguiente cosecha se debe aumentar el abono nitrogenado para enmendar la inmovilización temporal del nitrógeno inorgánico debido a la alta relación de C/N de alpechines (Civantos 1999). En cualquier caso, después del cuarto año de riego es necesario realizar un seguimiento del suelo mediante análisis debido a un incremento importante de potasio y cambio de salinidad en el suelo.

2.1.4.2.3. Tratamientos físico-químicos

Los compuestos orgánicos disueltos de los alpechines se pueden destruir, coagular o precipitar mediante la adición de compuestos químicos. Se ha propuesto el empleo de hidróxido cálcico junto con sulfato de aluminio para reducir la demanda química de oxígeno en los alpechines hasta un 20-30 % de los valores iniciales (Tsonis et al., 1989). Otra alternativa más económica para tratar alpechines es el uso de óxido de calcio (Aktas et al., 2001).

Por otra parte, se desarrollado un proceso para separar la materia orgánica de alpechines mediante floculación con polielectrolitos comerciales. Se obtiene por un lado agua para riego y por otro una fracción sólida que mezclada con otros residuos agrícolas sirve para fabricar compost (García-Gómez et al., 2003; Negro y Solano, 1996).

2.1.4.2.4. Procesos biotecnológicos

Se ha estudiado el tratamiento aeróbico con microorganismos para reducir la carga contaminante de alpechines. El microorganismo puede ser tanto hongos *Pleurotus ostreatus*, *Bacillus pumilus*, una levadura *Yarrowia lipolytica*, (Ramos-Cormenzana et al., 1996; Scioli y Vollaro, 1997; Tomati et al., 1991) o microalgas (Hodaifa, 2004).

La bacteria *Azotobacter vinelandii* ha sido cultivada en alpechines y el efluente resultante se ha aplicado a suelos (Ehaliotis et al., 1999; Piperidou et al., 2000).

Los métodos anteriores adolecen de ser procesos lentos, que necesitan operar con grandes volúmenes, por lo que no suelen usarse a escala industrial.

Dadas las dificultades tanto del tratamiento químico como del biológico, una alternativa estudiada es el compostaje de alpechines para lo cual se absorben estos sobre un sustrato adecuado como son los residuos lignocelulósicos. El alpechín con la paja de trigo, tras el compostaje, producen un sustrato con elevado contenido de humus y sin efectos fitotóxicos (Tomati et al., 1995). El proceso de compostaje usando alpechines, en cuanto a evolución de contenido de materia orgánica y nitrógeno, ha sido estudiado con otros sustratos (Paredes et al., 2000).

Los efectos similares y a veces superiores a otros fertilizantes del compost obtenido a partir de alpechines y diversos sustratos han sido evidenciados por estudios de varios autores (Cegarra et al., 1996; Tomati et al., 1996).

La digestión anaerobia de alpechines, proceso con destrucción de moléculas orgánicas, permite potencialmente la producción de biogás con formación de metano y dióxido de carbono (Borja et al., 1993b), a la vez que un efluente para riego (Marques, 2001). La dificultad mayor en la digestión es la inhibición de las bacterias metanogénicas por los compuestos fenólicos y la acidez de alpechines (Hamdi, 1996). En cualquier caso, es necesaria una etapa de pretratamiento a la digestión anaerobia para eliminar los compuestos inhibidores, la sedimentación/filtración puede ser una de ellas (Filidei et al., 2003). Los filtros anaerobios de flujo ascendente, siempre con un pretratamiento de alpechines, son equipos adecuados para la depuración (Azbar et al., 2004). La reducción adicional de la DQO del efluente de la digestión anaeróbica se consigue con un tratamiento aerobio hasta valores menores de aproximadamente 400-500 ppm (Calvo-Fernández, 2013). Posteriormente con objeto de eliminar la coloración y reducir la DQO hasta valores de unas 200 ppm se aplica un tratamiento físico-químico.

Se han examinado otros métodos de tratamiento de alpechines como: ósmosis inversa (Amirante y Di Renzo, 1991), electrocoagulación (Adhoum y Monser, 2004) y degradación fotoquímica de fenoles (Cermola et al., 2004).

Algunos compuestos contenidos en los alpechines pueden ser de interés para las industrias cosmética y farmacéutica. Los compuestos de mayor valor comercial son tirosol, hidroxitirosol y oleuropeína. Se ha propuesto un sistema de centrifugación/ultrafiltración para separar simultáneamente compuestos útiles (azúcares, lípidos, polifenoles) y reducir la carga contaminante (Turano et al., 2002). Una propuesta de obtención de compuestos antioxidantes de elevada pureza para uso farmacéutico es un biorreactor (Briante et al., 2004).

Los últimos estudios sobre alpechín recogidos en revisiones recientes (Dermeche et al., 2013; Romero-García et al., 2014) se centran en la extracción de productos en él contenidos para diversas aplicaciones y en la producción de materias combustibles. De este modo, a partir de alpechín se han obtenido polifenoles y agua reutilizable (Cassano et al., 2013), se producen extractos purificados con potencial antioxidante (He et al., 2012) y enzimas (Brozzoli et al., 2009). Como combustibles se ha conseguido la producción de hidrógeno (Scoma et al., 2013) y etanol (Massadeh y Modallal, 2008; Sarris et al., 2013).

2.1.4.3. Orujo

El uso tradicional del orujo ha sido su empleo como fuente de aceite de orujo y tras la extracción del aceite como combustible para la producción de calor en las propias plantas extractoras y/o en las almazaras. El orujo extractado es una muy buena alternativa a otros combustibles como carbón, gasoil o gas natural. El poder calorífico del orujo se sitúa en el intervalo 12,5-21,0 MJ/kg y el contenido de azufre es solo 0,05-0,10 % (Atimtay y Topal, 2004). Una de las desventajas del orujo como combustible es su alto contenido en cenizas, de forma que a nivel industrial, solo se puede utilizar en instalaciones equipadas con colectores de polvo, dotadas de tratamiento de humos y que puedan gestionar las cenizas producidas, todo lo cual encarece el uso del orujo como combustible.

2.1.4.4. Alperujo

La valorización del alperujo puede realizarse mediante diversos procesos que permitan obtener rentabilidad a través de valorización material, energética y/o de ambos tipos, a la vez que se elimina la carga contaminante de este residuo.

De manera análoga al alpechín, se ha ensayado el uso de alperujo aplicado directamente a suelos de cultivo, fundamentalmente por el alto contenido de potasio y de materia orgánica, bajo coste, escaso transporte entre puntos de generación y zonas de aplicación y gran disponibilidad. Si bien la fitotoxicidad del alperujo es menor que la de alpechines, aparecen problemas de desequilibrios en los suelos por la elevada relación de C/N en el alperujo, véase Tabla 2.6. Para tratar de evitar este problema, una opción es la adición de nitrógeno inorgánico al alperujo, que a su vez aumenta la disponibilidad de potasio en el suelo (Ordoñez et al., 1999). Sin embargo, se ha constatado que la mineralización del alperujo depende en gran medida del tipo de suelo, pudiendo ser inhibida en suelo ácidos (Saviozzi et al., 2001).

Al igual que el orujo, el alperujo puede someterse a un proceso de secado y extracción del aceite residual con disolventes. El elevado contenido de humedad y los azúcares que contiene el alperujo provocan una serie de problemas durante el secado del mismo que tuvieron que investigarse inicialmente (Arjona et al., 1999). Posteriormente, se propuso el diseño y se analizó la viabilidad económica de un secadero rotatorio industrial (Krokida et al., 2002). La automatización del secadero rotatorio también ha sido objeto de estudios (Arjona et al., 2005; Rubio et al., 2000). La rentabilidad de la extracción del aceite con disolventes depende la evolución de los costes energéticos de secado y del precio de venta del aceite extraído que después ha de refinarse y comercializarse como aceite de orujo. Por ello, se han buscado diversas alternativas diferentes a la extracción de aceite.

La valorización energética del alperujo puede realizarse con un secado parcial sin extracción posterior de aceite o con secado casi completo y tras la extracción del aceite con disolventes. En el secado parcial se suele trabajar en cogeneración: de calor (para el secado parcial) y de electricidad (para su comercialización). En esta opción, la

mayor parte del calor obtenido es utilizado para el secado del alperujo fresco, por lo que la recuperación neta de energía no es muy alta (Azbar et al., 2004). Con el secado completo y tras la extracción de aceite se obtiene un combustible, con un poder calorífico en torno a 400 kcal/kg, muy útil en almazaras y en calderas para calefacción.

En la valorización energética del alperujo, una vía abierta de estudio es la gasificación en la que se obtiene un gas sintético mezcla de CO e H₂ y cenizas como residuo (Fernández-Pereira et al., 2011; Jurado et al., 2003). La mezcla gaseosa se puede usar como materia prima para la síntesis de productos tan importantes como metanol y amoníaco.

El alperujo se puede someter a diversos procesos biotecnológicos que se según las condiciones conducen a diferentes productos. Los principales procesos son digestión anaerobia, fermentación en estado sólido y compostaje. Estos procesos tienen en común la reducción del volumen de subproducto, su estabilización y la consecución de un producto de mayor valor añadido.

Mediante la digestión anaerobia del alperujo se obtiene biogás (mezcla de CO₂ y CH₄) utilizable como combustible y una materia sólida parcialmente estabilizada con uso agrícola. En pruebas de digestión anaerobia se ha conseguido un biogás con hasta un 75-80% de CH₄ (Tekin y Dalgic, 2000). La reproducibilidad del proceso de producción de metano, con variaciones dentro del 10%, ha sido comprobada en experimentos de digestión anaeróbica mesofílica (Borja et al., 2003). Al igual que en otros procesos de depuración, el factor limitante es el alto contenido de polifenoles.

Con la fermentación en estado sólido del alperujo es posible obtener productos para alimentación animal (Molina-Alcaide y Nefzaoui, 1996) aunque un inconveniente es su alta proporción de fibras de baja digestibilidad y baja concentración de proteínas, recuérdese la alta proporción C/N. Se ha recomendado el uso de suplementos de proteínas, en particular lisina (Molina-Alcaide et al., 2003).

El compostaje del alperujo constituye una alternativa prometedora de gestión. Sin embargo en compostaje únicamente de alperujo presenta una serie de problemas por su consistencia semisólida, que puede resolverse cuando se agregan otros materiales como paja (Madejón et al., 1998), residuo de algodón (Cegarra et al., 2000) o virutas de corteza (Filippi et al., 2002). Otra dificultad que surge durante el compostaje es el uso para el mismo del sistema de ventilación forzada, que provoca la formación de agregados en la proximidad de canalizaciones preferenciales (Cayuela et al., 2004). Frente a la ventilación forzada se recomienda el volteo mecánico como proceso de aireación (Baeta-Hall et al., 2005). Finalmente, otra dificultad durante del proceso de co-compostaje el elevado pH que se alcanza, para lo cual se ha propuesto la adición de azufre elemental para controlar el pH (Roig et al., 2004) para la producción de compost destinado a la agricultura ecológica.

Con el co-compostaje del alperujo se obtiene un producto no fitotóxico, con elevado contenido de nutrientes minerales y con una tecnología de bajo coste.

La extracción de aquellos productos contenidos en el alperujo que por su valor y/o concentración hacen potencialmente rentable su extracción es otra opción. Los compuestos de mayor interés se reúnen en dos grupos: las pectinas y los polifenoles. Las pectinas, hidrocoloides naturales, se usan ampliamente en la industria alimentaria como agentes estabilizantes, emulsionantes y gelificantes. Algunos datos positivos se han obtenido para la viabilidad económica de extracción de pectinas del alperujo (Cardoso et al., 2003). En cuanto a los polifenoles el alperujo contiene el 98 % de los polifenoles del fruto e hidroxitirosol, tirosol, oleuropeina y ácido caféico son los principales compuestos (Obied et al., 2005). Diversos estudios han demostrado la actividad antioxidante, antimicrobiana, antihipertensiva, anticancerígena y cardioprotectora de estos compuestos con interés para las industrias farmacéutica, cosmética y alimentaria. Los métodos de extracción de los compuestos se han mejorado mediante nuevas tecnologías (Boucid et al., 2005; Fernández-Bolaños et al., 2002).

Por otra parte, se ha propuesto un método integrado para la gestión de los residuos de la industria oleícola con la extracción de compuestos valiosos, la purificación de las aguas residuales y el compostaje de los residuos sólidos (Vlyssides et al., 2004).

Al igual que para el alpechín, las más recientes investigaciones en el aprovechamiento del alperujo se centran principalmente en la extracción de compuestos fenólicos (Lafka et al., 2011) y la producción de biocombustibles como biometano (Rincón et al., 2009), biohidrógeno (Koutrouli et al., 2009) y bioetanol (Cannella et al., 2010; Georgieva y Ahring, 2007; Haagensen et al., 2009). Además se continúan con los estudios del compostaje de alperujo y aplicación directa del alperujo y de su compost al suelo (Federici et al., 2011; Proietti et al., 2015).

2.1.4.5. Agua de lavado de aceite

El tratamiento de depuración del agua de lavado de aceite puede realizarse mediante procesos biológicos y/o químicos. Diversos estudios han puesto de manifiesto la viabilidad de los tratamientos aerobios en tanque agitado (Borja et al., 1995a) y anaerobios (Borja et al., 1993a) del agua de lavado de aceite. En los tratamientos aerobios se consiguió reducir la DQO de alimentación inicial del intervalo 700-2200 mg/l hasta valores menores del 93 % para tiempos de retención hidráulica de 8-10 h y 21°C de temperatura de operación. En los tratamientos anaerobios, con la biomasa inmovilizada sobre sepiolita, una temperatura de 35°C y unos tiempos de retención hidráulica de 1,1-5,0 días, la DQO inicial (3500 mg/l) se redujo en más del 92 % en todos los casos.

Igualmente existen estudios a escala de laboratorio de digestión anaerobia de mezclas de agua de lavado de aceituna y agua de lavado de aceite con biomasa suspendida tanto libremente como inmovilizada en diversos soportes (Raposo et al., 2005, 2004, 2003).

En estos estudios se ha evidenciado la digestión anaerobia bajo condiciones

inhibitorias y un mejor funcionamiento del reactor con biomasa inmovilizada. En general, para efluentes con cargas orgánicas contaminantes de medias a altas, la digestión anaerobia presenta una serie de ventajas frente a la digestión aerobia: 1) mayor nivel de depuración para altas cargas contaminantes, 2) menor nivel de nutrientes necesario, 3) pequeñas cantidades de exceso de lodos producido y 4) generación de biogás combustible. La producción de biogás puede reducir los costes de operación cuando se compara con procesos físicos, físico-químicos o con la digestión aerobia.

2.1.5. Aspectos legales de la gestión de residuos de la industria oleícola

A nivel europeo no existen disposiciones específicas sobre la gestión de los residuos de la industria oleícola (MORE, 2009). Cada estado miembro debe desarrollar su legislación nacional que debe estar en concordancia con la legislación europea, que al estar en su mayoría en forma de directivas, permite a los estados adoptar y aplicar medidas complementarias. Consecuencia de lo anterior, la legislación en esta materia de los principales países productores de aceite, España, Italia, Grecia y Portugal, difiere muy a menudo mucho entre sí (Inglezakis et al., 2012). Se hace necesario la introducción de normas internacionales para imponer una estrategia única en la gestión de estos residuos (MORE, 2009).

En España durante los últimos 45 años ha existido un cambio importante en los residuos generados en la industria oleícola y en su gestión. Tras la introducción del sistema de tres fases en la década de los 70 del siglo pasado, se comenzó a generar un importante volumen de alpechín que contaminaba suelos y cursos de agua superficiales. En el año 1981 el gobierno español adoptó medidas legales para prohibir el vertido de alpechín a los ríos. Se subvencionó la construcción de balsas, del orden del millar, para el almacenamiento y posterior evaporación de los alpechines (Kapellakis et al., 2008). El efecto de estas medidas fue la mejora notable de la calidad de las aguas de los ríos. Posteriormente, en los años 1991-1992, el cambio al sistema de dos fases produjo una reducción del volumen de efluentes líquidos, pero un aumento de los sólidos.

En España, una orden ministerial del Ministerio de Medio Ambiente de 19 de febrero de 2002, OM MAM 304/2002, regula las operaciones de valorización y eliminación de residuos a la vez que publica la lista de residuos. Los residuos directos de la obtención de aceite de oliva quedan bajo el código 0203. Alpechines, aguas de lavado de aceite y alperujo son considerados no peligrosos y como productos secundarios se trata de encontrar su valorización para tratar de evitar contaminación de suelos y aguas.

En Andalucía, la comunidad española primera productora de aceite de oliva, la Junta de Andalucía ha regulado el uso de los efluentes de las almazaras, como fertilizantes de suelos, mediante el Decreto 4/2011 del 11 de enero de 2012, que da cumplimiento a la previsión de la Ley 9/2010 del 30 de Julio de Aguas de Andalucía y el artículo 5 de la Directiva 2008/98/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 19 de Noviembre. Más tarde, la Orden de 18 de Febrero de 2011 de la Consejería de Agricultura y Pesca

dictó las disposiciones que regulan el procedimiento administrativo y los criterios técnicos y económicos que regulan el empleo de estos efluentes como fertilizante agrícola.

Algunos puntos a reseñar del Decreto 4/2011 son los siguientes:

1. El volumen de efluentes a aplicar en el suelo agrícola en ningún caso superará la cantidad de 50 metros cúbicos por hectárea y año.
2. Las aplicaciones deberán realizarse de tal manera que no produzcan escorrentías superficiales, lixiviaciones, ni invasiones del nivel freático del suelo.
3. La aplicación sobre el terreno de los efluentes se hará respetando las siguientes áreas de exclusión:
 - a) Las situadas a menos de 500 metros con respecto a núcleos urbanos.
 - b) La zona de policía de 100 metros respecto al Dominio Público Hidráulico, definida en el artículo 6.2.b) del Reglamento de Dominio Público Hidráulico, aprobado por el Real Decreto 849/1986, de 11 de abril.
 - c) La zona de servidumbre de protección de 100 metros respecto al Dominio Público Marítimo Terrestre, definido en el artículo 23.1 de la Ley 22/1988, de 28 de julio, de Costas.

Las almazaras y las plantas de tratamiento de efluentes líquidos están sujetas a la normativa española que regula diversos aspectos. La mayoría de las almazaras envían sus efluentes líquidos a balsas para su evaporación. Para valorar un tratamiento de depuración como efectivo se deben considerar unos parámetros con unos valores límite a cumplir. El Reglamento de Dominio Público Hidráulico, RD 849/86 de 11 de abril, indica en su Anexo IV ciertos límites de emisión para los efluentes tratados. La legislación relativa al vertido de aguas residuales al mar, directamente o a través de aguas continentales, viene regulada por el RD 258/1989 de 10 de Marzo. Este decreto fija los límites de emisión para cada planta industrial de manera específica.

2.2. Industria cerámica

2.2.1. Orígenes históricos y características de la cerámica

La palabra cerámica (derivada del griego κεραμικός *keramikos*, "tierra cocida") designa el arte de fabricar vasijas y otros objetos de barro, loza y porcelana.

Los hallazgos más antiguos de objetos de cerámica proceden de Japón y datan de entre 9000 y 8000 años a. C. Hacia 4000 años a. C. ya se usaba ladrillos para la construcción de palacios, fortificaciones y torres en templos. En Egipto se usaban platos cerámicos esmaltados para la decoración de paredes en las pirámides 2600 años a. C. La difusión en gran parte de Europa hace más de 2000 años de la técnica de fabricación de ladrillos se debe a los romanos. En China la técnica de fabricación de porcelana se conoce desde 1000 años a. C.

Por extensión, cerámica (productos cerámicos) se usa para aquellos productos fabricados a partir de materiales inorgánicos, que pueden contener algo de materia orgánica y no formados por componentes metálicos que se consolidan mediante un proceso de cocción. Actualmente las materias primas para cerámica no se limitan a las arcillas y son muy variadas pudiendo contener una fracción muy pequeña o incluso nula de arcilla. La cerámica puede ser esmaltada o sin esmaltar y ser porosa o vitrificada.

La consolidación de la cerámica obtenida mediante la cocción, proceso dependiente del tiempo y la temperatura, se debe a la destrucción de las fases minerales de las materias primas y a la formación de nuevas fases minerales y fases vítreas.

La caracterización de una cerámica, en función de su aplicación, se puede realizar mediante propiedades como resistencia mecánica, resistencia a la abrasión, durabilidad (frente a agentes como hielo, atmósferas corrosivas, ácidos, líquidos fundidos, etc.) resistencia al calor y fuego, porosidad, aislamiento al ruido, dilatación térmica, expansión por humedad, etc.

Las etapas del proceso de fabricación cerámica son independientes en gran medida de las materias y productos fabricados y se diferencian en la tecnología empleada. La secuencia de etapas, se muestra en la Figura 2.14: extracción y transporte a planta de materias primas, preparación de las mismas, moldeo, tratamiento superficial, secado, tratamiento superficial, cocción y tratamiento superficial final. En ciertos tipos de productos algunos o todos los tratamientos superficiales pueden no requerirse.

Fuente:(European Commision, 2007)

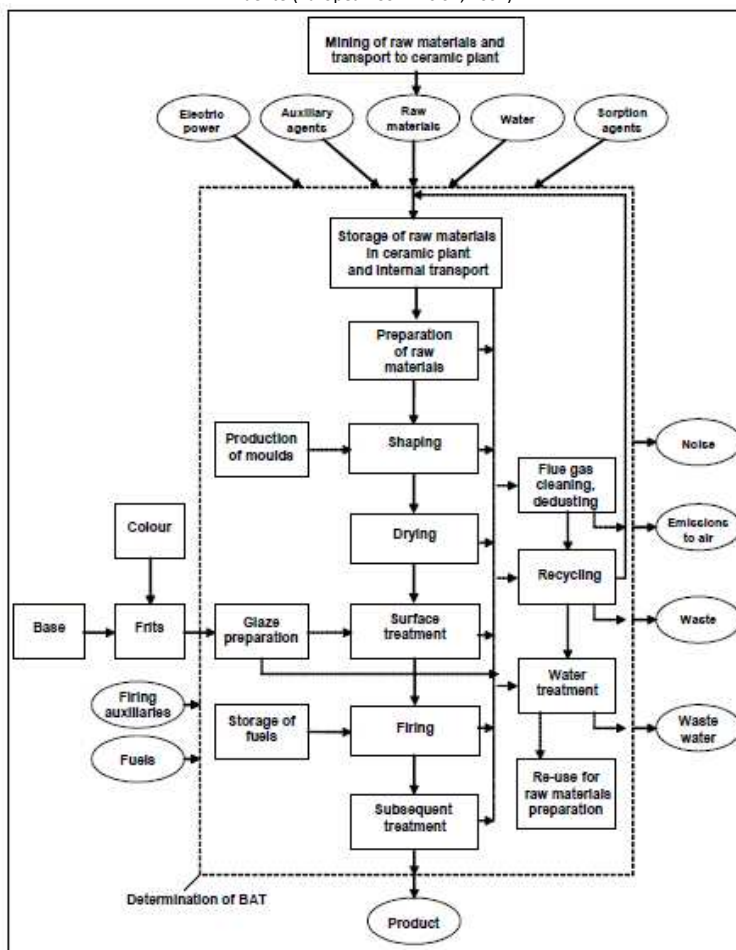


Figura 2.14 Etapas de fabricación de productos cerámicos

2.2.2. Sectores cerámicos y distribución geográfica

La industria cerámica puede dividirse en los siguientes sectores principales según el tipo de producto fabricado.

- piezas de arcilla cocida (tejas, ladrillos, bloques, adoquines, bovedillas, etc.)
- azulejos y baldosas cerámicas
- tubos cerámicos vitrificados
- productos refractarios
- sanitarios
- agregados de arcilla expandida
- abrasivos sinterizados inorgánicos

- cerámicas técnicas
- vajillas y piezas ornamentales

Las arcillas, las materias primas cerámicas más importantes por su volumen de consumo, se encuentran ampliamente distribuidas por todo el mundo y en particular por Europa. De este modo productos como ladrillos, tejas, baldosas, bloques y adoquines cerámicos se fabrican prácticamente en todos los países de la Unión Europea. No obstante, algunos países, por su tradición y experiencia, destacan en determinados sectores. Así, España e Italia poseen un porcentaje importante de la producción de azulejos y baldosas cerámicas. Alemania, España, Países Bajos y Reino Unido destacan en la fabricación de ladrillos cara vista. La vajilla cerámica es importante en Alemania, Francia y Reino Unido. Por último, los tubos cerámicos para saneamiento son muy utilizados en Alemania, Bélgica, Países Bajo y Reino Unido, por citar otro producto.

En función del valor añadido del producto y de su peso, los productos cerámicos se consumen mayoritariamente a nivel local, regional y nacional, caso de los ladrillos y tejas (relativamente baratos pero de altos costes de transporte). También pueden exportarse, incluso fuera de la Unión Europea, productos como los azulejos y baldosas cerámicas, refractarios, sanitarios, tubos cerámicos vitrificados y cerámicas técnicas.

2.2.3. Industria cerámica de arcilla cocida

La fabricación de piezas de arcilla cocida para construcción (con la denominación común de ladrillos, tejas, bovedillas, tableros, adoquines, etc.) la componen diversas etapas: extracción de las materias primas de canteras, preparación de las mismas en cantera y /o fábrica, transporte a fábrica, almacenamiento, dosificación y mezcla de arcillas y demás componentes de la pasta, molienda, moldeo, tratamiento superficial, secado, tratamiento superficial, cocción y tratamientos finales, Figura 2.15. Según el tipo de pieza, alguno o todos los tratamientos puede no llevarse a cabo.

Tras el transporte a fábrica, las arcillas son almacenadas bien a la intemperie o bajo cubierta antes o después de los procesos de trituración y/o molienda. El almacenamiento a cubierto facilita el acceso al acopio e impide que la arcilla se moje en temporadas lluviosas. En el almacenamiento, que puede llegar hasta 2 años, se favorece la homogeneización de granulometría y humedad, la destrucción de la materia orgánica y las piritas si las hubiera.

La molienda, en función de la humedad y plasticidad de las arcillas, se puede realizar por vía seca o semihúmeda, mediante molinos de martillos, Figura 2.16, en el primer caso y de molinos de rulos o laminadores en el segundo.

Fuente:(European Commision, 2007)

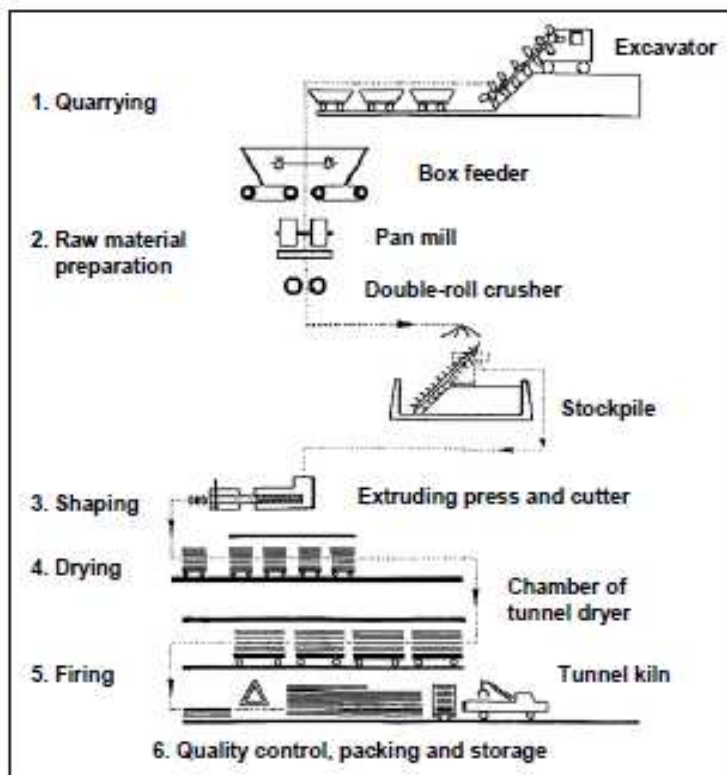


Figura 2.15 Diagrama del proceso de fabricación de ladrillos cerámicos



Figura 2.16 Molinos de martillos

El amasado, realizado en la amasadora, Figura 2.17, sigue a la molienda y en él se

adiciona agua a la arcilla hasta alcanzar un contenido de humedad referido a seco de 15-25% para conseguir la consistencia y plasticidad adecuadas.



Figura 2.17 Amasadora (izquierda), extrusora (derecha)

El moldeo es la siguiente etapa y se realiza bien por extrusión o por prensado. La extrusión es el método habitual y presenta mayor rendimiento con la posibilidad de fabricar piezas perforadas y de mayores dimensiones. En contraste, el prensado como características positivas presenta la producción de piezas con mejor acabado superficial y con menor agua de moldeo y como negativas la fabricación de piezas macizas (no requerido en algunos casos) y un menor rendimiento.

Las extrusoras, máquinas empleadas para la extrusión, Figura 2.17, constan de una tolva de acopio, una cámara de vacío y zona de compactación. Tras pasar por la tolva de acopio la arcilla amasada es empujada por dos hélices, que giran en sentido opuesto, a la zona de vacío y a continuación a la zona de compactación que termina en el molde por donde sale la barra extruida, normalmente con perforaciones longitudinales en su interior.



Figura 2.18 Cortador múltiple

El cortador múltiple corta las piezas con el grosor requerido, Figura 2.18. En el cortador se puede montar un biselador para aplicar un bisel a las piezas cuando se requiera.

El secado de las piezas cortadas se realiza bien de forma intermitente en secaderos de cámaras con piezas dispuestas en estanterías o de forma continua en secaderos túneles de piezas apiladas sobre vagoneta, Figura 2.19. A mayor sensibilidad al secado de las piezas mayor es la duración de esta etapa. El valor medio está en torno a 24 horas. El secado comienza con aire a temperaturas de 30-40 °C y humedad de 90-95 % y finaliza con aire a temperatura próxima a 100 °C y humedad inferior al 20 %. Tras el secadero y antes de la cocción en el horno puede hacerse un secado final en un prehorno para eliminar el agua que las piezas puedan absorber del ambiente mientras permanecen en las vías.



Figura 2.19 Secadero túnel, vista de la salida

La cocción se realiza normalmente en hornos túneles, cuya longitud alcanza hasta 150 m con una altura de material apilado de 1,2-2 m, Figura 2.20. A efectos de regulación, los hornos túnel se puede dividir en varias zonas según avanza el material de la entrada a la salida: zona de precalentamiento, zona de fuego y zona de enfriamiento. En la zona de precalentamiento pueden estar instalados quemadores laterales. El combustible empleado habitualmente es gas natural y la temperatura de cocción se sitúa entre 850-1250 °C.

El horno túnel dispone de diversos equipos para realizar las siguientes operaciones:

- movimentación de vagonetas
- inyección/extracción de aire a lo largo del horno
- inyección de combustible y aire de combustión
- extracción de humos

La cocción causa una serie de transformaciones físico-químicas en los componentes de la pasta, algunas irreversibles, con destrucción de fases minerales y formación de nuevas de tipo cristalino y vítreo que conducen a la consolidación de las piezas.



Figura 2.20 Vista superior de un horno túnel

Durante el ciclo de cocción, las transformaciones más importantes se indican a continuación:

Hasta 200°C: deshidratación de minerales arcillosos

- De 300-500°C: combustión de materia orgánica y deshidroxilación de caolines.
- A 573 °C: transformación $\alpha\text{-SiO}_2 \rightarrow \beta\text{-SiO}_2$, acompañada con aumento de volumen.
- De 600-900°C:
 - descomposición de los distintos carbonatos. La calcita, el más importante en torno a 800°C
 - combustión de las piritas
 - deshidroxilación de otros minerales arcillosos
 - inicio de la reacción entre la sílice y la alúmina (resultantes de la descomposición de los caolines) con álcalis, cal, magnesia, óxidos de hierro, etc. para formar silicatos, aluminatos y silico-aluminatos.

Por encima de 900°C: se intensifican las reacciones entre las fases formadas por la descomposición de los minerales arcillosos entre sí y entre los óxidos resultantes de descomposición de los carbonatos. Se forman silicatos, aluminatos y silico-aluminatos complejos entre los que se pueden citar mullita, gehlenita, wollastonita, anortita, diópsido, feldspatos, etc. También puede formarse hematites como resultado de la destrucción de algunos minerales arcillosos y en algunas condiciones cristobalita a partir del cuarzo. Además de las fases cristalinas se puede formar fases vítreas en proporción creciente con el contenido de fundentes en la pasta (fases ricas en óxidos alcalinos y alcalino-terreos).

En el enfriamiento: excepto la conversión $\beta\text{-SiO}_2 \rightarrow \alpha\text{-SiO}_2$ a 573°C, no hay cambios en las cantidades ni en los tamaños de los cristales de las fases formadas anteriormente.

El desafilado, un tratamiento opcional de hidrofugación, el empaquetado, Figura 2.21, el control de calidad y el almacenamiento son las etapas finales de la fabricación de piezas de arcilla cocida.



Figura 2.21 Vista parcial del desafilado y empaquetado de ladrillos

2.2.4. Valorización de residuos en la industria cerámica

La industria cerámica es un sector caracterizado por un elevado consumo de materias primas naturales y energía. En el proceso cerámico, concretamente durante la cocción, se producen una serie de procesos y de reacciones químicas que alcanzan a todos los componentes de la pasta cerámica como se ha indicado anteriormente.

Un proceso que ocurre durante la cocción es la sinterización y consiste en la difusión en estado sólido de partículas de un material. Este proceso origina una reconfiguración de las partículas de la pasta cruda para dar un producto con mayor densidad y resistencia mecánica. Muchos productos cerámicos se producen mediante este proceso a una temperatura máxima de operación de 900-1000 °C. Esta estabilización física puede emplearse para incorporar residuos de forma estable en una pasta cerámica. Se habla entonces de encapsulación. En cambio, cuando se producen reacciones químicas entre los residuos y la pasta arcillosa se produce la ceramización, un proceso de estabilización química.

La cocción permite la incorporación de materiales alternativos de otros sectores industriales en la pasta cerámica. Se consigue de este modo un ahorro con un doble efecto: disminuir el consumo de materias primas y/o energía y la valorización de residuos que de otro modo habría que tratar o depositar en vertedero. No obstante, el ahorro debe alcanzarse sin modificar apreciablemente las propiedades del producto obtenido.

Otro aspecto a vigilar en la incorporación de materiales alternativos es el potencial de

contaminación tanto durante la fabricación como durante la vida del producto cerámico. Los materiales de naturaleza orgánica, si la combustión no es completa, pueden emitir CO y compuestos orgánicos volátiles durante la cocción (Cusidó et al., 2003). Los materiales inorgánicos pueden contener metales pesados con potencial contaminante de suelo, aire y aguas (Quijorna et al., 2012; Wiebusch y Seyfried, 1997).

En los últimos diez años ha habido un incremento notable del interés sobre el reciclado de residuos en materiales cerámicos, reflejado en la Figura 2.22 (Dondi, 2014).

Fuente: adaptado (Dondi, 2014)

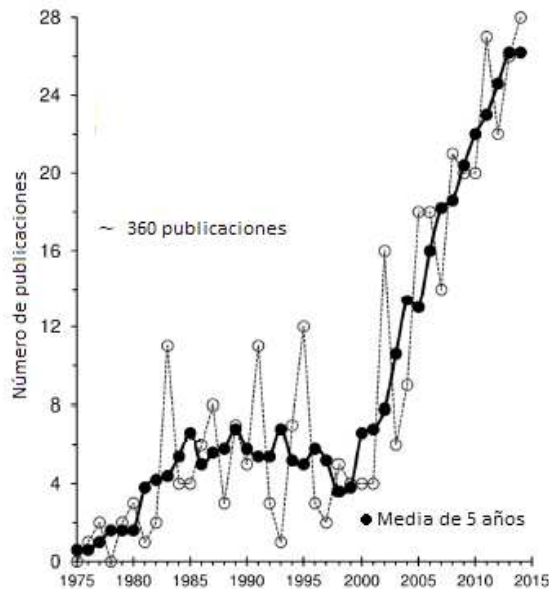


Figura 2.22 Evolución del nº de publicaciones de reciclado de residuos en productos cerámicos

Este creciente interés es el resultado del descubrimiento de las sucesivas ventajas del uso de residuos, de la enorme disponibilidad de los mismos y de un mayor conocimiento de los efectos de estos residuos en el proceso cerámico y en las propiedades de los productos. No obstante, deben tenerse presente siempre los inconvenientes del uso de los residuos como materias primas alternativas.

Las ventajas que aporta el uso de residuos son las siguientes: disponibilidad de enormes cantidades, altas temperaturas de tratamiento, existencia de gran número de plantas cerámicas generalmente dispersas y/o cercanas a los puntos de generación de residuos y en general amplia tolerancia en los procesos y productos a la inclusión de residuos.

Entre los inconvenientes en el uso de residuos se citan diversas limitaciones tecnológicas, posibles volatilización o solubilización del residuo, limitado control de la cocción, e incorporación de los residuos en productos de normalmente escaso valor añadido.

Los diez sectores que potencialmente pueden aportar mayores volúmenes de residuos para su uso en cerámica son los siguientes:

- Minería y explotación de canteras
- Industria metalúrgica y metalmecánica
- Producción y almacenamiento de energía
- Residuos sólidos urbanos
- Industria cerámica y del vidrio
- Industria química y del petróleo
- Agricultura e industria alimentaria
- Industria del papel y madera
- Tratamientos de aguas y sedimentos marinos y portuarios
- Industria textil y curtiduría

Un punto clave para el uso de residuos en cerámica es el grado de conocimiento que hay de los mismos. En la literatura este conocimiento puede proceder de experimentos realizados a diferentes niveles: ensayos de laboratorio (54%), estudios en planta piloto (20%) y de pruebas a escala industrial (19%) (Dondi, 2014). Los residuos de la industria del papel y madera, agricultura e industria alimentaria son con los que proporcionalmente más pruebas industriales se han realizado.

El nivel al que se realiza el experimento determina la información obtenida. Así, en las pruebas de laboratorio se obtiene una caracterización preliminar, la información tecnológica es generalmente limitada y existe un efecto de escala. En planta piloto se simula el proceso industrial, la información obtenida es importante para el proceso industrial y el efecto de escala es limitado. Finalmente, en la prueba industrial, si es de suficiente duración, se obtiene una información completa para evaluar las propiedades del producto y exacta para la instalación donde se efectúa la prueba.

Consecuencia de la calidad de la información obtenida en los estudios con los residuos, existe en general una disminución en el porcentaje de adición máximo recomendado que se puede emplear cuando se pasa de ensayos de laboratorio a planta piloto y finalmente a pruebas industriales. El factor de reducción, que depende del residuo, oscila entre 2 y 7 (Dondi, 2014). Algunas de las causas de esta discrepancia de los resultados en las pruebas de laboratorio y la práctica industrial son la no coincidencia de las condiciones de moldeo, el factor de escala entre tamaño de probetas de laboratorio y piezas industriales y la realización del ciclo de cocción en horno eléctrico en laboratorio frente a la cocción en horno de gas en la industria.

Una visión global del uso de residuos como materias primas alternativas debe analizar el comportamiento tecnológico de los residuos, las prestaciones del producto, la sostenibilidad ambiental y la viabilidad económica. En el comportamiento tecnológico,

durante el ciclo de fabricación debe cumplirse para los productos semiacabados ciertas propiedades como plasticidad, sensibilidad al secado, resistencia mecánica, desgasificaciones, expansiones y contracciones durante la cocción, etc. Durante la cocción no se tiene control total sobre ciertas reacciones como volatilización, solubilización y formación de fases. Cuando estas reacciones no van en el sentido buscado se pueden producir efectos ambientales no deseados y productos con propiedades técnicas que no satisfacen los requisitos normativos y de mercado. Por último, un requisito adicional y definitivo es la rentabilidad económica. El uso del residuo como materia prima debe ser viable económicamente y ser aceptado en el mercado por su efecto ambiental positivo.

Para evaluar el comportamiento tecnológico del residuo y las propiedades técnicas de los productos es muy útil la introducción de unos índices que permiten clasificar los residuos de acuerdo a sus efectos (Dondi, 2014). En el uso de residuos como materias primas alternativas, se pueden presentar cuatro casos según los residuos presenten un comportamiento plástico o no plástico (desgrasante) y promuevan la sinterización o favorezcan la formación de poros. Estos comportamientos dependen no solo del residuo mismo sino también de la pasta en la que se incorporan y del ciclo de cocción. En la Figura 2.23 se muestra el comportamiento de varios residuos como materias primas cerámicas.

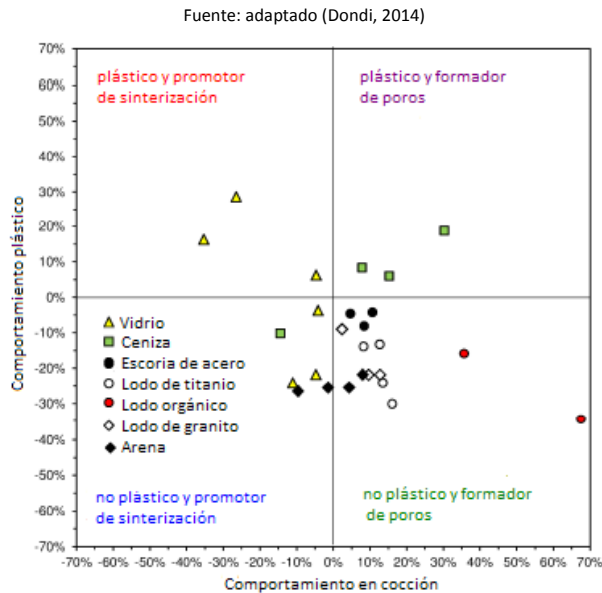


Figura 2.23 Clasificación del comportamiento de residuos en pastas cerámicas

Para la representación en el diagrama se calculan las coordenadas (x,y) que reflejan el comportamiento en cocción y el comportamiento plástico, respectivamente, mediante la

siguiente ecuación:

$$Q(x, y) = \frac{(Q_w - Q_0)}{Q_0} \left(\frac{1}{f_w} \right) \quad [\text{Ec. 2.1}]$$

Donde

- Q_w : es el valor en la pasta con residuo
- Q_0 : es el valor en la pasta sin residuo
- f_w : fracción en peso del residuo
- $Q(x)$: puede ser absorción de agua, inversa de la densidad absoluta o porosidad total
- $Q(y)$: puede ser agua de amasado, índice de plasticidad o índice azul de metileno.

Para analizar el comportamiento ambiental del residuo se debe examinar una serie de puntos. El nivel de análisis en cada punto depende del tipo de residuo. De este modo, en residuos que contenga metales se examina si se produce simplemente una sinterización o una estabilización química y el nivel de inertización que se alcanza. Paralelamente, se estudia si existe o no solubilización y/o volatilización y la dependencia de estos fenómenos con la temperatura de cocción y con la composición de la pasta. Ejemplos típicos son azufre, cromo y vanadio para los cuales se conoce la existencia de un ciclo de emisión-absorción en el ciclo de cocción.

En aquellos residuos que contienen o pueden generar sales solubles se examina las sales solubles activas en los productos y la toxicidad de los eluatos. Finalmente, pero no menos importante es el estudio de la emisiones gaseosas. Este fenómeno es complejo de estudiar pues depende de múltiples factores como composición de la pasta, ciclo de cocción, formato y encañe de las piezas en las vagonetas, etc. El único procedimiento para obtener información fiable son las pruebas industriales de suficiente duración.

La viabilidad de económica de uso del residuo debe contemplar los costes asociados al eventual acondicionamiento del estado del residuo al proceso cerámico. Según el método de moldeo puede requerirse un secado del residuo, una molienda para ajustar su granulometría y/o una estabilización mediante ajuste de pH u oxidación o bien uso inmediato sin almacenamiento para evitar para evitar fermentaciones en ciertos residuos. Los costes son de inversión de la instalación y de acondicionamiento del residuo.

2.2.4.1. El sector cerámico de la arcilla cocida en España

Un requisito del uso en cerámica de los residuos es conocer el sector donde se pretenden introducir. En la Figura 2.24 se puede observar la evolución del sector

cerámico de arcilla cocida en España en las dos últimas décadas.

Los datos proceden de Hispalyt, Asociación Española de Fabricantes de Ladrillos y Tejas (Hispalyt, 2014a) y reflejan la tendencia de producción y número de empresas y empleados. El número de empresas descendió de 420, año 1994, a 360, año 1998, aumentó hasta 430, año 2008, y desde entonces en descenso continuo hasta 210, año 2013. En cambio, la producción aumentó de forma continua de 14 millones t/año hasta alcanzar el máximo de unos 30 millones t/año, en 2007, para descender desde entonces hasta 4,1 millones de toneladas/año en 2013. El número de empleados arranca con 11800 en 1994 se mantiene estable y luego aumenta hasta unos 14000 en 2007 para disminuir a unos 6000 en el año 2013.

Fuente: (Hispalyt, 2014a)

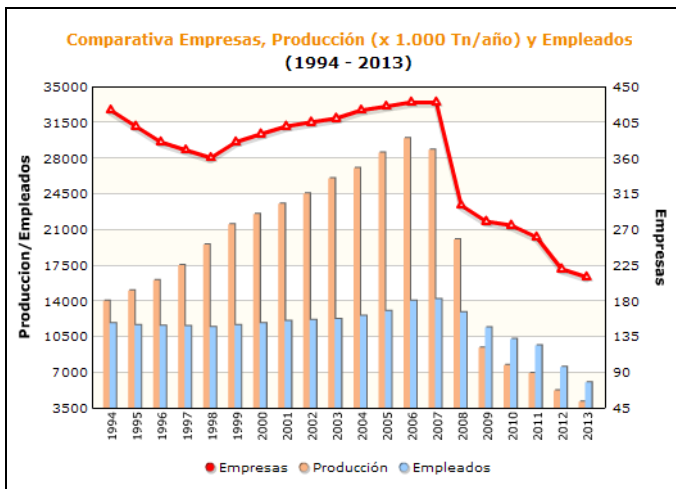


Figura 2.24 Evolución temporal del sector de arcilla cocida en España

Estos datos muestran dos hechos importantes: primero la modernización, inversión tecnológica y aumento de la productividad en el sector cerámico hasta el año 2007 y segundo, la crisis de este sector industrial como consecuencia de la crisis en el sector de la construcción desde el año 2007.

En cuanto a la tipología de productos fabricados, Hispalyt distingue ocho tipos de productos: adoquines y pavimentos, ladrillo cara vista, bovedilla, tabiques y muros, tablero para cubiertas, tejas, bloque cerámico (Termoarcilla) y otros. Aquellos fabricantes que así lo deseen pueden certificar la calidad de sus productos de acuerdo a la marca de calidad N de Aenor. A tal efecto existen reglamentos particulares, R.P., emitidos por el comité técnico de certificación nº 34 de Aenor, CTC-034, que establecen requisitos para las características de los productos y de los sistemas de calidad de la empresa fabricante. Se indica a continuación el listado de los mismos:

- R.P. 34.00 rev. 06 de la Marca AENOR para Materiales Cerámicos de Arcilla Cocida: Requisitos Comunes
- R.P. 34.01 rev. 10 de la Marca AENOR para Piezas de Arcilla Cocida HD (Ladrillos Cerámicos Cara Vista)
- R.P. 34.02 rev 12 para Tejas y Piezas Auxiliares de Arcilla Cocida
- R.P. 34.03 rev. 9 de la Marca AENOR para Bovedillas de Arcilla Cocida para Forjados Unidireccionales
- R.P. 34.04 rev. 8 de la Marca AENOR para Piezas de Arcilla Cocida (Ladrillos Cerámicos No vistos)
- R.P. 34.05 rev. 6 de la Marca AENOR para Paneles Prefabricados de Cerámica y Yeso
- R.P. 34.06 rev. 8 de la Marca AENOR para Piezas de Arcilla Cocida (Bloques Cerámicos de Arcilla Cocida Aligerada para Fábricas a Revestir)
- R.P. 34.07 rev. 6 de la Marca AENOR para Piezas de Arcilla Cocida (Ladrillos Cerámicos Huecos de Gran Formato)
- R.P. 34.08 rev. 5 de la Marca AENOR para Tableros Cerámicos de Arcilla Cocida para Cubiertas
- R.P. 34.10 rev. 2 de la Marca AENOR para Piezas de Arcilla Cocida (Bloques Cerámicos de Arcilla Cocida)
- R.P. 34.12 rev. 2 de la Marca AENOR para Adoquines de Arcilla Cocida y sus Accesorios
- R.P. 34.13 rev. 0 de la Marca AENOR para Elementos Cerámicos de Recubrimiento con Estructura Celular para Cubiertas

De carácter obligatorio es el cumplimiento de los requisitos para la comercialización y el mercado CE de productos de construcción, según el Reglamento de Productos de Construcción.

La Figura 2.25 muestra los porcentajes de producción en España en el año 2013. Se observa que casi el 60% de la producción de productos de arcilla cocida se dedica a la fabricación de piezas empleadas en la construcción de tabiques y muros. La producción de tejas ronda el 14 % y le sigue el ladrillo cara vista, el bloque cerámico y tablero para cubiertas con valores en torno al 8 %. El resto de tipo de productos está por debajo del 5%.

Fuente: (Hisपालyt, 2014b)

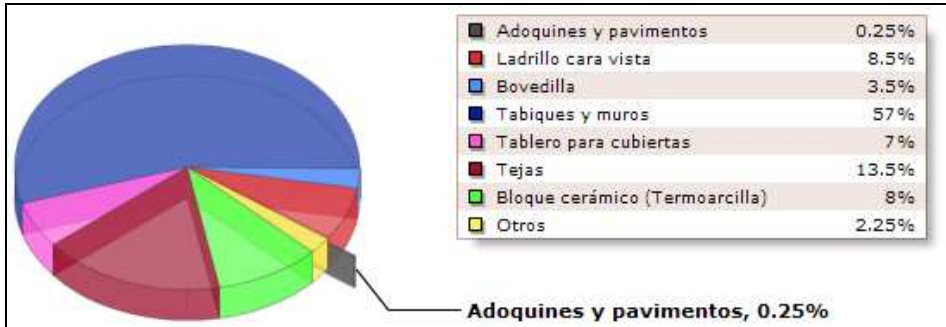


Figura 2.25 Distribución de la producción española de distintos tipos de productos, año 2013

2.2.4.2. Utilización de residuos en la industria cerámica

El objetivo de utilizar estos materiales alternativos como materias primas cerámicas son de carácter económico y/o medioambiental. Se busca en todo caso una(s) ventaja(s) de su uso frente a las materias primas tradicionales bien durante el proceso de fabricación y/o mejoras en las propiedades del producto acabado.

Con estas premisas se han realizado numerosos trabajos de investigación de los cuales existen diversas revisiones bibliográficas (Bories et al., 2014; Dondi et al., 1997a, 1997b; Kadir y Mohajerani, 2001; Madurwar et al., 2013; Moedinger et al., 2011; Monteiro y Vieira, 2014; Muñoz-Velasco et al., 2014b; Raut et al., 2011; Safiuddin et al., 2010; Vieira y Monteiro, 2009; Zhang, 2013).

El enfoque de cada revisión bibliográfica es diferente. La primera revisión importante es de los años noventa del siglo pasado (Dondi et al., 1997a, 1997b). En ella se indican los efectos de varios residuos. Para cada residuo se compara su poder calorífico superior, composición química, técnica de moldeo y temperaturas de cocción. También se destacan los efectos de los residuos sobre algunas propiedades del producto acabado como absorción de agua, contracción lineal de cocción, resistencia a flexión y resistencia a compresión.

Posteriormente otros autores en su revisión (Vieira y Monteiro, 2009) agrupan los residuos según su efecto en las siguientes categorías: (1) materiales combustibles (aceites residuales, residuos de alto horno, residuos de la industria papelera). (2) materiales fundentes (lodos residuales de rocas ornamentales, residuos vítreos, cenizas fundentes y residuos que contienen boro). (3) materiales que afectan a propiedades (chamota, lodos de plantas de tratamiento de aguas, lodos y escorias del refinado de acero, cenizas no fundentes, estériles de tratamiento de minerales, lodos de procesos galvánicos, rechazos de catalizadores agotados, lodos de la industria textil,

arenas de fundición, lodos de curtiduría y residuos de demolición de edificios).

Otro enfoque de revisión es estudio sin agrupación por efecto (Safiuddin et al., 2010). En este trabajo se analizan diversos residuos como: cenizas de fondo y volantes, fosfoyeso, escorias de alto horno, escorias de acería, cenizas de cáscara de arroz, cenizas de combustión de aceite de palma, vidrio residual, fibras orgánicas, residuos de canteras, residuos de demolición de edificios, neumáticos usados y lodos de plantas depuradoras de industria textil. Similar enfoque se sigue en otro trabajo (Kadir y Mohajerani, 2001) donde se examinan tres grupos residuos: lodos, cenizas volantes y un grupo genérico que incluye residuos de industria cervecera, papelera, cultivos agrícolas, espuma de poliestireno, etc.

Alternativamente, alguna revisión (Raut et al., 2011) se centra en unos grupos concretos de residuos (industriales y agrícolas). Se analizan las condiciones de moldeo, secado, cocción, ensayos realizados a los productos obtenidos y se comparan los resultados de algunas propiedades como resistencia a compresión y absorción de agua. Análogamente en otra revisión (Bories et al., 2014) se presenta un estudio exhaustivo en cuanto a residuos formadores de poros (procedencia, naturaleza, dosificación), condiciones de proceso (moldeo, secado, cocción) y características de los productos obtenidos (contracción lineal, pérdida de peso en cocción, densidad aparente, densidad bruta, absorción de agua, resistencia a compresión o flexión y propiedades térmicas).

En cambio, en otra revisión los materiales cerámicos aparecen como una alternativa más, junto a otros materiales de construcción (prefabricados de cemento, paneles de fibras, hormigones, aislantes térmicos, etc.) donde reciclar ciertos residuos agrícolas y de la industria alimentaria (Madurwar et al., 2013). De manera análoga, pero ahora la agrupación basada en el proceso de fabricación (cocción cerámica, cementación y geopolimerización) en una revisión se recopila el uso de residuos en materiales de construcción. Se recogen datos de residuos, formato de las piezas fabricadas, condiciones de secado/cocción y ensayos realizados a los productos obtenidos (Zhang, 2013). Adicionalmente se mencionan algunos aspectos como el consumo energético de cada proceso de fabricación y las limitaciones actuales a la introducción en el mercado de productos fabricados con residuos.

En alguna revisión bibliográfica (Monteiro y Vieira, 2014), además del propio trabajo de investigación, se hace referencia a otra revisión (Zhang, 2013) dónde las conclusiones expuestas no son generalizables según estos autores, al no contemplar con detalle ciertos aspectos (disponibilidad de materias primas y combustibles, procesos productivos, costes energéticos de fabricación, etc.) de algunos países como Brasil con importante producción cerámica.

Finalmente, una revisión reciente (Muñoz-Velasco et al., 2014b) trata de correlacionar algunas propiedades de los productos fabricados (densidad absoluta, absorción de agua y resistencia a compresión) con el contenido de residuos empleado. Para ello agrupa los residuos según su naturaleza en cuatro categorías (materiales orgánicos, cenizas, lodos y materiales inorgánicos) y según la temperatura de cocción en dos

grupos (900-990°C y 1000-1100°C). Dada la heterogeneidad de métodos de moldeo, pastas empleadas, métodos de ensayo, etc. solo se observa una clara dependencia proporcional inversa entre densidad absoluta y contenido de materia orgánica. En esta revisión también se indica que gran parte de los estudios publicados siguen procedimientos de trabajo (moldeo, secado y cocción) y en algunos casos de ensayo no equiparables a las condiciones industriales. Por ello, las conclusiones obtenidas en ellos son de extrapolación limitada. Además manifiesta que raramente se estudian propiedades de los productos como conductividad térmica o aislamiento al ruido.

Los residuos para su uso en cerámica pueden clasificarse atendiendo a diversos criterios. Uno de ellos es según su **constitución**, ya sea mayoritariamente **orgánica**, **inorgánica** o **mixta**. Esta distinción procede sobre todo del mayor aporte calorífico de los materiales orgánicos y de emisiones de CO₂. Los materiales inorgánicos con carbonatos también producen emisiones de CO₂ que aumentan con el contenido de carbonatos.

Otro criterio de clasificación es según el efecto que producen en el proceso y/o producto cerámico. Los efectos que tiene la incorporación de residuos dependen fundamentalmente del tipo de residuo en sí, de su dosificación, del proceso cerámico y de la pasta a la que se incorpora. No obstante los residuos se puede clasificar por su **efecto principal** como: sustitutos de arcilla, materiales de relleno, fundentes, formadores de poros y combustibles auxiliares. Los **sustitutos de arcilla** son materiales que contienen una fracción importante de materiales arcillosos crudos o cocidos. A este grupo pertenecen algunos residuos de tratamientos de aguas (Devant et al., 2011), cenizas de incineración de residuos urbanos (Wiebusch y Seyfried, 1997) y cenizas volantes de la industria papelera, residuos de lavado de caolines (Menezes et al., 2009), además de la chamota (Vieira y Monteiro, 2007).

Los **materiales de relleno** son residuos de diversa naturaleza que participan en los procesos de vitrificación de modo análogo al que lo hace el cuarzo. En este grupo se incluye lodos y cenizas de incineración de lodos de aguas residuales (Haiying et al., 2011; Lin y Weng, 2001; Merino et al., 2007), arenas de fundición (Alonso-Santurde et al., 2012) y lodos de refinado de acería.

Los **materiales fundentes** tienen una composición rica en óxidos alcalinos, básicamente K₂O y Na₂O, además se incluyen aquellos materiales que presentan boro. Estas sustancias favorecen la formación de fases líquidas. Los materiales que contengan boro (Abali et al., 2007; Christogerou et al., 2010, 2009) o alcalinos (Chidiac y Federico, 2007; Dondi et al., 2009; Loryuenyong et al., 2009; Pontikes et al., 2007) puede emplearse para reducir la porosidad del producto a igual temperatura de cocción o bajar la temperatura de cocción para la misma porosidad.

Los **combustibles en masa** son residuos que contienen sustancias volátiles y/o carbono fijo, ambos combustibles con determinado poder calorífico. A este grupo pertenecen lodos de la industria de papel, cenizas de gasificación (Fernández-Pereira et al., 2011), residuos de la industria del petróleo (Souza y Holanda, 2004) y serrín (Sveda, 2000).

Los **formadores de poros** son materiales que contienen generalmente un elevado contenido de materia orgánica que se quema en el proceso de cocción (Barbieri et al., 2013; Bories et al., 2014; de la Casa et al., 2012) y/o contenido de carbonatos alcalinotérreos (calcita, dolomita). Con el uso de formadores de poros orgánicos se pretende la producción de materiales porosos, ligeros y de baja conductividad térmica junto a un ahorro de combustible (Demir, 2008, 2006; Demir et al., 2005). Los materiales residuales inorgánicos con carbonatos en cantidades apreciables pueden usarse para favorecer el aumento de porosidad (Eliche-Quesada et al., 2012; Sutcu y Akkurt, 2010, 2009).

Los residuos pueden tener uno o varios efectos sobre la pasta cerámica a la que se incorporan. Este comportamiento depende del residuo en sí, de la pasta y de la temperatura de cocción. De este modo los lodos de papel pueden actuar como formadores de poros a baja temperatura y como fundentes, por el contenido en calcio de sus cenizas si las temperaturas son suficientemente elevadas.

En la industria los efectos que se buscan mayoritariamente son los de materiales fundentes, formadores de poros y combustibles en masa para respectivamente rebajar la temperatura de cocción, obtener porosidad con su aislamiento térmico asociado y mejorar la cocción ahorrando combustible.

Algunos autores (Moedinger et al., 2011) para los residuos distinguen entre: (1) materiales sustitutivos, aquellos que presentan propiedades arcillosas y que cambian a nivel microscópico las propiedades físico-químicas del producto acabado y (2) aditivos, aquellos que no presentan el propiedades arcillosas y solo cambian las propiedades a nivel macroscópico. No obstante esta clasificación no es fácil o directa en algunos casos.

La clasificación de los residuos de acuerdo al Catálogo Europeo de Residuos para estudiar su uso en cerámica es otra opción de agrupación en revisiones bibliográficas. Así lo hace Quijorna en su revisión para investigar las escorias del proceso Waeltz (Quijorna, 2013). En este trabajo se presenta una exhaustiva revisión bibliográfica del uso de todo tipo de residuos en materiales cerámicos durante los últimos quince años.

En la Tabla 2.8 aparece el listado de residuos con su código correspondiente.

Tabla 2.8 Códigos LER de la Lista Europea de Residuos

LER	Residuo
01	Residuos de la prospección, extracción de minas y canteras y tratamientos físicos y químicos de minerales
02	Residuos de la agricultura, horticultura, acuicultura, silvicultura, caza y pesca; residuos de la preparación y elaboración de alimentos
03	Residuos de la transformación de la madera y de la producción de tableros y muebles, pasta de papel, papel y cartón
04	Residuos de las industrias del cuero, de la piel y textil
05	Residuos del refino de petróleo, purificación del gas natural y tratamiento pirolítico del carbón
06	Residuos de procesos químicos inorgánicos
07	Residuos de procesos químicos orgánicos
08	Residuos de la fabricación, formulación, distribución y utilización (FFDU) de revestimientos (pinturas, barnices y esmaltes vítreos), adhesivos, sellantes y tintas de impresión
09	Residuos de la industria fotográfica
10	Residuos de procesos térmicos
11	Residuos del tratamiento químico de superficie y del recubrimiento de metales y otros materiales; residuos de la hidrometalurgia no férrea
12	Residuos del moldeo y del tratamiento físico y mecánico de superficie de metales y plásticos
13	Residuos de aceites y de combustibles líquidos (excepto los aceites comestibles y los de los capítulos 05, 12 y 19)
14	Residuos de disolventes, refrigerantes y propelentes orgánicos (excepto los capítulos 07 y 08)
15	Residuos de envases; absorbentes, trapos de limpieza, materiales de filtración y ropas de protección no especificados en otra categoría
16	Residuos no especificados en otro capítulo de la lista
17	Residuos de la construcción y demolición (incluida la tierra excavada de zonas contaminadas)
18	Residuos de servicios médicos o veterinarios o de investigación asociada (salvo los residuos de cocina y de restaurante no procedentes directamente de la prestación de cuidados sanitarios)
19	Residuos de las instalaciones para el tratamiento de residuos, de las plantas externas de tratamiento de aguas residuales y de la preparación de agua para consumo humano y de agua para uso industrial
20	Residuos municipales (residuos domésticos y residuos asimilables procedentes de los comercios, industrias e instituciones), incluidas las fracciones recogidas selectivamente

Como resultado de esta revisión y del posterior trabajo de otra autora (Coronado, 2014) se encuentra que las tres principales categorías de residuos más estudiadas son las siguientes LER 01, LER 10 y LER 19, indicados en la Tabla 2.9, Tabla 2.10 y Tabla 2.11 respectivamente.

Tabla 2.9 Estudios con residuos de código LER 01. Adaptado (Coronado, 2014)

Fuente del residuo	Residuos	Referencias
Industria piedra ornamental	Granito	(Menezes et al., 2002) (Menezes et al., 2005) (Monteiro et al., 2004) (Monteiro et al., 2004)
	Granito y caolín	(Campos et al., 2007) (Menezes et al., 2008) (Menezes et al., 2009)
	Caolín, granito y escoria de alto horno	(El-Mahllawy, 2008)
	Granito y residuos de mármol	(Acchar et al., 2006) (Dhanapandian y Shanti, 2009)
	Lodos de granito y cuarzo Mármol Polvo de piedra	(Torres et al., 2007) (Saboya et al., 2007) (Montero et al., 2009) (Moreira et al., 2008)
Explotación de canteras y minería	Minería del carbón Arcilla residual Escorias de minería de hierro Residuos mineros Residuos mineros y lodos residuales (LER19)	(Lemeshev et al., 2004) (Özkan et al., 2010) (Das et al., 2000) (Ramadan et al., 2001) (Junkes et al., 2011)

Tabla 2.10 Estudios con residuos de código LER 10. Adaptado (Coronado, 2014)

Fuente del residuo	Residuos	Referencias
Biomasa de plantas térmicas de producción de energía	Cenizas de fondo Cenizas volantes Cenizas de gasificación	(de la Casa y Castro, 2014) (Pérez-Villarejo et al., 2012) (Fernández-Pereira et al., 2011)
Plantas térmicas de carbón	Cenizas volantes	(Baspinar et al., 2010) (Cultrone y Sebastián, 2009) (Dondi et al., 2002a) (Dondi et al., 2002b) (Koukoulas et al., 2011) (Kute y Deodhar, 2002) (Lingling et al., 2005) (R. C. C. Monteiro et al., 2008) (Rego, 2009) (Zimmer y Bergmann, 2007)
	Cenizas volantes y borax	(Olgun et al., 2005)
	Cenizas volantes y residuos recubrimiento de metales	(Little et al., 2008)
Industria metalúrgica y del acero	Arenas de fundición Polvos residuales de olivino Escoria de alto horno	(Alonso-Santurde et al., 2010) (Alonso-Santurde et al., 2012) (Quaranta et al., 2010)
	Residuos de polvo de olivino	(Furlani et al., 2013)
	Escoria de alto horno	(Karamanova et al., 2011) (Ozdemir y Yilmaz, 2007)
	Escoria de acería	(Bantsis et al., 2011) (Shih et al., 2004) (Quijorna et al., 2011) (Quijorna, 2013)
	Residuos siderúrgicos	(Cerdeño, 2013) (Oliveira y Holanda, 2004)
Fabricación cerámica	Lodos sanitarios cerámicos, lodos de anodizado y vidrio	(Martelon et al., 2000)
	Sanitarios cerámicos y lodos de acería	(Faria et al., 2011)

Tabla 2.11 Estudios con residuos de código LER 19. Adaptado (Coronado, 2014)

Fuente del residuo	Residuos	Referencias
Planta de tratamiento de aguas residuales	Lodos residuales	(Cusidó et al., 2003) (Cusidó y Soriano, 2011) (Devant et al., 2011) (Jordán et al., 2005) (Kizinievič et al., 2013) (Martínez-García et al., 2012) (S. N. Monteiro et al., 2008) (Souza et al., 2008) (Szoke y Muntean, 2009) (Teixeira et al., 2011) (Weng et al., 2003)
Planta de incineración de residuos sólidos urbanos	Ceniza de lodos de depuradora urbana	(Haiying et al., 2011) (Lin y Weng, 2001) (Merino et al., 2007)
	Cenizas de lodos de depuradora, lodos e hilos de alfombras	(Anderson et al., 2002)
	Escoria de cenizas volantes	(Lin, 2006) (Shin y Kim, 2009)
	Cenizas volantes	(García Ubaque et al., 2010)

Con el código LER 02 *Residuos de la agricultura, horticultura, acuicultura, silvicultura, caza y pesca; residuos de la preparación y elaboración de alimentos* aparece un sector importante generador de residuos. La Tabla 2.12 muestra diversos estudios sobre la valorización de este tipo de residuos.

Tabla 2.12 Estudios con residuos con código LER 02

Fuente del residuo	Residuos	Referencias
Producción de arroz (fuente adicional en algunos casos)	Cáscara de arroz Cáscara y cenizas de cáscara Cáscara de arroz y lodos de tratamientos de agua	(Görhan y Şimşek, 2013) (Sutas et al., 2012) (Chiang et al., 2009)
Industria oleícola	Alpechín	(Mekki et al., 2008)
	Aguas de lavado de aceite	(de la Casa et al., 2009)
	Alperujo	(de la Casa et al., 2012) (La Rubia-García et al., 2012)
Elaboración de té	Residuos de té	(Demir, 2006)
Industria vinícola	Bagazo de uva	(Muñoz-Velasco et al., 2014a)
Varias	Fibras naturales	(Chan, 2011)
Varias	Bagazo, lodos de la industria cervecera, alpechín, granos de café	(Eliche-Quesada et al., 2011)
Viticultura	Astillas de sarmientos	(Velasco et al., 2015)

La mayoría de los residuos que aparecen en la Tabla 2.12, aun con diferente contenido de humedad, son de naturaleza mayoritariamente orgánica.

Respecto a la utilización de cenizas de combustión, la mayoría de los estudios se refieren a las cenizas procedentes de carbón, ya sean de fondo o volantes. El número de estudios relativos a la valorización de cenizas de combustión de biomasa es más reducido. En la Tabla 2.13 se indican los materiales examinados en las publicaciones más recientes.

Tabla 2.13 Estudios de valorización de cenizas de combustión de biomasa

Fuente del residuo	Residuo(s)	Referencias
Industria azucarera	Ceniza de bagazo de caña	(Teixeira et al., 2008) (Faria et al., 2012)
Industria extractora de aceite de girasol	Ceniza de pipa de girasol	(Quaranta et al., 2011)
Industria de transformación de la madera	Cenizas de combustión de madera	(Pérez-Villarejo et al., 2012)
Industria oleícola	Cenizas de gasificación de orujillo Cenizas de combustión de alperujo	(Fernández-Pereira et al., 2011) (de la Casa y Castro, 2014)

En España el sector de materiales de arcilla cocida es consumidor de residuos como materia prima. Las autorizaciones ambientales integradas, como se indica en el apartado de normativa ambiental sobre gestión de residuos, son fuente de diversos datos relativos a la gestión de residuos.

En la Tabla 2.14 se indican algunos ejemplos de industrias cerámicas que consumen residuos de diversa naturaleza. La distribución geográfica del consumo de residuos abarca todo el territorio nacional. El residuo más frecuentemente consumido es el constituido por residuos de obtención de papel y/o reciclado de papel y cartón. Otros materiales utilizados son arenas de fundición y machos y moldes de fundición con o sin colada. Como materiales biomásicos se encuentran la cáscara de almendra y el orujillo.

Tabla 2.14 Ejemplos de consumo de residuos en la industria de materiales de construcción de arcilla cocida (Fuente: Autorización Ambiental Integrada, AAI)

Empresa	Localidad (PROVINCIA)	Residuo	Consumo previsto t/año	Dato año AAI
TABICESA S.A.U.	Villanueva de la Serena(BADAJOS)	Lodos de reciclado papel	-	2008
PROCERAN, S.A.U.	Aguilar de la Frontera(CÓRDOBA)	Orujillo	-	2008
Cerámica Alcalá Villalta S.A.	Bailén(JAÉN)	Residuos tratamiento de pasta de papel, papel y cartón	720	2007
BLOCERBA	Bailén(JAÉN)	Lodos de papel	5100	2008
Ladrilleras Mallorquinas, S.A.	Felanitx (MALLORCA)	Cáscara de almendras	300	2008
Cerámica Tudelana, S.A.	Tudela (NAVARRA)	Pasta de papel	3178	2005
Cerámica Utzubar, S.A.,	Echarri-Aranaz (NAVARRA)	Pasta de papel Arenas de fundición	7643 -	2005 2007
Herederos Cerámica Sampredo S.A. / Cerabrick Grupo Cerámico, S.A.	Laredo (LA RIOJA) / Fuenmayor (LA RIOJA)	Desechos de pasta elaborada de papel y cartón Machos y moldes de fundición sin colada que no contienen sustancias peligrosas Machos y moldes de fundición con colada que no contienen sustancias peligrosas	7000 / 20000 10000 / 40000 10000 / 40000	2008
Mazarrón Termoarcilla, S.L.	Numancia de la Sagra (TOLEDO)	Lodos procedentes del reciclado destintado de papel	-	2008
Hermanos Ortiz Bravo, S.A.	Pantoja(TOLEDO)	Lodos de papel	-	2008
Ceramosa, S.L.	Villar del Arzobispo (VALENCIA)	Orujillo	2061	2012

En cualquier caso, el análisis cuantitativo para comparar los efectos de los residuos en la pasta cerámica no es posible pues los estudios difieren en las condiciones de cocción y fundamentalmente en el método de moldeo. En algunos estudios el moldeo de las piezas es por prensado (Eliche-Quesada et al., 2011; La Rubia-García et al., 2012), por extrusión sin vacío (Görhan y Şimşek, 2013) y mediante extrusión con vacío (de la Casa et al., 2012, 2009), procedimiento este último mayoritariamente empleado en la industria cerámica estructural. El método de moldeo determina en gran medida la densidad aparente en seco y de esta depende en parte la sinterización durante la cocción y las propiedades del producto cocido.

2.2.5. Normativa ambiental sobre gestión de residuos

El objetivo básico de la legislación ambiental europea es lograr un elevado nivel de protección del medio ambiente considerado globalmente (Unión Europea, 2008). La normativa fija una jerarquía en los procedimientos disponibles para la gestión de residuos, favoreciendo la prevención, la reducción y cuando sea posible la eliminación de los residuos, mejor si es en el punto de generación.

La normativa consta básicamente de la Directiva 2008/1/CE del Parlamento Europeo y el Consejo, de 15 de enero de 2008, relativa a la Prevención y el Control Integrados de la Contaminación y la Directiva Marco de Residuos, Directiva 2008/98/CE con la correspondiente Ley 10/98 en legislación española.

La Directiva 2008/1/CE, una modificación formal de la Directiva IPPC (Directiva 96/61/CE), tiene por objetivo reunir en un único acto la Directiva de origen y sus sucesivas modificaciones para ofrecer una mayor racionalidad y claridad, sin alterar ninguna de sus disposiciones fundamentales. La denominación Directiva IPPC corresponde a su título en inglés "Integrated, Prevention, Pollution and Control".

Entre los procedimientos disponibles de gestión de residuos, la Directiva IPPC favorece la reducción de producción de residuos en origen mediante la aplicación de las Mejores Técnicas Disponibles en cada sector industrial. Estas técnicas vienen definidas en los documentos conocidos como BREF (Barros et al., 2007; España, 2014).

En España la administración autonómica es la competente en la aplicación de la Directiva IPPC mediante la Autorización Ambiental Integrada (AAI). En la AAI se recoge todas las autorizaciones que una empresa de nueva creación o que solicita modificaciones en su instalación debe obtener para satisfacer la legislación ambiental. Este documento es de carácter público.

Para los productos cerámicos de arcilla cocida para construcción, hasta la fecha, no existe normativa sobre requisitos técnicos, ni métodos a emplear para determinar las prestaciones ambientales de un producto cerámico fabricado en todo o parte con residuos.

Actualmente, el comité técnico TC351 (*Construction Products: Assessment of Release of Dangerous Substances*) del Comité Europeo de Normalización (CEN) trabaja en un borrador para regular las sustancias potencialmente peligrosas que pudieran encontrarse en los productos de construcción.

Este comité técnico se compone de cinco grupos de trabajo (WG) que estudian los siguientes temas: (WG1) Lixiviación al suelo, aguas subterráneas y aguas superficiales, (WG2) Emisiones de sustancias al aire interior, (WG3) Radiación, (WG4) Terminología y (WG5) Contenido y análisis de eluatos. En esta línea se han estudiado una serie de ensayos de lixiviación para determinar la inertización de residuos durante la fabricación cerámica (Dijkstra et al., 2012; Venemans, 2014).

Los distintos grupos de trabajo han publicado diversos informes técnicos y un proyecto

de norma europea, *PREN 16687:2013 Construction Products - Assessment Of Release Of Dangerous Substances - Terminology*, cuya edición como norma está prevista para mayo de 2015. Los grupos de trabajo continúan su labor para completar la normativa en esta materia según el Mandato M/366 de la Comisión Europea al CEN.

HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

La producción de aceite de oliva e industrias asociadas originan una serie de residuos como el agua de lavado de aceite, el alperujo y las cenizas de combustión de alperujo, para los que no se ha alcanzado una gestión óptima en los aspectos energéticos y medioambientales.

Para otros residuos agroindustriales, con algunas características comunes a los aquí estudiados, se han encontrado alternativas de uso a escala industrial mediante: el aprovechamiento energético, el empleo como recurso para la obtención de diversos productos, el compostaje o como materia prima para productos de construcción.

La hipótesis fundamental que apoya el trabajo presentado en esta Memoria es la utilización de residuos de la industria oleícola e industrias afines como materias primas alternativas para la fabricación de productos cerámicos basándose en:

1. La disponibilidad de los residuos en grandes cantidades, a bajo coste y

en las proximidades de las potenciales industrias consumidoras.

2. La obtención de productos cerámicos de construcción con mejor aislamiento térmico por el efecto formador de poros de los residuos.
3. El potencial ahorro energético durante la cocción derivado del contenido energético de los residuos de naturaleza orgánica.
4. El incremento de los costes gestión de los residuos sin aprovechamiento alguno.

En esta Tesis Doctoral se realiza un estudio de la valorización de los residuos de la industria oleícola e industrias afines en la industria cerámica de arcilla cocida y de los pretratamientos necesarios a dar a los residuos. Entre los posibles pretratamientos se encuentran la trituración para el alperujo y la molienda, lavado con agua, seguido de micronización o no para las cenizas de alperujo.

El objetivo principal de esta investigación es determinar la máxima dosificación recomendable de cada residuo que puede usarse en una formulación cerámica sin modificar negativamente de forma apreciable las propiedades del producto fabricado, evaluando además los efectos energéticos, económicos y medioambientales.

Para el logro de este objetivo principal, se pretende la consecución de los siguientes objetivos específicos:

1. Determinar el efecto del uso de agua de lavado de aceite como agua de amasado en el producto durante el proceso cerámico y en las propiedades del producto acabado.
2. Analizar el efecto de sustitución de parte de las arcillas por alperujo (con y sin pretratamiento de trituración) en el producto durante el proceso cerámico y en las propiedades del producto acabado.
3. Seleccionar el pretratamiento de las cenizas de alperujo para su viabilidad de uso como materia prima cerámica y analizar la influencia de las mismas en el producto durante el proceso de fabricación y en las propiedades del producto acabado.
4. Evaluar mediante simulación los efectos energéticos, económicos y medioambientales del uso de estos residuos en el proceso de fabricación.

SIMULACIÓN DEL PROCESO

4.1. Introducción

El conocimiento de los efectos de residuos en el proceso de fabricación cerámica es de especial importancia si se quiere tener ciertas garantías de éxito en el uso de los mismos.

Mediante ensayos de laboratorio se puede estudiar el efecto de estos materiales en las propiedades de los productos en las distintas etapas del proceso de fabricación (moldeo, secado, cocción) y en el propio producto acabado.

La fase siguiente en el estudio de viabilidad del uso de residuos como materia prima es el ensayo a nivel de planta piloto, prueba semiindustrial o prueba industrial de pequeñas cantidades. Cada una de estas opciones presenta sus ventajas e inconvenientes. Otra opción, complementaria con las anteriores, es la simulación del proceso de uso de residuos como materia prima cerámica. En este caso, se parte de un caso o escenario base de una planta real, se recopilan datos de su funcionamiento y se

simula el proceso mediante un programa informático adecuado. A continuación, para el estudio de diversos escenarios, se introducen en cada escenario contemplado las modificaciones necesarias, básicamente de las materias primas, y se fijan ciertas variables de operación en el funcionamiento de la planta. Estas variables pueden ser temperaturas, composiciones y/o caudales de ciertas corrientes del proceso. Igualmente, se elige una base o referencia común para todos los escenarios de modo que pueda realizarse un análisis de los resultados.

El horno es el elemento de la planta cerámica objeto de mayor número de estudios de modelado o simulación. Así se ha propuesto un modelo, limitado a la zona de cocción del horno (Abbakumov y Mociu, 1981), basado en balances de materia y energía aplicados a los gases y a la carga cerámica. Más tarde se presenta un modelo (Yu, 1994) que representa la dinámica del proceso en el horno túnel. En este modelo, al igual que en el anterior, se conocen los perfiles de temperatura y concentración en oxígeno en la zona de cocción, para cada tipo de producto, según el tipo y dimensiones del horno.

Posteriormente otro autor desarrolla un modelo basado en algoritmos numéricos para predecir el perfil de temperatura en los gases del horno y en la carga cerámica (Santos, 2001). Este modelo puede determinar el uso del calor, las pérdidas de calor por las paredes, el calor asociado a los humos y el calor que transporta la carga. Gracias a los resultados obtenidos se consigue una reducción de las pérdidas de calor mediante un mejor aislamiento y una disminución del consumo de combustible con la extensión de la zona de enfriamiento. El punto clave de este trabajo es la comprensión de la importancia de conocer bien el fenómeno de transferencia de calor en el horno, tanto interna como externa. Como continuación a esta línea, se ha propuesto más recientemente para un horno túnel un modelo de transferencia de calor que aborda la transmisión de calor en tres dimensiones dentro del horno (gases y carga) y hacia fuera (paredes) mediante los mecanismos de conducción, convección y radiación (de Paulo y Pedro, 2009).

Las zonas de precalentamiento y enfriamiento rápido del horno también han sido objeto de estudio aislado de para su simulación. En la zona de precalentamiento, mediante un modelo unidimensional se describe el flujo gaseoso, la transferencia de calor entre el gas y los ladrillos junto con la evaporación del agua residual que entra con los ladrillos al horno (Mançuhan et al., 2011). En la zona de enfriamiento rápido, un modelo matemático simula los fenómenos de transferencia de calor y flujo de fluidos para calcular variables como flujo másico de aire y temperaturas de ladrillos y aire (Kaya et al., 2008). Con este modelo, la optimización consiste en minimizar la caída de presión total en la zona de enfriamiento mediante los perfiles de succión e influjo de aire y la entrada del aire del exterior.

La dinámica de fluidos computacional, CFD en inglés, es una herramienta usada para la simulación de sistemas que incluyen flujo de fluidos, transferencia de calor y otros procesos físicos (Andersson et al., 2012) como los que ocurren en el secadero y horno de una planta cerámica. Esta herramienta se basa en la resolución de ecuaciones del flujo de fluidos, expresadas en una forma especial, en una zona de interés, una vez se han especificado las condiciones conocidas límite de esta zona. Existen tres métodos

numéricos principales para la resolución de las ecuaciones: diferencias finitas, volúmenes finitos y elementos finitos. La simulación con CFD se aplica entre otros a procesos de secado (Jamaleddine y Raya, 2010) y a la mejora de la eficiencia de combustión y colocación de los quemadores en hornos (Hauck, 2005). También se ha realizado la simulación con CFD de hornos Hoffman (García et al., 2006) y la transmisión de calor en hornos túneles conectados y paralelos, con viaje de la carga en contracorriente (Meng, 2011). Esta disposición se conoce como recuperación de calor sólido-sólido, en donde las piezas calientes de un horno transmiten su calor a la frías del otro mediante una corriente de aire. Más recientemente, se ha simulado mediante CFD el funcionamiento de un horno para analizar el rendimiento, el perfil de temperatura, la colocación y distribución de quemadores, la distribución de la carga, la separación carga-techo del horno y las emisiones de CO, CO₂ y NO_x (Tehzeeb, 2013).

El objeto de este trabajo es desarrollar un modelo de simulación de una planta de fabricación de piezas de arcilla cocida para estudiar la influencia de la incorporación de residuos de la industria oleícola como materia prima. El modelo se ha desarrollado en Aspen Plus y está basado en la minimización de la energía libre de Gibbs.

4.2. Modelo

4.2.1. Diagrama de la planta

En la Figura 4.1 se muestra el diagrama de la planta cerámica. Se ha excluido la instalación de molienda por no formar parte de la simulación.

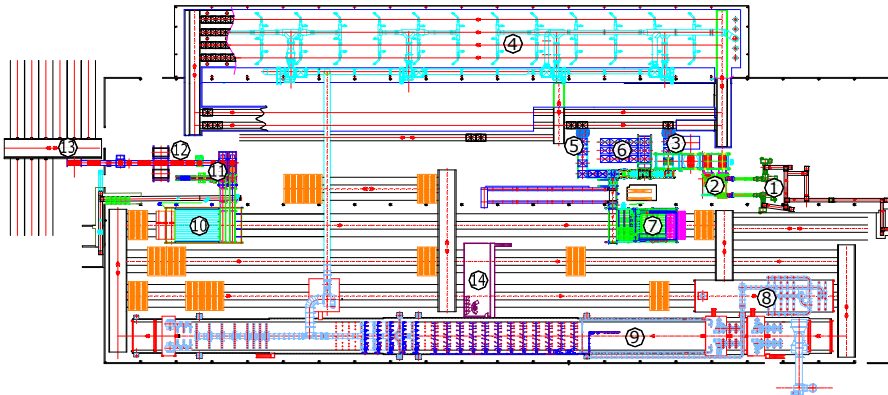


Figura 4.1 Diagrama de la planta cerámica: (1) Extrusoras, (2) Cortador de piezas, (3) Cargador de estanterías, (4) Secadero, (5) Descargador de estanterías, (6) Almacén de parrillas, (7) Apiladora, (8) Prehorno, (9) Horno túnel, (10) Desafiladora, (11) Empaquetadora, (12) Línea de hidrofugado, (13) Almacén temporal de paquetes, (14) Sala de control

Se describen a continuación los elementos principales de la planta:

1. Extrusoras. La planta cuenta con dos líneas de extrusión, una línea principal y otra de menor producción para piezas especiales.
2. Cortador de piezas: Corta las piezas al grueso requerido.
3. Cargador de estanterías: coloca las piezas cortadas en parrillas y estas sobre estanterías.
4. Secadero: conjunto de cámaras donde circulan las estanterías para secar las piezas.
5. Almacén de parrillas: zona para almacenamiento de parrillas.
6. Descargador de estanterías: máquina que descarga las parrillas de las estanterías y de éstas las piezas.
7. Apiladora: máquina donde se cargan las piezas sobre vagoneta.
8. Prehorno: Cámara donde se elimina la mayor parte de la humedad residual de las piezas a la salida del secadero.
9. Horno túnel: cámara donde se produce la cocción de las piezas.
10. Desapiladora: máquina que desempaquetan y mezclan las piezas cocidas.
11. Empaquetadora: instalación donde se empaquetan las piezas.
12. Línea de hidrofugado: Instalación donde opcionalmente se aplica un tratamiento de hidrofugado a algunos modelos de ladrillos.
13. Almacén de paquetes: zona de almacenamiento temporal.
14. Sala de control: en ella se sitúan los equipos de control, regulación y supervisión de la planta.

El horno, elemento principal de la instalación, tiene las siguientes características: constructor, Sacmi Forni S.p.a.; año de construcción, 2005; combustible, gas natural; máxima potencia térmica, 20500 kW; temperatura de funcionamiento, 1150 °C; temperatura máxima, 1250 °C y producción máxima prevista, 21520 kg/h (≈ 6 kg/s).

Para ilustrar el funcionamiento de la planta y para una mejor comprensión del diagrama ASPEN del proceso se muestra en la Figura 4.2 el diagrama simplificado de flujo de corrientes entre los equipos principales de la instalación.

En el horno se introducen en diferentes puntos dos tipos de corrientes de aire: a) el aire de enfriamiento rápido, que sirve para enfriar las piezas a alta temperatura y recoge la mayor parte del calor de enfriamiento de las piezas. Esta corriente de aire se dirige al secadero para evaporar el agua de amasado. b) Aire de enfriamiento: sirve para enfriar la parte inferior de las vagonetas y otros elementos del horno. Esta corriente se dirige al prehorno y es la encargada de eliminar la humedad residual que entra al prehorno. Por otra parte, el gas natural, el aire de combustión y en exceso y los humos no se mezclan con el aire de enfriamiento y aire de enfriamiento rápido.

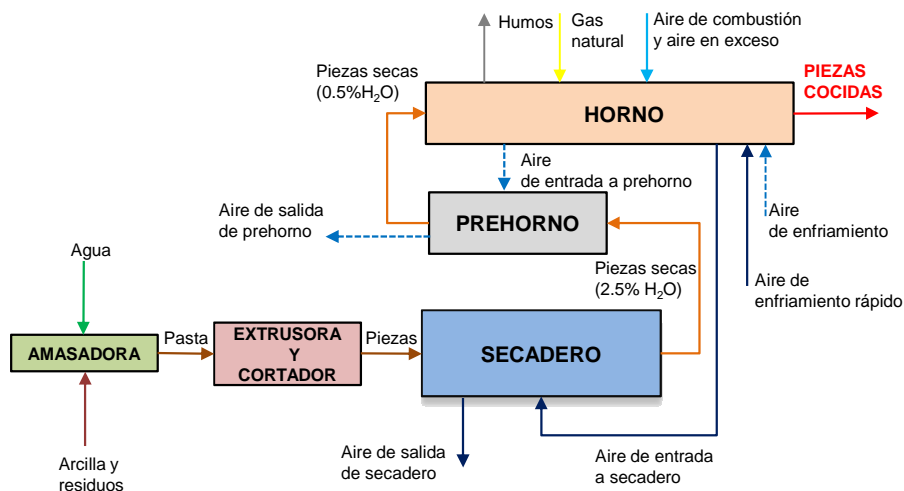


Figura 4.2 Diagrama simplificado de flujo de corrientes

4.2.2. Diagrama ASPEN del proceso

El diagrama de flujo en Aspen Plus del proceso se muestra en la Figura 4.3. La planta cerámica real, excluida la molienda, se ha representado en Aspen mediante diferentes tipos de bloques. Al no contar el programa con bloques equiparables a los equipos de la planta, se ha recurrido: a unidades ideales de mezcla y separación de corrientes tanto de flujos másicos como de calor (amasadora, mezcladores de corrientes de aire y combustible, humos, etc.); a modelos de usuario para secadero y prehorno mediante hoja de cálculo; y a una combinación de varios tipos de bloques para simular el horno.

El modelo se basa en las siguientes suposiciones principales:

- funcionamiento en estado estacionario e isotérmico en todo el proceso
- presión de trabajo, próxima a la atmosférica e igual en toda la instalación
- gases con comportamiento ideal
- las etapas de evaporación de agua, pirólisis y combustión de materia orgánica, combustión de gas natural y formación de fases minerales a partir de las materias primas minerales son instantáneas
- el contenido de azufre y cloro de materias primas es nulo
- se utilizan corrientes de calor para simular la transferencia de calor entre corrientes gaseosas y productos sólidos y viceversa
- las pérdidas de calor en los equipos de la instalación son idénticas en los distintos escenarios
- no se ha considerado el trabajo eléctrico de transporte de gases y sólidos en toda la instalación.

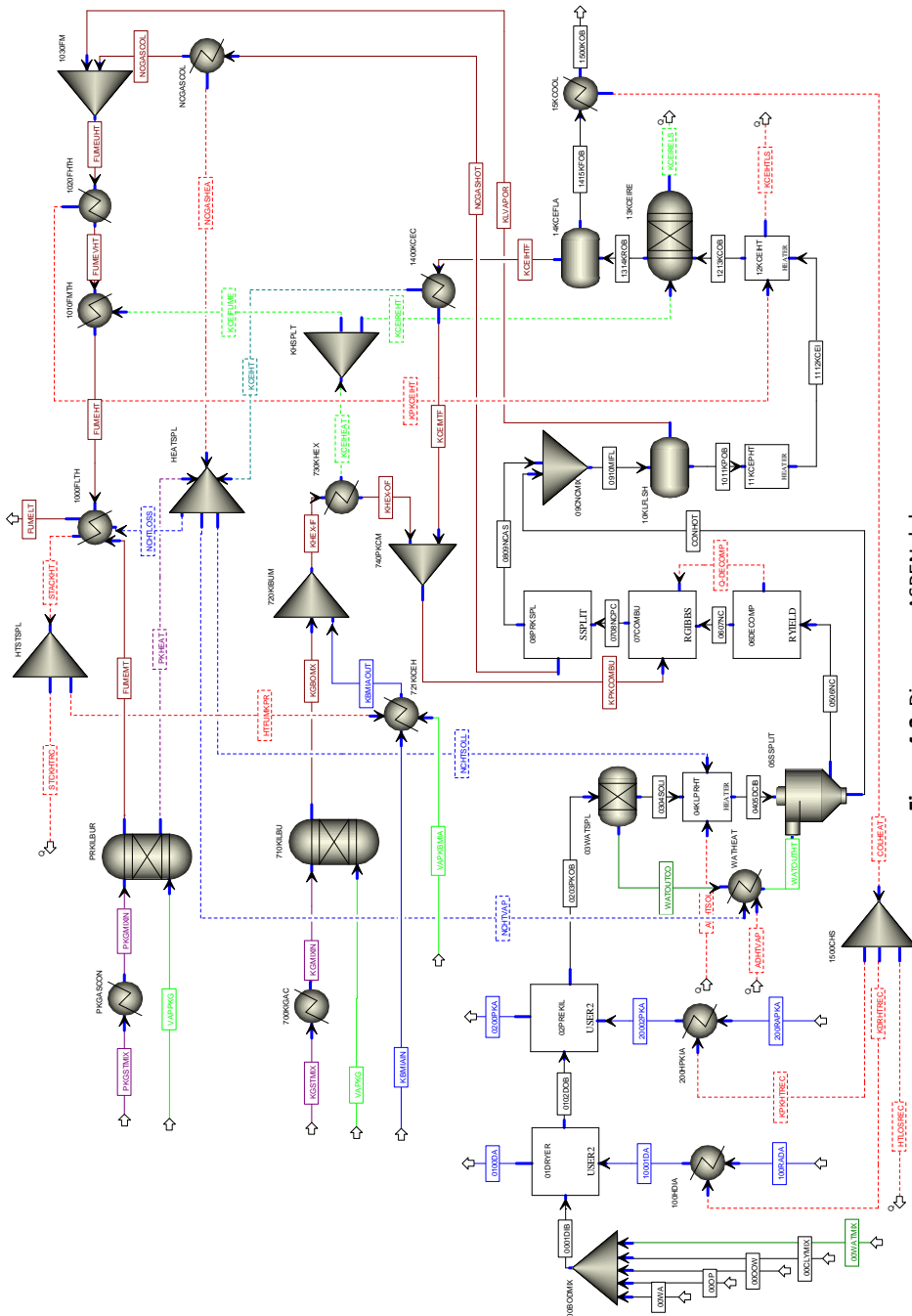


Figura 4.3 Diagrama ASPEN del proceso

El diagrama de flujo ASPEN consta de una sección principal compuesta por 16 bloques, desde la alimentación de materias primas (bloque 00BODMIX) hasta la salida de producto cocido (15KCOOL), varias secciones secundarias de alimentación de combustible con aire de combustión, recirculación de humos y transferencia de calor entre distintos bloques del diagrama y finalmente algunos bloques no asignados a secciones.

Para una más fácil visualización, las corrientes de materia se han representado como líneas continuas: color negro –fase mayoritaria sólida-, verde –agua líquida o vapor-, azul –aire-, violeta –mezcla estequiométrica aire/combustible y marrón –humos-. Para las corrientes de calor se usan líneas discontinuas con diferentes colores.

Los bloques de la **sección principal** (Figura 4.4 y Figura 4.5) son los siguientes.

- 00BODMIX: Mezclador de corrientes de materias primas (agua -00WATMIX-, mezcla de arcillas -00CLYMIX-, aguas de lavado -00OOW-, alperujo -00OP- y cenizas lavadas de alperujo -00WA-). Engloba el conjunto de amasadora, extrusora y cortador de piezas.
- 01DRYER: Modelo de usuario realizado en hoja de cálculo para simular el secadero. Las corrientes de alimentación son las piezas 0001DIB que entran al secadero cargadas en estanterías y el aire de secado 10001DA. Las salidas son las mismas piezas prácticamente secas 0102DOB cargadas en estanterías y el aire húmedo del secadero 0100DA.
- 02PREKILN: Modelo de usuario realizado en hoja de cálculo para simular el prehorno. Las corrientes de alimentación son las piezas 0102DOB de salida del secadero cargadas en vagoneta y el aire 20002PKA de secado del prehorno. Las salidas son las piezas secas y calientes 0203PKOB del prehorno cargadas en vagoneta y el aire 0200PKA de extracción del prehorno.
- 03WATSPL: Separador de corrientes y primer bloque para simular al horno. Divide las corrientes de entrada al horno en dos subcorrientes: una del agua residual WATOUTCO de entrada al horno y otra en los sólidos 0304SOLI que forman la pasta cerámica.
- 04KLPRHT: Bloque calentador de la pasta cerámica. Se corresponde al primer tramo de precalentamiento del horno hasta 500 °C. La corriente de salida de este bloque es 0405DCIB.
- 05SSPLIT: Bloque separador de subcorrientes que separa los componentes convencionales CONHOT (agua, compuestos que forman la pasta y, en su caso, cenizas lavadas de alperujo) de los no convencionales 0506NC (residuo seco de alperujo y aguas de lavado de aceite).
- 06DECOMP: Reactor de rendimiento que descompone los compuestos no convencionales agua de lavado de aceite y alperujo en H₂O, C, H₂, N₂, Cl₂, S y cenizas.

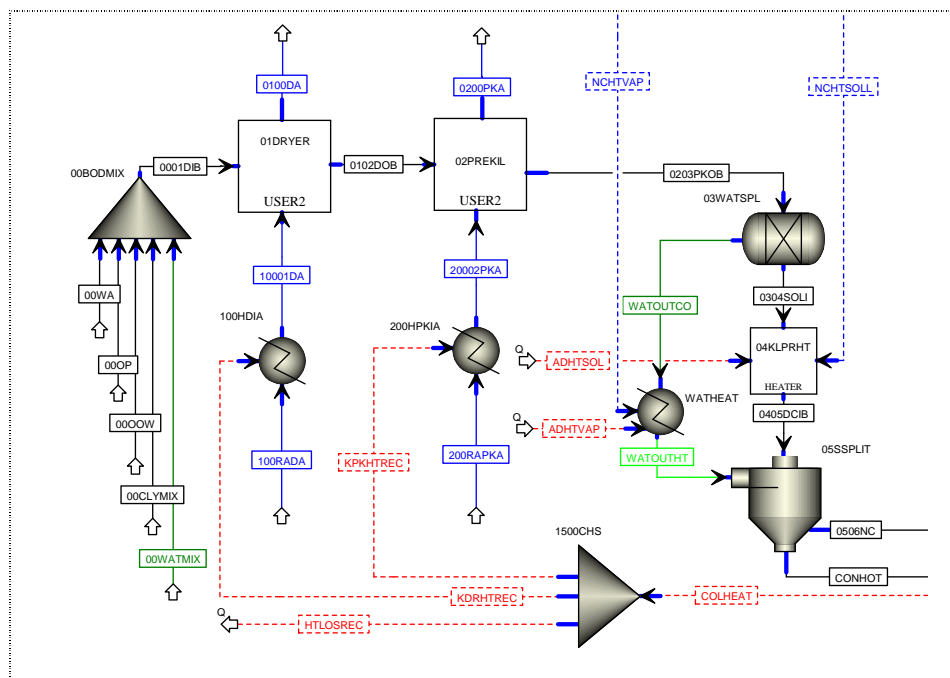


Figura 4.4 Sección inferior izquierda del diagrama ASPEN (sección principal)

- 07COMBU: Reactor de Gibbs, donde con los gases de la zona de precalentamiento del horno, se produce la combustión de los constituyentes de los compuestos no convencionales. Cuando la pasta cerámica contiene componentes no convencionales, entre los bloques 06DECOMP y 07COMBU hay una transferencia de calor Q-DECOMP, necesaria para la descomposición de estos compuestos.
- 08PRKSPL: Separador de los gases de combustión NCGASHOT de los compuestos no convencionales.
 - 09CNCMIX: Bloque mezclador de la corriente CONHOT (vapor del agua residual que entra al horno y pasta cerámica) y la corriente 0809NCAS (cenizas de combustión de no convencionales).
- 10KLFSLH: Bloque flash que separa en la corriente KLVAPOR el vapor del agua residual de la corriente de entrada 0910MIFL.
- 11KCEPHT: Bloque calentador para ajustar la temperatura de las piezas 1011KPOB en la zona intermedia de precalentamiento del horno.
- 12KCEIHT: Bloque calentador para elevar la temperatura de las piezas 1112KCEI hasta la temperatura máxima de cocción. El calor necesario KPKCEIHT para elevar la temperatura de las piezas procede del enfriamiento de los gases de combustión de la bóveda del horno. En este bloque se usa una corriente auxiliar de calor KCEIHTLS para

equilibrar la entrada de calor con la salida, que ha de ser nula.

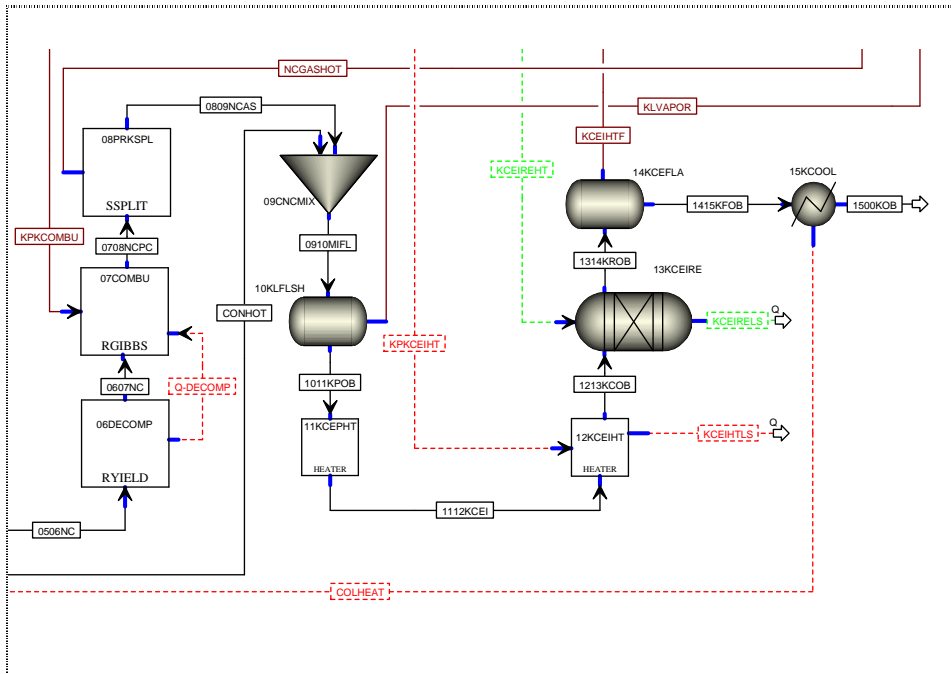


Figura 4.5 Sección inferior derecha del diagrama ASPEN (sección principal)

- 13KCEIRE: Reactor de Gibbs donde se produce la descomposición y transformación de las fases minerales de la pasta cerámica en las fases minerales de las piezas cocidas y las emisiones correspondientes. La corriente de esta mezcla es 1314KROB.
- 14KCEFLA: Bloque flash que separa la fase gaseosa KCEIHTF (vapor de agua y dióxido de carbono de la descomposición la pasta cerámica) de las fases sólidas 1415KFOB de las piezas cocidas.
- 15KCOOL: Bloque enfriador de las piezas cocidas desde máxima temperatura hasta su temperatura de salida del horno, 1500KOB.

La **sección quemadores de precalentamiento del horno** (Figura 4.6), parte superior izquierda del diagrama, está formada por un bloque calentador, acondicionador de gas, PKGASCON, y un reactor de Gibbs, PRKILBUR, donde se produce una combustión estequiométrica del combustible. Los humos de combustión FUMEMT se mezclan con el resto de humos FUMEHT en el bloque 1000FLTH.

La **sección quemadores de bóveda del horno** (Figura 4.6), que finalmente con la corriente de materia KPKCOMBU enlaza con el bloque 07COMBU (Figura 4.5), se compone, al igual que la anterior, de un bloque calentador, acondicionador de gas, 700KIGAC; un reactor de Gibbs 710KILBU, de combustión estequiométrica, un bloque

descomposición de arcillas.

- HTSTSPL (Figura 4.6): extrae el exceso de calor del horno, mediante la corriente de calor STACKHT, hasta enfriar los humos de chimenea FUMELT a su temperatura de salida. La corriente de calor STCKHTRC comprende en parte las pérdidas de calor del horno al ambiente no controladas.
- 1500CHS (Figura 4.4): transfiere el calor COLHEAT de las piezas en la zona de enfriamiento del horno al aire de entrada al secadero KDRHTREC, al prehorno KPKHTREC y al exterior HTLOSREC (calor no asignado y pérdidas de calor).

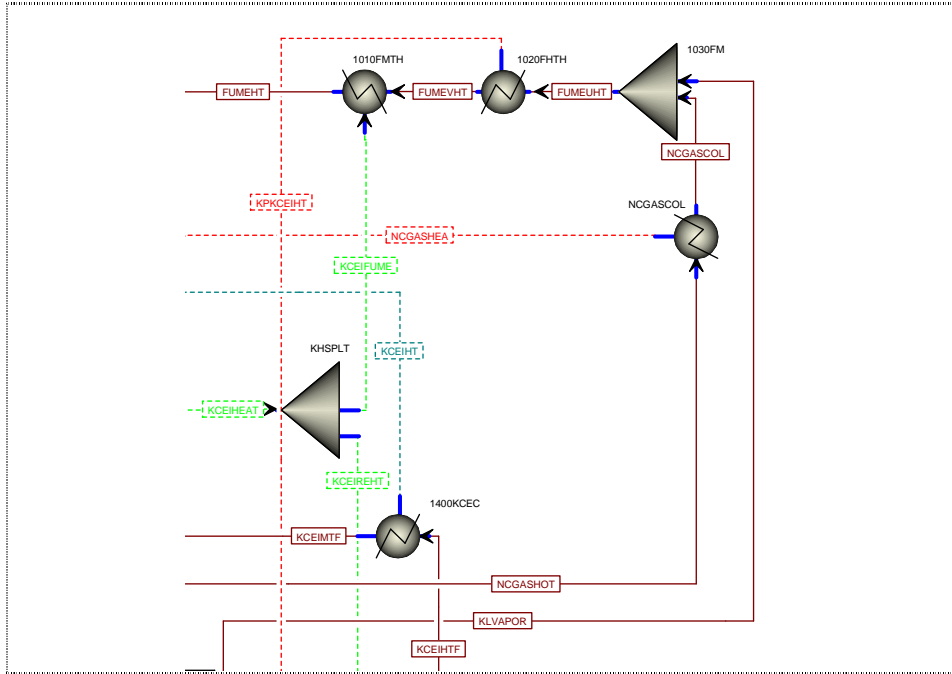


Figura 4.7 Sección superior derecha del diagrama ASPEN (inicio de enfriamiento de humos)

4.3. Resultados y discusión

Los datos de funcionamiento de la instalación en el escenario base corresponden a los obtenidos en una medición realizada en noviembre de 2013 durante la fabricación de una pieza de arcilla cocida HD que se comercializa actualmente. La mezcla de arcillas RB de esta pieza, tras su caracterización cerámica, ha sido la base para el estudio de incorporación de los tres residuos de la industria oleícola (de la Casa y Castro, 2014; de la Casa et al., 2012, 2009).

En la medición se han tomado datos de temperaturas, humedades de corrientes de aire y de piezas de arcilla, caudales máxicos y consumos de gas en distintos puntos de

la instalación. Los principales datos de operación de la planta aparecen en la Tabla 4.1. Con estos datos y mediante cálculos de balances de materia y energía se han determinado los datos necesarios de caudales y composiciones de las corrientes para efectuar la simulación en el escenario base. Una vez verificada esta simulación se ha pasado a estudiar los restantes escenarios.

Tabla 4.1 Principales datos de operación de la planta

Dato	Valor	Unidad
Producción	24	vagonetas/día
Piezas de 239*116*50(mm)	9072	ud./vagoneta
Peso de pieza cocida	1,585	kg/pieza
Consumo de gas natural	19695	Nm ³ /día
Producción de piezas cocidas	3,994	kg/s
Temperatura ambiente	10	°C
Humedad ambiente	50	%
Presión atmosférica	99100	Pa
Temperatura de las piezas a la entrada al secadero	18	°C
Temperatura de las piezas a la salida del secadero	36	°C
Humedad de las piezas a la entrada al secadero	21,0	%
Humedad de las piezas a la salida del secadero	2,5	%
Temperatura del aire de entrada al secadero	140	°C
Temperatura del aire de extracción del secadero	38	°C
Humedad del aire de extracción del secadero	85	%
Temperatura del aire a la entrada al prehorno	100	°C
Temperatura del aire de salida del prehorno	45	°C
Temperatura de las piezas a la entrada al prehorno	10	°C
Temperatura de las piezas a la salida del prehorno	65	°C
Humedad de piezas a la salida del prehorno	0,5	%
Temperatura de cocción	1020	°C
Temperatura de las piezas a la salida del horno	70	°C

4.3.1. Caracterización de las corrientes de alimentación

Los escenarios analizados se diferencian entre sí básicamente por el flujo y composición de la corriente de alimentación de pasta cerámica. Este flujo se selecciona de tal forma que el flujo obtenido de producto cocido sea lo más cercano posible al valor de referencia fijado, 1 kg/s de producto cocido. Se han examinado siete escenarios:

1. RB: alimentación de pasta cerámica RB y 21% de agua de amasado.
2. OOW: alimentación de pasta cerámica RB con agua de lavado de aceite OOW y flujo de agua de amasado igual a RB.
3. OP3: alimentación de pasta cerámica RB con 3% de alperujo y flujo de agua de amasado igual a RB.

4. OP6: alimentación de pasta cerámica RB con 6% de alperujo y flujo de agua de amasado igual a RB.
5. WA: alimentación de pasta cerámica RB con 10 % cenizas lavadas de alperujo y flujo de agua de amasado igual a RB.
6. MW: alimentación de pasta cerámica RB y 23% de agua de amasado.
7. 18CA: alimentación de pasta cerámica similar a RB en la que se ha cambiado el contenido de cuarzo (30%) y calcita (9%) por cuarzo (21%) y calcita (18%), manteniéndose el resto de la composición. El agua de amasado es 21%.

4.3.1.1. Corrientes sólidas

En la simulación la biomasa (agua de lavado de aceite y alperujo) se han especificado como corrientes de compuestos no convencionales con sus correspondientes análisis elementales y análisis próximo, que aparecen en la Tabla 4.2. El poder calorífico inferior de la biomasa se ha estimado mediante los modelos de propiedades HCOALGEN Y DCOALIGT que permiten igualmente determinar la entalpía de formación, la capacidad calorífica y densidad a partir de los análisis próximo y elemental.

Tabla 4.2 Composición del residuo seco de la biomasa

Parámetro	Agua de lavado de aceite	Alperujo
Análisis próximo	%	%
Humedad	0	0
Carbono fijo	22,03	22,1
Materia volátil	70,00	74,2
Cenizas	7,97	3,7
Análisis elemental		
Cenizas	7,97	3,7
Carbono	47,53	46,07
Hidrógeno	5,77	7,17
Nitrógeno	0,73	0,3
Oxígeno	38,00	42,76
Análisis de especies de azufre		
Pirítica	0	0
Sulfato	0	0
Orgánica	0	0

Las cenizas lavadas de alperujo, constituidas por fases cristalinas (detectables mediante rayos X) y amorfas (no asignables a compuestos por rayos X) se han especificado mediante estimación, a partir de su composición mineralógica y química, como una mezcla de compuestos convencionales realmente presentes y un compuesto convencional inerte que no participa en reacciones químicas, solo en procesos de calentamiento y enfriamiento. El compuesto seleccionado ha sido la albita. La composición especificada para las cenizas de alperujo aparece en la Tabla 4.3.

Tabla 4.3 Composición de las cenizas lavadas de alperujo

Composición	%			
Fases minerales	45			
Caolinita	Calcita	Apatito	Magnesita	Hematita
15	5	15	7,5	2,5
Fases amorfas	55			
SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	CaO	MgO
11,5	2,0	11,5	26,5	3,5

En la Tabla 4.4 aparecen los datos de caracterización de flujo y composición de alimentación a la planta. Los caudales de flujo total se incrementan ligera y sucesivamente de RB a OOW, OP3 y OP6 para obtener un flujo de producto cocido constante en torno a 1 kg/s. En el escenario WA es flujo de alimentación es el del escenario base. En los escenarios MW y 18CA, el flujo total de alimentación es mayor bien por el mayor contenido de agua de amasado (MW) o por la mayor pérdida de peso en cocción (18CA).

La pasta cerámica contiene biomasa en los escenarios OOW (agua de lavado), OP3 y OP6 (alperujo). La composición mineral es común en los escenarios RB, OOW, OP3, OP6 y MW. Los componentes de mayor a menor contenido son: moscovita, cuarzo, caolinita, óxido de hierro y pirofilita.

Tabla 4.4 Caracterización de la alimentación a la planta

Parámetro	Escenario							Unidad
	RB	OOW	OP3	OP6	WA	MW	18CA	
Flujo total	1,3201	1,3242	1,3334	1,3467	1,3201	1,3419	1,3798	kg/s
Flujo H ₂ O	0,2291	0,2291	0,2291	0,2291	0,2291	0,2509	0,2395	
Flujo OOW (seco)	-	4,05E-3	-	-	-	-	-	
Flujo OP (seco)	-	-	1,33E-02	2,66E-02	-	-	-	
Fracción másica de componentes inorgánicos								
Caolinita		0,20			0,195	0,20	0,20	
Pirofilita		0,03			0,027	0,03	0,03	
Moscovita		0,32			0,286	0,32	0,32	
Calcita		0,09			0,086	0,09	0,18	
Cuarzo		0,30			0,268	0,30	0,21	
Óxido de hierro		0,06			0,056	0,06	0,06	
Magnesita		-			0,008	-	-	
Apatito		-			0,016	-	-	
Fases amorfas		-			0,058	-	-	

4.3.1.2. Corrientes gaseosas

4.3.1.2.1. Combustible, aire de combustión y aire en exceso

En la instalación, asociados al horno, existen dos grupos de quemadores, los quemadores de precalentamiento y los quemadores de bóveda, para los que en la simulación se han empleado los reactores PRKILBUR y 710KILBU, respectivamente. La alimentación a estos reactores está formada por una mezcla estequiométrica de gas natural y aire. La composición del gas natural empleada, en volumen, es: metano (85,2%), etano (13,6%) propano (0,4%), nitrógeno (0,8%). La composición del aire usada, en volumen, es nitrógeno (79%) y oxígeno (21%). Por conveniencia, la humedad del aire se ha introducido en una corriente auxiliar.

El exceso de aire de combustión con el que funciona el horno se ha introducido en una corriente auxiliar KBMIAOUT que se mezcla con los humos de combustión KGBOMX de los quemadores de bóveda.

4.3.1.2.2. Corrientes del secadero

El aire de entrada al secadero, procedente de la zona de recuperación del horno, es la corriente encargada de evaporar la mayor parte del agua de amasado de las piezas hasta alcanzar una humedad residual del 2,5 %. Posteriormente, esta humedad se reduce en el prehorno hasta el 0,5%.

El balance de energía aplicado al secadero para el escenario RB mediante el modelo de usuario conduce a unas pérdidas de entalpía, diferencia entre la entalpía de las corrientes de entrada y de salida, de un 8,8%, valor que está próximo al valor promedio del 7% en el sector de materiales de arcilla cocida para construcción (Álvarez et al., 2012). En el resto de los escenarios se ha considerado unas pérdidas de calor similares para el modelo de usuario.

En la Tabla 4.5 se analizan tres escenarios, RB, MW y 18 CA. Bajo el escenario RB se engloban también los escenarios OOW, OP3 y OP6, pues el flujo de agua de amasado es el mismo y prácticamente igual el caudal de pasta. En el escenario MW, el porcentaje de agua de amasado es 2% superior en valor absoluto. En el escenario 18CA, el agua de amasado es 21 % pero el caudal másico de pasta es mayor, lo que supone un mayor caudal de agua de amasado.

A efectos prácticos, las diferencias de caudales de agua a evaporar en el secadero determinan mayores caudales de aire de entrada al secadero en los escenarios MW y 18CA para mantener constante el contenido de humedad del aire de salida del secadero, en torno al 85 %. Para evaporar el agua adicional respecto al escenario base RB, el caudal de aire de entrada al secadero ha de aumentarse aproximadamente un 8% y un 5 % para los escenarios MW y 18 CA, respectivamente.

Tabla 4.5 Caracterización del aire de entrada y de salida del secadero

Parámetro	Aire de entrada			Aire de salida			Unidad
	RB	MW	18CA	RB	MW	18CA	
Flujo total	6,154	6,666	6,451	6,355	6,890	6,662	kg/s
Temperatura	10			38			°C
Humedad relativa	50			85,0	85,3	83,5	%
Fracción molar							
H ₂ O	0,0061			0,0556	0,0567	0,0555	-
N ₂	0,7852			0,7461	0,7452	0,7462	
O ₂	0,2087			0,1983	0,1981	0,1983	
Fracción másica							
H ₂ O	0,0039			0,0355	0,0362	0,0354	-
N ₂	0,7641			0,7399	0,7393	0,7399	
O ₂	0,2320			0,2246	0,2245	0,2247	

4.3.2. Pérdidas de calor en el horno

El horno es el equipo del proceso dónde más pérdidas de calor se producen, básicamente por la mayor diferencia de temperatura que existe entre su interior y el exterior. Para la estimación de las pérdidas de calor por convección y radiación, excluida la solera por no tener datos relativos a la misma, se tienen en cuenta los datos que aparecen en la Tabla 4.6 y las siguientes ecuaciones.

$$\Delta H_p = q_{conv} \cdot A_{conv} + q_{rad} \cdot A_{rad} \quad [\text{Ec.4. 1}]$$

$$q_{conv} = C_c \cdot (T - T_{amb})^{1,25} \quad [\text{Ec.4. 2}]$$

$$q_{rad} = \varepsilon \cdot C_r \cdot \left[\left(\frac{T}{100} \right)^4 - \left(\frac{T_{amb}}{100} \right)^4 \right] \quad [\text{Ec.4. 3}]$$

Donde

- ΔH_p : pérdida de calor por convección y radiación (W)
- q_{conv} : densidad de flujo de calor por convección (W/m²)
- A_{conv} : área de pérdida de calor por convección (m²)
- q_{rad} : densidad de flujo de calor por radiación (W/m²)
- A_{rad} : área de pérdida de calor por radiación (m²)
- C_c : coeficiente de transmisión de calor por convección
 - superficie vertical: 1,85 J/(m²sK^{1,25})
 - superficie horizontal: 2,50 J/(m²sK^{1,25})
 - solera: 1,31 J/(m²sK^{1,25})
- T : temperatura media de la superficie
- T_{amb} : temperatura ambiente
- ε : emisividad de la superficie caliente. Valor estimado 0,95
- C_r : coeficiente de transmisión de calor por radiación [5,67 J/(m²sK⁴)]

Los resultados de la Tabla 4.6 indican que en el horno la mayor parte de la pérdida de calor estimada se produce por radiación y de ésta una gran parte en la zona de bóveda, como es de esperar por su mayor temperatura.

Tabla 4.6 Datos y resultados de pérdidas de calor en el horno

Parámetro					Unidad
Envolvente de un módulo de vagoneta	Longitud	Altura	Anchura		m
	4,8	3,5	7,2		
Superficie lateral de un módulo				33,60	m ²
Superficie techo de un módulo				34,56	m ²
Tª ambiente	10				°C
Zona de horno	Entrada	Pre calentamiento	Bóveda	Enfriamiento	
Nº de módulos	5	7	8	14	
Tª media lateral	11	23	28	21	°C
Tª media techo	12	27	50	36	°C
Superficie lateral	168,00	235,20	268,80	470,40	m ²
Superficie techo	172,80	241,92	276,48	483,84	m ²
Pérdidas de calor					kW
Convección	0,3	10,7	18,4	17,4	
Radiación	4,9	68,0	96,6	56,9	
Total convección	46,9				
Total radiación	226,5				
Total	273,4				

4.3.3. Corrientes de calor y balance de energía

Los datos relativos a las principales corrientes de calor de secadero y horno del diagrama ASPEN aparecen en la Tabla 4.7. La temperatura de referencia para el cálculo de la entalpía es 0 °C.

La entalpía de las corrientes de entrada al secadero está entre 970-980 kW. En el escenario MW, la entalpía de entrada es mayor por el mayor caudal de agua, similar aunque en menor grado ocurre para el caso 18CA, por mayor caudal másico de arcilla.

Tabla 4.7 Corrientes de calor y balance de energía

Parámetro	Escenario							Unidad
	RB	OOW	OP3	OP6	WA	MW	18CA	
Entalpía entrada secadero	971	971	971	971	971	983	978	kW
Pérdida entalpía secadero	85,6	85,6	85,6	85,6	85,6	85,6	85,6	
Calor adicional al secadero	0	0	0	0	0	70,1	32,6	
Pérdida entalpía secadero	8,8	8,8	8,8	8,8	8,8	8,7	8,8	%
Calor KDRHTREC	815	815	815	815	815	815	813	kW
Calor KPKHTREC	121	121	121	121	121	121	76	
Calor HTLOSREC	33	33	33	34	34	33	9	
Calor ADHTSOL	0	4	14	27	-2	0	21	
Calor ADHTVAP	0	0	0	0	0	0	1	
Calor STCKHTRC	460	465	474	489	467	461	483	
Calor HTB: balance de calor	493	494	493	496	503	494	470	
Calor KCEIREHT	241	241	241	241	241	241	287	

La pérdida de entalpía en el secadero, respecto a la entrada, es del orden del 9%. Para el caso MW es necesario el aporte de calor adicional para evaporar el 2% de agua adicional de la pasta. Este calor se estima en 70 kW respecto al escenario base RB. Para el escenario 18CA, si bien el agua de amasado porcentualmente es la misma, al ser mayor el caudal másico de arcilla para producir la misma cantidad de producto cocido, se requiere mayor caudal de agua de amasado. Esto requiere unos 32 kW de calor adicional al secadero para evaporación de agua.

En cuanto a las corrientes de calor, fundamentalmente del horno y de la salida de humos, el calor HTB comprende el calor no consumido en la instalación, correspondiente a pérdidas y calor no asignado. Se calcula a partir de la siguiente expresión:

$$HTB = STCKHRC + HTLOSREC - ADHTSOL - ADHTVAP \quad [\text{Ec.4. 4}]$$

El calor HTB es aproximadamente 495 kW, excepto para el escenario 18CA que asciende a 470 kW.

4.3.4. Consumo de gas

El proceso de cocción cerámica va asociado al consumo de combustible para llevar a cabo las reacciones cerámicas. En el escenario base RB, el consumo de gas es de 2,55 mol/s, lo que para una producción base de 1 kg/s de producto cocido supone 2,55 mol/kg producto. La introducción en el resto de escenarios de materia orgánica, con su poder calorífico asociado, o bien la modificación de la composición de la pasta, con variación de las reacciones cerámicas, modifica el calor necesario para la cocción y por tanto el consumo de gas.

En la Tabla 4.8 se observa cómo se reduce el consumo de gas a medida que aumenta el contenido de materia orgánica de la pasta (escenarios OOW, OP3 y OP6). El consumo

de gas se reduce, entre 14 y 84%, referido al consumo en precalentamiento, y entre 2,9 y 18%, referido al consumo total. Es importante destacar que las aguas de lavado, escenario OOW, producen un ahorro significativo en precalentamiento. Por otra parte, la introducción de alperujo al 6%, escenario OP6 casi cubre la demanda de calor en el precalentamiento, por lo que una cantidad mayor haría difícil el control de la cocción en esta etapa y no se recomienda.

Para el escenario con cenizas, WA, el consumo de gas indicado en la Tabla 4.8 es similar, si bien el balance de calor HTB, 503 kW, es ligeramente mayor al escenario base 493 kW, por lo que existe un ligero exceso de calor que, adecuadamente aprovechado finalmente conduce a un pequeño ahorro de gas.

Tabla 4.8 Consumo de gas en horno en varios escenarios

Parámetro de operación de horno	Escenario							Unidad
	RB	OOW	OP3	OP6	WA	MW	18CA	
Gas de precalentamiento	0,532	0,458	0,310	0,087	0,532	0,532	0,584	mol/s
Gas de bóveda	2,016							
Gas total	2,548	2,474	2,326	2,103	2,548	2,548	2,600	
Ahorro en precalentamiento	0	14	42	84	0	0	-9,8	%
Ahorro en gas total	0	2,9	8,7	18	0	0	-2,1	%

Por otra parte, una mayor agua de amasado no se refleja en los datos de la Tabla 4.8 por afectarse el funcionamiento del secadero, con la necesidad del aporte de calor adicional indicado anteriormente.

En el escenario de la pasta con un contenido en calcita del 18%, escenario 18CA, la modificación de las reacciones de cocción producen una mayor demanda de calor, que en el consumo de gas total supone un 2 % aproximadamente.

En el caso de los escenarios OOW, OP3 y OP6 las pastas cerámicas presentan un poder calorífico superior de 73, 255 y 520 kJ/kg de arcilla, respectivamente (de la Casa et al., 2012). Los anteriores poderes caloríficos representan el 2,4-7,3%, 8-25% y 17-52% del consumo calorífico para la fabricación de piezas de arcilla cocida, respectivamente (Rentz et al., 2001). El ahorro en el consumo de gas total predicho por la simulación para los escenarios OOW, OP3 y OP6 (2,9%, 8,7% y 18%) se encuentran dentro del rango estimado y se sitúan cerca del límite inferior de cada rango.

Finalmente, una mayor reducción del consumo de gas en cualquier escenario podría conseguirse mediante la reducción de la temperatura de salida de los humos y una menor caudal de aire en exceso, es decir, mediante un mayor factor de utilización del calor (Márquez Martínez, 2005). Sin embargo, esta opción cuenta con el inconveniente del posible alcance del punto de rocío en los humos y de una ineficiente transferencia de calor entre los humos y la carga al variar el flujo de los gases.

4.3.5. Emisión del horno

La emisión del horno, caudal y composición de humos, depende de las características de la pasta cerámica y del funcionamiento de la instalación, determinado por el consumo de gas. En la Tabla 4.9 se muestran los caudales máscicos y molares de humos así como su composición máscica y molar. De escenario a escenario existe una variación del caudal y composición de los humos.

El incremento de la materia orgánica en la pasta produce un aumento del caudal de humos y una disminución del contenido de CO₂, siempre y cuando el exceso de aire se ajuste para mantener un contenido de O₂ en los humos de 15-16 %, fracción molar 0,15-0,16.

Tabla 4.9 Caracterización de la emisión del horno

Parámetro de operación del horno	Escenario							Unidad
	RB	OOW	OP3	OP6	WA	MW	18CA	
Flujo máscico de humos	3,466	3,505	3,750	4,030	3,466	3,466	3,593	kg/s
Flujo molar de humos	121,9	123,2	131,6	141,2	121,8	121,9	125,8	mol/s
Fracción máscica								
H ₂ O	0,0441	0,0434	0,0408	0,0380	0,0435	0,0441	0,0438	
N ₂	0,7352	0,7350	0,7358	0,7363	0,7352	0,7352	0,7255	
O ₂	0,1715	0,1719	0,1749	0,1778	0,1715	0,1715	0,1694	
CO ₂	0,0492	0,0496	0,0485	0,0479	0,0499	0,0492	0,0613	
Fracción molar								
H ₂ O	0,0696	0,0686	0,0645	0,0601	0,0686	0,0696	0,0694	
N ₂	0,7462	0,7465	0,7484	0,7502	0,7466	0,7462	0,7396	
O ₂	0,1524	0,1529	0,1557	0,1586	0,1525	0,1524	0,1512	
CO ₂	0,0318	0,0321	0,0314	0,0311	0,0323	0,0318	0,0398	
t CO ₂ biomasa /t producto	0	0,007	0,022	0,044	0	0	0	
t CO ₂ total /t producto	0,171	0,174	0,182	0,193	0,173	0,171	0,220	

En el escenario 18CA, se tiene una mayor emisión de humos que en el escenario RB y la mayor concentración molar de CO₂ de todas, (0,0398) o lo que es lo mismo 3,98 % (v/v) en los humos húmedos.

En cuanto al contenido de humedad de los humos, este disminuye al introducirse bien materia orgánica en la pasta o se aumenta el contenido de calcita. La materia orgánica es más pobre en hidrógeno que el gas natural y la calcita aumenta la proporción de CO₂ en las emisiones por descomposición de la pasta cerámica y disminuye la proporción de H₂O procedente de la descomposición de los filosilicatos.

Respecto al índice de emisión t CO₂/t producto cocido, está comprendido entre 0,170 y 0,220 t CO₂/t producto cocido. Este índice aumenta con el contenido de materia orgánica de la pasta y es máximo para el escenario de pasta con 18% de calcita. En el inventario ICE (Hammond y Craig, 2011) se indica un valor de 0,230 t CO₂/t producto cocido para la arcilla cocida.

A efectos de comunicación de emisiones de gases de efecto invernadero, el CO₂

procedente de la combustión de materia orgánica o biomasa se contabiliza como cero. El valor del índice de emisión de procedencia de biomasa puede calcularse a partir de la composición de la corriente 0607NC. El índice efectivo de emisión, descontada la emisión de biomasa disminuye hasta 0,167, 0,160 y 0,149 t CO₂/t producto cocido para los escenarios OOW, OP3 y OP6, respectivamente. Esto representa una reducción de 2,3%, 6,5% y 13% respecto al escenario base RB.

4.3.6. Caracterización del producto cocido

La composición química y mineralógica del producto cocido viene determinada por la composición de la pasta y por las condiciones de cocción. En la caracterización de la pasta se observa que los escenarios pueden reunirse en tres grupos. El primero comprende los escenarios RB, OOW, OP3, OP6 y MW. El segundo está formado por WA y el tercero por 18CA. En el primer grupo, respecto a la alimentación, los escenarios se diferencian entre sí en que presenten o no un tipo de biomasa -compuestos no convencionales en la simulación- y en qué contenido.

Al considerarse que no existe reacción entre los productos de descomposición de la biomasa y la pasta, en los productos cocidos van a aparecer las cenizas de la biomasa. La composición en el producto de la fracción de compuestos convencionales depende de las condiciones de equilibrio consideradas, minimización de la energía de Gibbs, en el reactor 13KCEIRE. En la Tabla 4.10 se presenta la composición de los tres grupos de escenarios y el caudal másico de producto cocido.

Tabla 4.10 Caracterización del producto cocido

Producto cocido	Escenario							Unidad
	RB	OOW	OP3	OP6	WA	MW	18CA	
Flujo másico total	0,9999	1,0003	1,0004	1,000	0,9998	0,9999	1,0000	kg/s
Fracción másica								
Cuarzo	0,300	0,300	0,300	0,300	0,264	0,300	0,150	
Sanidina	0,244	0,244	0,244	0,244	0,218	0,244	0,255	
Anortita	0,273	0,273	0,273	0,273	0,237	0,273	0,484	
Mullita	0,118	0,118	0,118	0,118	0,119	0,118	0	
Gehlenita	0	0	0	0	0	0	0,043	
Hematita	0,065	0,065	0,065	0,065	0,061	0,065	0,068	
Fosfato cálcico	0	0	0	0	0,016	0	0	
Dióxido	0	0	0	0	0,022	0	0	
Fases amorfas	0	0	0	0	0,063	0	0	
Flujo no convencionales								
Cenizas aguas de lavado	0	3,23E-4	0	0	0	0	0	kg/s
Cenizas de alperujo	0	0	4,21E-4	9,82E-4	0	0	0	

Así, la composición de compuestos convencionales en el grupo de RB, OOW, OP3, OP6 y MW es común. La fase mineral mayoritaria es cuarzo (30%), seguida de anortita (27%), sanidina (24%), mullita (12%) y hematita (6,5%). Dentro de este grupo, para los

escenarios OOW, OP3 y OP6 aparecen las correspondientes cenizas de biomasa.

En el escenario WA, pasta con cenizas lavadas de alperujo, la composición del producto cocido se modifica ligeramente y aparecen nuevas fases, aunque no se modifica el orden de contenido de las fases mayoritarias. Las fases minerales mayoritarias son cuarzo (26%), anortita (24%), sanidina (22%), mullita (12%), hematita (6%) y las minoritarias dióxido (2,2%), fosfato cálcico (1,65) y fases amorfas (6,3%).

Finalmente, el escenario 18CA, pasta con 18% de calcita, es donde se produce una mayor variación de la composición del producto cocido. En este caso, la fase mayoritaria es anortita (48%), seguida de sanidina (26%), cuarzo (15%), hematita (7%) y gehlenita (4%), como nueva fase. En este escenario no aparece mullita y las fases que se forman son ricas en óxido de calcio.

4.4. Conclusiones

Se ha desarrollado un modelo de simulación de una planta cerámica usando Aspen Plus. El objetivo de este trabajo, conocer la influencia de la incorporación de residuos de la industria oleícola como materia prima, se ha alcanzado.

Del examen de los resultados se pueden extraer las siguientes conclusiones.

- **Funcionamiento del secadero.** Se requiere un aporte adicional tanto de calor, 70 kW, como de caudal de aire de secado, 8%, aproximadamente, en el secadero cuando se aumenta el agua de amasado de las piezas del 21 al 23%, escenario MW.
- **Funcionamiento del prehorno.** No hay variaciones significativas de operación siempre que lleguen al prehorno las piezas con el mismo nivel de humedad.
- **Funcionamiento del horno.**
 - La mayor parte de las pérdidas de calor se producen por radiación.
 - La biomasa produce una reducción del consumo de gas en la zona de precalentamiento que oscila entre 14% (2,9 % respecto al total) para el escenario OOW, pasta con aguas de lavado, y el 84% (18% respecto al total) para el escenario OP6 (pasta con el 6 % de alperujo), respectivamente.
 - El caudal de humos aumenta ligeramente en los escenarios de pasta cerámica con biomasa, desde 3,47 kg/s en el escenario RB hasta 4,03 kg/s, escenario OP6.
 - Igualmente, a mayor contenido de biomasa mayor es el índice de emisión de CO₂: 0,171, 0,174, 0,182, 0,193 t CO₂/t producto cocido para los escenarios RB, OOW, OP3 y OP6. Sin embargo, el índice de emisión efectivo es menor por el CO₂ de origen de biomasa con 0,007, 0,022 y 0,044 t CO₂/t producto cocido.
 - La hipotética elevación del contenido de carbonatos en la pasta al 18 % desde el 9% tiene mayor efecto en el índice de emisiones (0,220 t CO₂/t producto cocido) que la introducción de 6% de alperujo.

- **Composición del producto cocido.**

- En los escenarios con RB, OOW, OP3 y OP6 es casi idéntica con las siguientes fases en orden decreciente de contenido: cuarzo (30%), anortita (27%), sanidina (24%), mullita (12%) y hematita (6,5%) más cenizas de agua de lavado o de alperujo para los escenarios OOW y OP3/OP6, respectivamente.
- En el escenario WA, pasta con cenizas de alperujo, además de las fases anteriores aparece fosfato cálcico, dióxido y fases amorfas.
- El escenario 18CA, pasta con 18% de calcita, difiere significativamente del escenario base y de los escenarios con biomasa. En el escenario 18CA no aparece mullita y si en cambio gehlenita.

Como conclusión final, si bien la introducción de los residuos de la industria oleícola modifica diversas variables de operación y propiedades del producto acabado, los nuevos valores están dentro del intervalo habitual para estos parámetros. Además se consigue un importante ahorro de combustible en los escenarios de agua de lavado y alperujo. Para la producción de piezas de arcilla cocida de baja densidad (LD), la consecución simultánea de un importante ahorro de gas y reducción de emisiones de CO₂, el mejor escenario es OP6. Solo se recomienda no superar en el alperujo la adición del 6%, por el poder calorífico que lleva asociado. El escenario OOW, debido a los beneficios energéticos y medioambientales, se recomienda para la producción de piezas de arcilla cocida de alta densidad (HD) y de baja densidad (LD), en éste último caso con la adición de otros agentes formadores de poros.

Como líneas de trabajo futuro se pueden mencionar el estudio de la simulación con la inclusión de componentes minoritarios de la pasta como sales solubles y aditivos (carbonato de bario, plastificantes, etc.), la consideración de la combustión no completa de biomasa, la interacción de las cenizas de biomasa con las fases minerales de materias primas, etc.

DISCUSIÓN CONJUNTA DE RESULTADOS

La presente Tesis Doctoral consta de las siguientes publicaciones cuyas características se citan a continuación y que se reproducen en el ANEXO de esta Memoria:

1. *Autores (por orden de firma):* José Antonio de la Casa, Miguel Lorite, Juan Jiménez, Eulogio Castro.

Título: Valorisation of wastewater from two-phase olive oil extraction in fired clay brick production.

Publicación: *Journal of Hazardous Materials* **169**, 271-278, 2009.

2. *Autores (por orden de firma):* José Antonio de la Casa, Inmaculada Romero, Juan Jiménez, Eulogio Castro.

Título: Fired clay masonry units production incorporating two-phase olive mill waste (*alperujo*).

Publicación: Ceramics International **38**, 5027-5037, 2012.

3. *Autores (por orden de firma):* José Antonio de la Casa, Eulogio Castro.

Título: Recycling of washed olive pomace ash for fired clay brick manufacturing.

Publicación: Construction and Building Materials **61**, 320-326, 2014.

El plan experimental, Tabla 5.1, consta de una serie de combinaciones de valores para las variables de diseño respecto a cada uno de los residuos, la dosificación, los grados de molienda y los métodos de ensayo empleados.

El planteamiento del plan experimental permite obtener un flujo de información con unas entradas, las variables de diseño de libre elección y unas salidas, las variables dependientes o resultados, función de estas entradas. En la Figura 5.1 se muestra el diagrama de flujo de información del plan experimental.

La elección de valores para las variables de diseño se realiza atendiendo a la información disponible en bibliografía y a la experiencia. Se indican a continuación los principales criterios para la selección de la variables de diseño:

- Pasta base: formulación arcillosa de coste reducido, temperatura de cocción media, usada actualmente y apta para fabricar diversos tipos de productos.
- Residuos: tres residuos que se generan en la obtención de aceite de oliva.
- Dosificación: para cada uno de los residuos intervalo similar al empleado en residuos de naturaleza análoga.
- Grado de molienda: granulometría comúnmente empleada para materiales equivalentes.
- Consistencia: intervalo de valores viable industrialmente para obtener una humedad de moldeo media.
- Humedad residual: nula, para evitar problemas durante la cocción.
- Ciclos de cocción: en horno eléctrico de laboratorio en un intervalo de temperaturas que contiene la temperatura de cocción de la pasta base. Cocción en horno túnel cuando la programación de fábrica lo permite.
- Métodos de ensayo: para cada tipo de ensayo o análisis, el más comúnmente empleado y/o aquel que sigue un procedimiento normalizado.

Tras la realización del plan experimental, la discusión conjunta de resultados permite la comparación de los efectos de los diversos residuos en el producto y proceso cerámico de modo que es posible la deducción de conclusiones globales.

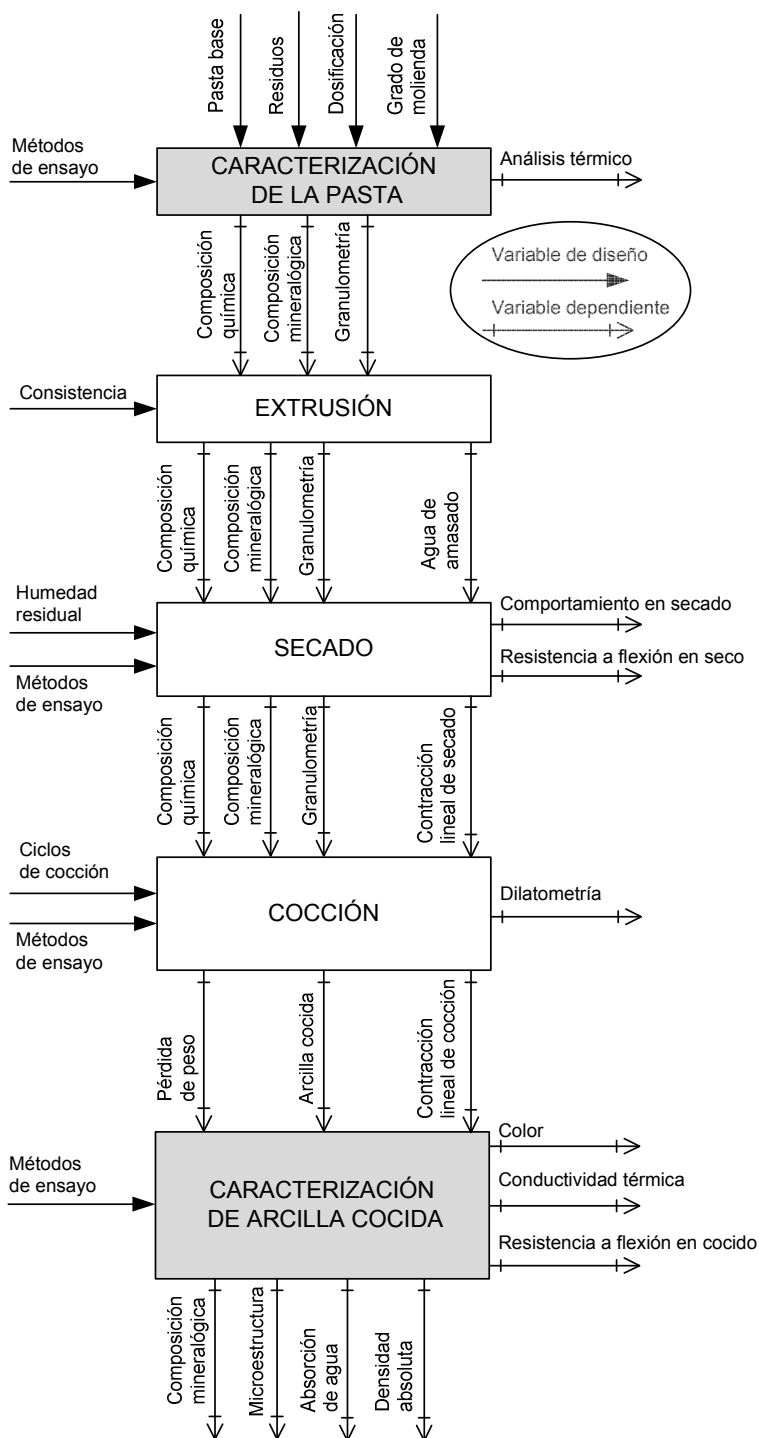


Figura 5.1 Diagrama de flujo de información del plan experimental

Tabla 5.1 Plan experimental y referencia de publicación de resultados

DETERMINACIÓN	RESIDUOS					PASTA CERÁMICA						
	OOW	AL	WA	MWA	RB	RB-OOW	RB97AL3	RB94AL6	RB88AL12	RB95WA5	RB90WA10	RB95MWA5
Caracterización físico-química	[1]	[2]										
Granulometría		[2]	[3]	[3]								
Composición química			[3]		[1]							
Composición mineralógica			[3]		[1]							
Análisis térmico		[2]										
Agua de amasado					[1]	[1]	[2]	[2]	[2]	[3]	[3]	[3]
Comportamiento en secado					[1]	[1]	[2]	[2]	[2]			
Contracción lineal de secado					[1]	[1]	[2]	[2]	[2]	[3]	[3]	[3]
Resistencia a flexión en seco					[1]	[1]	[2]	[2]	[2]	[3]	[3]	[3]
Dilatometría					[1]	[1]	[2]	[2]		[3]	[3]	[3]
Pérdida de peso en cocción					[1]	[1]	[2]	[2]	[2]	[3]	[3]	[3]
Contracción lineal de cocción					[1]	[1]	[2]	[2]	[2]	[3]	[3]	[3]
AC: Composición mineralógica					[1]	[1]	[2]	[2]	[2]			
AC: Microestructura					[1]	[1]	[2]	[2]	[2]			
AC: Absorción de agua					[1]	[1]	[2]	[2]	[2]	[3]	[3]	[3]
AC: Densidad absoluta					[1]	[1]	[2]	[2]	[2]	[3]	[3]	[3]
AC: Color					[1]	[1]	[2]	[2]	[2]	[3]	[3]	[3]
AC: Conductividad térmica					[3]	[3]		[3]				[3]
AC: Resistencia a flexión en cocido					[1]	[1]	[2]	[2]	[2]	[3]	[3]	[3]

AC: arcilla cocida; [1] : (de la Casa et al., 2009); [2]: (de la Casa et al., 2012); [3] : (de la Casa y Castro, 2014).

5.1. Caracterización de las materias primas

Las materias primas utilizadas son una pasta cerámica roja base, RB y residuos de la industria oleícola (aguas de lavado, OOW; alperujo, AL y cenizas lavadas de alperujo, solo molidas, WA, o molidas y micronizadas, MWA).

5.1.1. Pasta cerámica roja base RB

La pasta arcillosa usada ha sido suministrada por la empresa Cerámica Malpesa, S.A. (Bailén, JAÉN). La composición química y la caracterización mineralógica se indican en la Tabla 5.2. Los datos de difracción de rayos X indican que la pasta empleada es rica en filosilicatos con importantes contenidos de cuarzo y calcita. La dolomita y los feldespatos están presentes en pequeñas cantidades y también trazas de hematita, datos estos no cuantificados en la Tabla 5.2. La illita es el principal constituyente de los filosilicatos, además también se detectan caolinita y pirofilita. La composición mineralógica global es indicativa de una pasta adecuada para la fabricación de productos cerámicos estructurales (García-Ten et al., 2010; Lassinantti et al., 2010). La composición química refleja elevados contenidos de cuarzo (53,27%) y de alúmina (15,97%) debido fundamentalmente a los contenidos de illita, caolinita y pirofilita. El contenido de CaO (5,88%) es debido a la calcita.

Tabla 5.2 Composición química y caracterización mineralógica de la pasta RB

Contenido de óxido (%)										
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	PPC
53,27	15,97	6,39	0,06	1,92	5,88	0,4	3,82	0,77	0,14	9,69
Caracterización mineralógica										
Composición global (%)	Filosilicatos		Cuarzo	Calcita	Dolomita	Feldespatos				
	59		30	9	trazas	trazas				
Minerales arcillosos (%)	Illita			Caolinita	Pirofilita	Esmectita				
	60			35	5	-				

5.1.2. Agua de lavado de aceite

El agua de lavado de aceite se ha recogido de la centrífuga vertical de una industria local que funciona según el sistema de obtención de aceite de oliva de dos fases y su caracterización se muestra en la Tabla 5.3.

Tabla 5.3 Caracterización físico-química del agua de lavado de aceite y de su residuo seco

Agua de lavado de aceite (%)					
pH	Acidez a pH=8,3 (mg CaCO ₃ dm ⁻³)	Densidad (kg·dm ⁻³)	Conductividad eléctrica (mS·m ⁻¹)	Residuo seco (%)	DQO (mg·dm ⁻³)
5,17	680	1,012	3,04	2,51	7840
Residuo seco					
Materia orgánica (%)		92,03	C (%)	H (%)	N (%)
Cenizas (%)		7,97	47,53	5,77	0,73

Dado que el contenido de calcita de la pasta es 9% y la acidez del agua de lavado de aceite 680 mg CaCO₃dm⁻³, la pasta tiene capacidad más que suficiente para neutralizar la acidez del agua de lavado.

El poder calorífico superior del residuo seco del agua de lavado estimado a partir de su análisis elemental siguiendo una ecuación propuesta para varios tipos de biomasa (Sheng y Azevedo, 2005) resulta ser igual a 18,82 MJ/kg.

5.1.3. Alperujo

El alperujo, al igual que el agua de lavado de aceite, se ha tomado de una industria que opera según el sistema de obtención de aceite de oliva de dos fases. El alperujo se ha utilizado en esta investigación con dos granulometrías, tal como se recibe y tras su molienda en molino coloidal (de la Casa et al., 2012). Los resultados del análisis granulométrico muestran que el tamaño de los huesos de aceituna difiere significativamente. Las principales fracciones son (2,5-4) mm y (0,5-0,8) mm, con 34,8% y 31,3% para alperujo y alperujo molido, respectivamente. Además todos los fragmentos de hueso en el alperujo son mayores de 1 mm, mientras en el alperujo molido, la fracción equivalente, es decir, la retenida acumulada por encima de 1 mm, solo asciende al 12,1%.

Adicionalmente, a efectos de su uso como materia prima cerámica, los resultados de su caracterización (de la Casa et al., 2012) se muestran en la Tabla 5.4.

Tabla 5.4 Caracterización físico-química de alperujo, alperujo seco y del hueso de aceituna

Parámetro	Valor	Unidad
Alperujo		
Residuo seco	36	%
Contenido de hueso seco	0,21	kg/kg alperujo
Contenido de hueso seco	0,46	kg/kg alperujo seco
Residuo seco		
Poder calorífico superior	21,90 ^a /20,06 ^b	MJ/kg
Análisis inmediato		
Materia volátil	74,2	%
Carbono fijo	22,1	%
Cenizas	3,7	%
Análisis elemental		
C / H / N	49,81 / 6,47 / 1,00	%
Hueso de aceituna		
Poder calorífico superior	-/19,58 ^b	MJ/kg
Análisis inmediato		
Materia volátil	78,0	%
Carbono fijo	21,5	%
Cenizas	0,5	%
Análisis elemental		
C / H / N	46,07 / 7,17 / 0,30	%

^a Valor medido; ^b Valor estimado (Sheng y Azevedo, 2005)

5.1.4. Cenizas de alperujo y cenizas lavadas de alperujo

Las cenizas de alperujo (A) se han recogido del fondo de un incinerador de una instalación industrial local de extracción de aceite de orujo donde se utiliza alperujo como combustible. La composición de las cenizas depende de la composición del alperujo y de las condiciones de operación del incinerador (Nogales et al., 2011). En este trabajo las cenizas de alperujo se han usado a escala de laboratorio en dos condiciones tras su lavado para eliminar la mayor parte de su fracción soluble. El proceso de pretratamiento ha consistido en tres o cuatro operaciones: molienda, lavado y secado, para las cenizas WA; o bien, molienda, lavado, secado y micronización, para las cenizas MWA (de la Casa y Castro, 2014).

Tabla 5.5 Composición química de cenizas de alperujo (A) y cenizas lavadas de alperujo (WA)

Ceniza	Contenido de óxido (%)										
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	PPC
A	16,44	7,03	2,16	0,04	6,83	35,43	< LD	19,69	0,20	6,01	5,60
WA	18,54	7,66	2,37	0,05	7,14	37,78	< LD	11,31	0,25	6,51	8,57

LD: límite de detección; PPC: pérdida de peso por calcinación

Los óxidos formadores de red (>10%) en orden descendente de abundancia son CaO, K₂O and SiO₂ para la ceniza de alperujo y CaO, SiO₂ and K₂O para la ceniza de alperujo lavada, WA. Los óxidos mayoritarios (1–10%) ordenados similarmente son Al₂O₃, MgO, P₂O₅ y Fe₂O₃, mientras que TiO₂ y MnO son óxidos minoritarios (0,1–1%) para ambos tipos de cenizas.

El contenido de carbonatos en cenizas de alperujo y cenizas lavadas de alperujo es 23,8% y 17,8%, respectivamente. La Figura 5.2 muestra el difractograma de rayos X de la ceniza lavada de alperujo. Las fases identificadas son apatito, calcita, caolinita y magnesita. Según su composición química, la ceniza de alperujo lavada se clasifica como tipo “C”, que se compone de carbonatos, oxihidróxidos, vidrio, silicatos y algunos fosfatos y sulfatos (Vassilev et al., 2013).

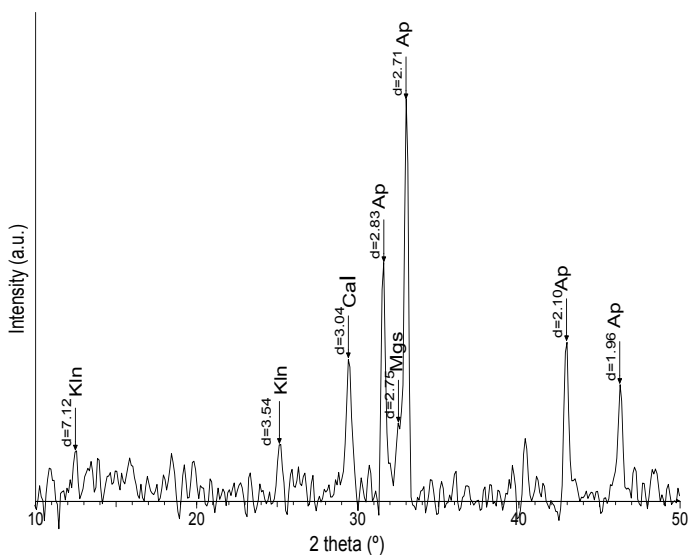


Figura 5.2 Difractograma de rayos X de cenizas de alperujo lavadas

Los resultados de granulometría de las cenizas WA y MWA se muestran en la Tabla 5.6 e indican una clara diferencia entre ambas. En las cenizas micronizadas la fracción menor de 0,063 mm representa el 98% mientras que en las cenizas molidas esta

fracción solo alcanza el 23%.

Tabla 5.6 Granulometría de cenizas de alperujo lavadas: molidas (WA) y micronizadas (MWA)

Tamiz (mm)	Fracción retenida (%)									
	1,200	1,000	0,800	0,500	0,400	0,200	0,125	0,100	0,063	0
Ceniza WA	0,10	0,60	3,00	9,90	7,60	17,70	14,20	8,20	15,60	23,10
Ceniza MWA	0	0	0	0	0,04	0,43	0,02	0,02	1,28	98,21

5.2. Propiedades tecnológicas

5.2.1. Efectos formador de poros y plástico de los residuos

La incorporación a una pasta cerámica de residuos produce unos efectos cuyo conocimiento es esencial para determinar si su empleo es adecuado al uso previsto del producto y al proceso de fabricación. Dondi reúne los materiales por su efectos principales en cuatro grupos según sean: (1) formadores de poros y plásticos, (2) promotores de sinterización y plásticos, (3) promotores de sinterización y no plásticos, o bien (4) formadores de poros y no plásticos (Dondi, 2014).

La clasificación en un grupo u otro se realiza atendiendo al valor de dos índices, Q_x y Q_y definidos en la ecuación [Ec 2.1]. El índice Q_x indica la variación relativa, de una propiedad relacionada con la porosidad del producto cocido, en una formulación cerámica a la que se incorpora el residuo, respecto a la formulación sin el residuo y por unidad de residuo empleado. Normalmente suele expresarse en porcentaje. Como característica del producto cocido puede emplearse la absorción de agua, la porosidad o la inversa de la densidad absoluta. El índice Q_y es análogo a Q_x salvo que se refiere a la variación relativa de una propiedad relacionada con la plasticidad, como el agua de amasado (para una consistencia dada), el índice de plasticidad o el índice de azul de metileno.

La representación en un diagrama cartesiano de Q_x y de Q_y de distintos residuos puede estar en cualquiera de los cuatro cuadrantes, como aparece en la Figura 2.23. En el primer cuadrante están los materiales formadores de poros y plásticos; en el segundo, los promotores de sinterización y plásticos; en el tercero, los promotores de sinterización y no plásticos; y por último, en el cuarto, los formadores de poros y no plásticos.

Para el cálculo de Q_x y Q_y de los residuos aquí estudiados se selecciona como propiedad relacionada con la plasticidad el agua de amasado a una consistencia dada y como propiedad relacionada con la porosidad, la inversa de la densidad absoluta.

En la Tabla 5.7 aparecen los datos del contenido de residuos, agua de amasado y valor

Qy de las composiciones cerámicas estudiadas. Los valores de Qx, que son dependientes de la densidad absoluta, se han calculado para las tres temperaturas de cocción en horno eléctrico: 1000, 1025 y 1050°C. Los valores de Qx no se han calculado para la cocción de 1020°C en horno túnel por no tenerse datos para todas las composiciones.

Tabla 5.7 Contenidos de residuos, agua de amasado y valor Qy de la composición cerámica

Composición	Contenido de residuo (base seca)	Agua de amasado	Qy
	%	%	%
RB	0	21,1	-
RB-OOW	0,39	21,9	9,7
RB97AL3	1,17	21,2	0,2
RB94AL6	2,38	21,4	0,5
RB88AL12	4,94	24,8	3,5
RB95WA5	5,3	22,5*	1,3
RB90WA10	10,5	23,9*	1,3
RB95MWA5	5,3	24,2*	2,8

(*)Valores estimados para consistencia de extrusión de 2,4 kg/cm².

Las composiciones RB95WA5, RB90WA10 y RB95MWA5 se han extrusionado realmente a unas consistencias de penetrómetro de 3,2, 3,2 y 2,8 kg/cm² para unos contenidos de humedad de 22,0, 23,4 y 23,1%, respectivamente. A efectos comparativos, se ha estimado el contenido de humedad de estas composiciones para extrusionar a una consistencia de 2,4 kg/cm² a partir de los datos de humedad y consistencia de estas composiciones RB95WA5 y RB90WA10 junto con la de la composición RB. Para ello, se ha considerado que la consistencia decrece linealmente con la humedad y aumenta linealmente con el contenido de material alternativo (para pequeñas variaciones de ambos).

En el caso de la composición RB95MWA5, el agua de amasado para una consistencia de 2,4 kg/cm² se estima considerando que un incremento de agua amasado de 1,1%, igual a la que hay entre las composiciones RB95WA5 y RB95MWA5, ambas con 5% de cenizas lavadas, aunque de distinta granulometría, produce equivalente reducción de consistencia, es decir, 0,4 kg/cm², pasando de 2,8 a 2,4 kg/cm² en RB95MWA5 (agua de amasado, 24,2 %). En la Figura 5.3 se muestran los valores de los índices Qx y Qy, o efectos principales de los residuos.

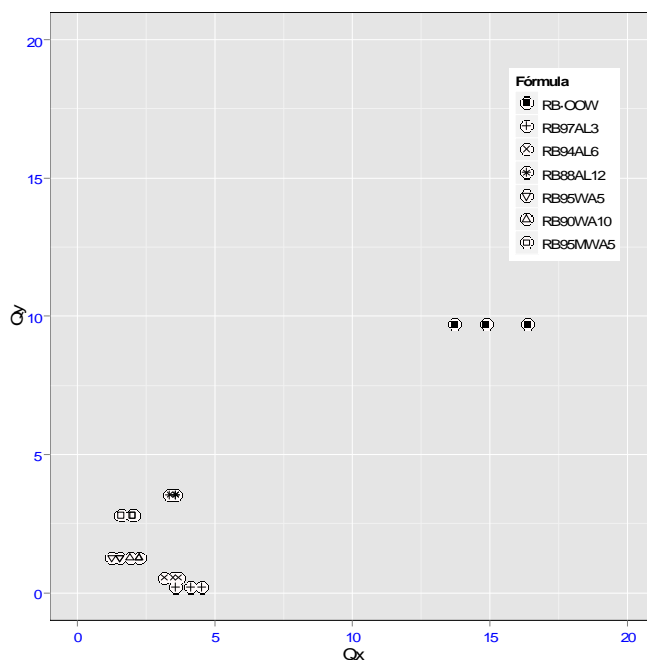


Figura 5.3 Efectos formador de poros y plástico de los residuos

Como puede apreciarse en la Figura 5.3 ambos efectos principales son positivos y se sitúan por tanto en el primer cuadrante. Dentro de este se distribuyen en dos grupos claramente diferenciados. El agua de lavado de aceite presenta los valores mayores de los efectos principales. Así un 1% de residuo seco de agua de lavado en composición con la arcilla RB (base seca) produciría un aumento de un 15% aproximadamente de la inversa de la densidad absoluta y un incremento del orden del 10 % del agua de amasado.

Por otra parte, el alperujo y las cenizas lavadas forman otro grupo, que en conjunto tiene unos efectos principales inferiores al 5%. Respecto al efecto formador de poros, el alperujo presenta valores medios ligeramente mayores y las cenizas de ambas granulometrías valores similares entre sí. En cuanto al efecto plástico, el alperujo es más plástico que las cenizas lavadas de alperujo a altas dosificaciones y menos a dosificaciones bajas. El efecto plástico se incrementa con la dosificación de alperujo. Las cenizas lavadas de alperujo presentan un efecto plástico constante con la dosificación pero dependiente de la granulometría. Las cenizas lavadas de alperujo micronizadas aumentan el agua de amasado más que las cenizas no micronizadas, aunque menos que la mayor dosificación de alperujo.

Las diferencias en el efecto formador de poros, dispersión horizontal de los puntos, dentro de cada composición se debe al efecto de la temperatura. Las mayores diferencias se encuentran para las aguas de lavado de aceite y para la composición con

alperujo al 3 %, es decir, aquellas que tienen el menor porcentaje de residuo.

Finalmente, si bien las aguas de lavado de aceite destacan por su efectos formador de poros y plástico, en la práctica, la disminución de la densidad y el aumento del agua de amasado no es excesivamente grande debido al reducido contenido de residuo seco (2,51%) de las aguas de lavado de aceite y al contenido necesario de estas para la extrusión de la pasta.

5.2.2. Relación entre agua de amasado y resistencia mecánica en seco

Como se ha indicado anteriormente, la incorporación de residuos modifica el agua de amasado como consecuencia de la variación de la plasticidad. En la Figura 5.4 se representa la variación, respecto a la composición base RB del resto de pastas estudiadas, de características como agua de amasado y resistencia a flexión en seco.

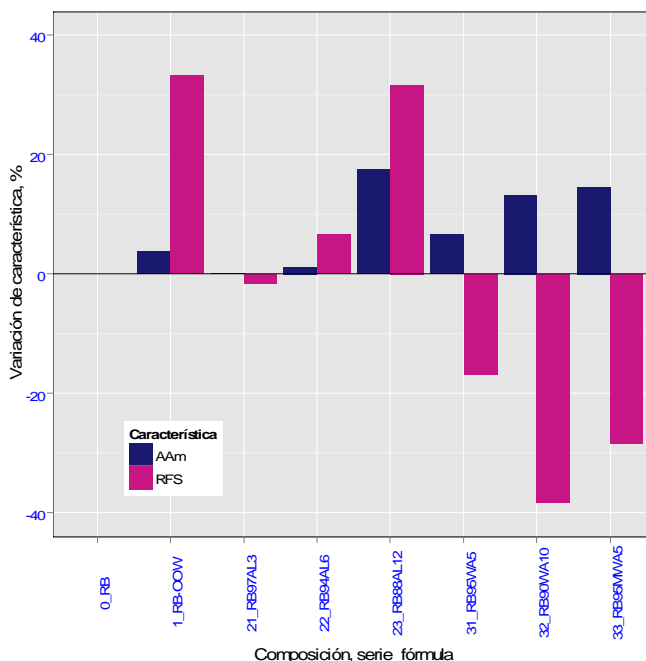


Figura 5.4 Variación de agua de amasado AAm y resistencia a flexión en seco RFS respecto a la composición RB sin residuos

En el caso de arcillas, aquellas que son más plásticas requieren más agua de amasado y presentan mayor resistencia en seco bien por su constitución mineralógica, por su granulometría o por ambos factores. En el caso de los residuos, al no ser materiales arcillosos, se debe analizar si se mantiene esta relación. A la vista de la Figura 5.4 se observa que las aguas de lavado y el alperujo producen simultáneamente un aumento

del agua de amasado y de la resistencia en seco; en el alperujo, mayor resistencia cuanto mayor es la dosificación. Para la dosificación del 3% de alperujo, RB97AL3, la variación del agua de amasado y de la resistencia en seco es mínima.

Sin embargo, con las cenizas lavadas de alperujo se produce un aumento del agua de amasado y por contra una disminución de la resistencia en seco.

5.2.3. Comportamiento en secado

Los ensayos de secado proporcionan información sobre la sensibilidad de las piezas a la operación de secado. Estos ensayos comprenden la determinación de la curva de Bigot, el índice de Nosova y el límite máximo de fisuración, determinado éste último en probetas de 200 mm x 80 mm x 9 mm. Para las pastas RB y RB-OOW existen valores para las tres determinaciones, para las pastas con alperujo el índice de Nosova únicamente. No siempre es imprescindible la realización de todos estos ensayos, solo cuando se estime que se puede aumentar la sensibilidad al secado de la pasta.

La determinación de la curva de Bigot es un ensayo de rutina en fábricas de productos de arcilla cocida (Tarjuel et al., 1999). La curva de Bigot, Figura 5.5 representa la variación de la contracción de secado con la humedad de la pasta.

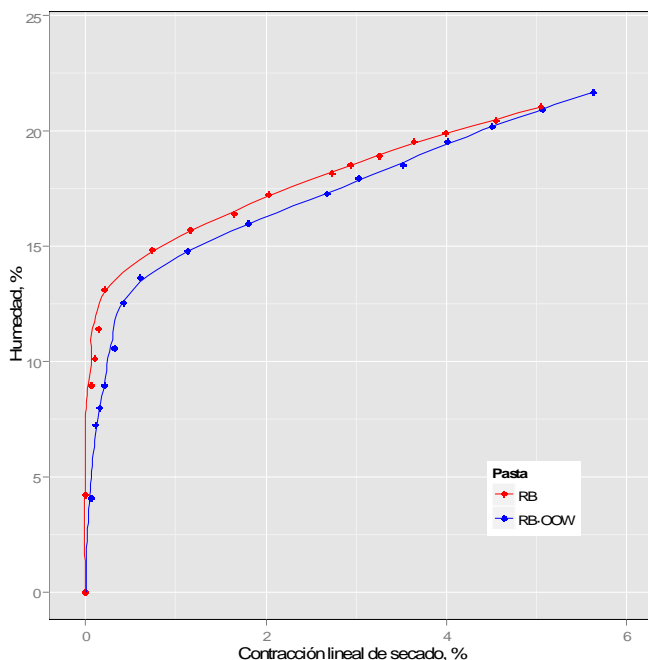


Figura 5.5 Curvas de Bigot de las pastas RB y RB-OOW

Para cada curva, el punto de máxima humedad representa el inicio del secado. La

humedad para la extrusión de las piezas se compone de dos tipos (Beltrán et al., 1995): 1) agua coloidal o agua de contracción, está situada entre las partículas y facilita el moldeo, proporciona plasticidad y está relacionada con la superficie específica de la pasta; 2) agua de porosidad o agua intersticial, está relacionada con la compactación alcanzable.

Durante el proceso de secado se observan tres etapas (Krause, 1977).

1ª etapa) El agua se evapora a velocidad constante, la temperatura de la superficie e interior de la pieza, por un lado, y la exterior del aire son diferentes. Inicialmente, la contracción de secado es proporcional al agua evaporada y tiene lugar la máxima contracción. Para las pastas RB-OOW y RB esta contracción es aproximadamente 5% y 4%, respectivamente. La intersección del tramo lineal de la curva de Bigot con el eje de ordenadas determina el contenido de humedad crítico, que es un valor teórico a partir del cual no existe contracción. Para las pastas RB-OOW y RB esta humedad se sitúa alrededor de 13% y 14%, respectivamente.

2ª etapa) Tanto la temperatura exterior como la interior de la pieza aumentan, aproximándose a la temperatura del aire. En esta etapa, la contracción no es proporcional al agua evaporada.

3ª etapa) No hay contracción de secado. Al final de esta etapa, la temperatura de la pieza se iguala a la temperatura del aire.

5.2.3.1. Índice de Nosova y límite máximo de fisuración

El índice de Nosova se define como relación entre agua de contracción/agua de porosidad. Experimentalmente se han establecido unas categorías de sensibilidad de pastas al secado según los valores del índice de Nosova: intervalo 0,5-1,0, escasa sensibilidad al secado; intervalo 1,0-1,5, sensibilidad media; valor mayor de 2, muy sensible al secado. La pasta RB-OOW presenta índice de Nosova $0,79 \pm 0,10$, mayor que la pasta RB, $0,70 \pm 0,02$, lo que supone una potencial mayor sensibilidad al secado para la pasta con aguas de lavado, aunque ambas con escasa sensibilidad.

Para las pastas con alperujo RB97AL3, RB94AL6 y RB88AL12 los resultados del índice de Nosova de $0,51 \pm 0,06$, $0,52 \pm 0,2$ y $0,42 \pm 0,03$, respectivamente, indican una mejora de la sensibilidad al secado ejercida por el alperujo. Este efecto coincide con el causado por ciertas fibras vegetales (césped, cáñamo o lodos de papel) de reducción importante de la fisuración durante el secado (Hackl et al., 2004).

En cuanto al límite máximo de fisuración, distancia entre dos fisuras o grietas adyacentes aparecidas durante el ensayo, al no aparecer ninguna fisura en las probetas de las pastas RB y RB-OOW, se corrobora la escasa sensibilidad al secado de estas piezas según predice el índice de Nosova.

5.2.4. Contracción lineal de secado

La contracción lineal de secado de una pasta cerámica extruida es consecuencia de la aproximación de las partículas de la pasta al evaporarse el agua de amasado, constituida por el agua de contracción y el agua de porosidad. La magnitud de la contracción depende de la mineralogía de la pasta y de la cantidad de agua de amasado.

En la pasta RB, la contracción de secado es 4,6 % al igual que en la pasta con aguas de lavado, con pequeñas dispersiones en ambos casos entre probetas.

En las pastas con alperujo, la contracción de secado para RB97AL3, RB94AL6 y RB88AL12 es 4,5%, 4,2% y 4,2%, respectivamente.

En el caso de las pastas con cenizas de alperujo, la contracción de secado para RB95WA5, RB90WA10 y RB95MWA5 (cenizas micronizadas) es 3,8%, 3,8% y 3,7%, respectivamente.

Como puede observarse, si bien el agua de amasado no es la misma en todos los casos, siempre es mayor que en el caso RB, la contracción de secado es menor o a lo sumo igual. Desde el punto de vista práctico, la adición de residuo favorece la estabilidad dimensional y el secado de la pasta.

5.2.5. Comportamiento dilatométrico

El conocimiento del comportamiento dilatométrico de una pasta cerámica durante la cocción es de vital importancia para la programación de un ciclo de cocción adecuado. Durante la cocción, los constituyentes de la pasta experimentan una serie de transformaciones físico-químicas que afecta al coeficiente de dilatación térmica de la pasta. Este hecho junto con la variación de temperatura produce la modificación de las dimensiones. La dilatometría, Figura 5.6, registra estas variaciones con la temperatura. La temperatura máxima en todas la dilatometrías es 1025°C.

En general, el comportamiento de las pastas RB y RB-OOW es similar. En ambas pastas se observa una continua y progresiva expansión conforme aumenta la temperatura hasta 573°C, punto de transformación $\alpha \rightarrow \beta$ del cuarzo, donde se alcanza el máximo coeficiente de dilatación térmica. La expansión continua a mayor temperatura, pero creciendo a menor ritmo hasta alcanzar la dilatación máxima a 840°C (1,21%) y 830°C (1,16%) para las pastas RB y RB-OOW, respectivamente.

Para valores mayores de 900°C comienza la contracción de la pasta que se ve disminuida por la liberación de CO₂, procedente de la descomposición de la pasta. Durante el enfriamiento, el único fenómeno relevante que mencionar es la inversión $\beta \rightarrow \alpha$ del cuarzo, ahora de menor magnitud que durante el calentamiento. La contracción final, 0,75%, en el caso de la pasta con agua de lavado RB-OOW es menor que para la pasta RB, 1,49%.

El comportamiento dilatométrico de las pastas con alperujo depende de la dosificación. Cuando la adición de alperujo es pequeña, pasta RB97AL3, la curva dilatométrica es similar a la pasta sin alperujo, solo se diferencia en una menor dilatación máxima.

En cambio, cuando la adición de alperujo sube hasta el 6%, pasta RB94AL6, la contracción comienza a menor temperatura pero se detiene a mayor temperatura y la dimensión final es mayor que la inicial. Esto es el resultado de una combustión retrasada de la materia orgánica durante el ensayo dilatométrico por un insuficiente aporte de aire para esta pasta. Como observación ha de indicarse que este resultado no es representativo en su totalidad de lo que ocurre durante la cocción en horno túnel, donde un aporte suficiente de aire permite la combustión completa y a tiempo del alperujo. Las probetas así cocidas experimentan una contracción de cocción de 0,2% frente a una expansión del 0,5% del ensayo dilatométrico. La pasta con 12% de alperujo, RB88AL12, ensayada en dilatómetro, presenta un acusado corazón negro, circunstancia que hace no representativo este ensayo.

Respecto a las pastas con ceniza lavada de alperujo sin micronizar (RB95WA5, RB90WA10) o micronizada (RB95MWA5) se debe indicar que muestran un comportamiento similar entre sí y parecido a la pasta base RB. Señalar solo un 0,3% más, en valor absoluto, de contracción final en el ensayo dilatométrico para la pasta con 5% de cenizas lavadas sin micronizar, RB95WA5.

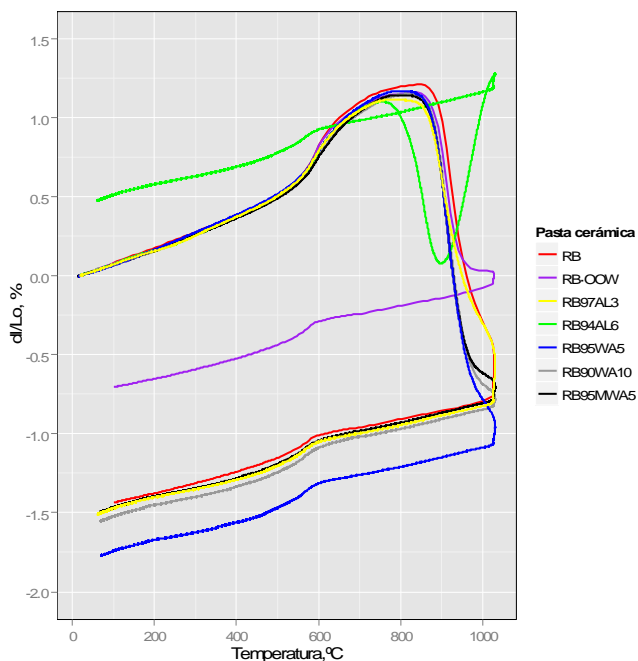


Figura 5.6 Curvas dilatométricas de las pastas cerámicas

5.2.6. Contracción lineal de cocción

El efecto formador de poros o promotor de la sinterización de los residuos se puede deducir del examen de la Figura 5.7 donde se representa la variación, respecto a la composición base RB, de la contracción lineal de cocción a tres temperaturas de cocción en horno eléctrico de las composiciones ensayadas.

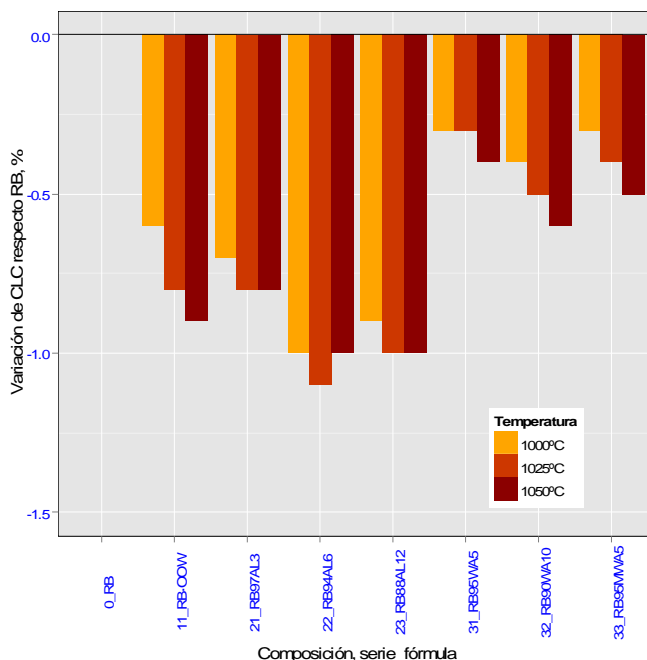


Figura 5.7 Variación en valor absoluto de la contracción lineal de cocción CLC respecto a la composición RB sin residuos

Todas las composiciones con materiales alternativos tienen una contracción de cocción inferior a la de la composición RB. La contracción de cocción es de 0,5-1,0 % menor, en valor absoluto, para las composiciones con aguas de lavado y alperujo. Las cenizas lavadas de alperujo, sin micronizar o micronizadas, producen una disminución de contracción de cocción, en general no mayor de 0,5 %, en valor absoluto. La disminución de la contracción de cocción depende de la temperatura: a mayor temperatura, mayor suele ser la disminución de la contracción cocción.

5.2.7. Composición mineralógica de la arcilla cocida

La determinación de la composición mineralógica de las pastas cerámicas cocidas se ha realizado mediante difracción de rayos X. Las fases minerales presentes dependen de la temperatura de cocción.

Para las pastas RB y RB·OOW, las fases minerales cristalinas detectadas son cuarzo, mullita, hematita, feldespatos y por otro lado fase vítrea. El contenido de mullita y su cristalinidad aumenta conforme lo hace la temperatura de cocción. El contenido de hematita es mayor que en la arcilla cocida que en las materias primas, lo que sugiere que se ha formado en parte a partir de la transformación de la illita. Se observa también la presencia de cristobalita en la arcilla cocida RB·OOW a 1050°C, aspecto este negativo para una buena resistencia al choque térmico. No obstante, 1050°C está por encima de la temperatura óptima de cocción para ambas pastas. Por otro lado, no se observan fases diferente entre las pastas cocidas RB y RB·OOW.

En las pastas con alperujo, la materia orgánica no reacciona con las fases minerales de la pasta y la reacción de las cenizas formadas a partir del alperujo con la pasta origina productos no diferentes a los formados en la pasta RB y/o no detectados mediante difracción de rayos X. Las principales fases en la arcilla cocida son cuarzo, mullita, hematita, feldespatos y, a partir de 1050°C, cristobalita. El alperujo al igual que el agua de lavado, se comporta como un aditivo, no cambia las propiedades físico-químicas a nivel microscópico, solo cambia las propiedades a nivel macroscópico (Moedinger et al., 2011).

5.2.8. Microestructura

Las imágenes de microscopía electrónica revelan algunos aspectos interesantes de la microestructura. La Figura 5.8 ilustra a modo de ejemplo imágenes de la pasta RB, RB·OOW y RB88AL12 (sin residuos, con agua de lavado de aceite y con alperujo, respectivamente) cocidas a 1025°C.

La porosidad aparece de color negro y representa los huecos que dejan el agua de porosidad y las partículas de carbonatos y de materia orgánica tras la cocción. En algunos poros, los bordes de grano han desarrollado feldespatos. También se observan feldespatos alrededor de clastos de cuarzo, Figura 5.8A) y formando parte de la matriz cerámica, Figura 5.8B). En todos los casos, a la temperatura de 1025°C no se aprecian los agregados laminares de los minerales arcillosos.

Respecto a la muestra con alperujo a la mayor dosificación, RB88AL12, Figura 5.8C), se puede observar su mayor porosidad respecto a las pastas RB y RB·OOW. Esta mayor porosidad está algo enmascarada por la menor escala de ampliación de la micrografía.

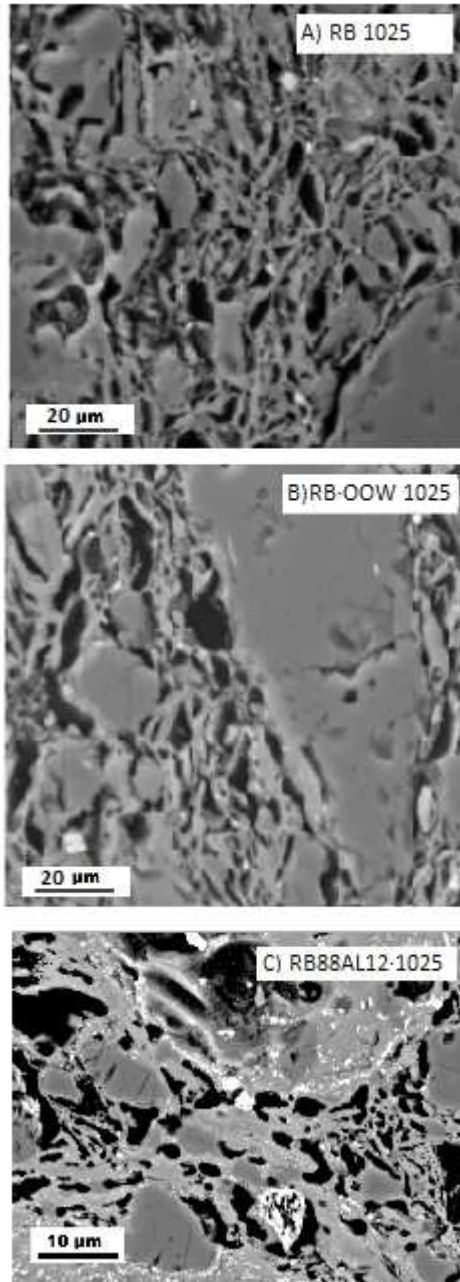


Figura 5.8 Imágenes de microscopio electrónico de muestras pulidas de pastas cerámicas cocidas (contraste de n° atómico y modo electrones retrodispersados)

5.2.9. Absorción de agua y pérdida de peso en cocción

El efecto formador de poros de los residuos se manifiesta en propiedades del producto acabado como absorción de agua y pérdida de peso en cocción. En la Figura 5.9 se representan la variación de éstas características en las composiciones con residuos respecto a la composición RB a tres temperaturas de cocción (1000, 1025 y 1050°C) en horno eléctrico. Una elevada pérdida de peso y poca contracción de cocción van asociadas a una mayor absorción de agua.

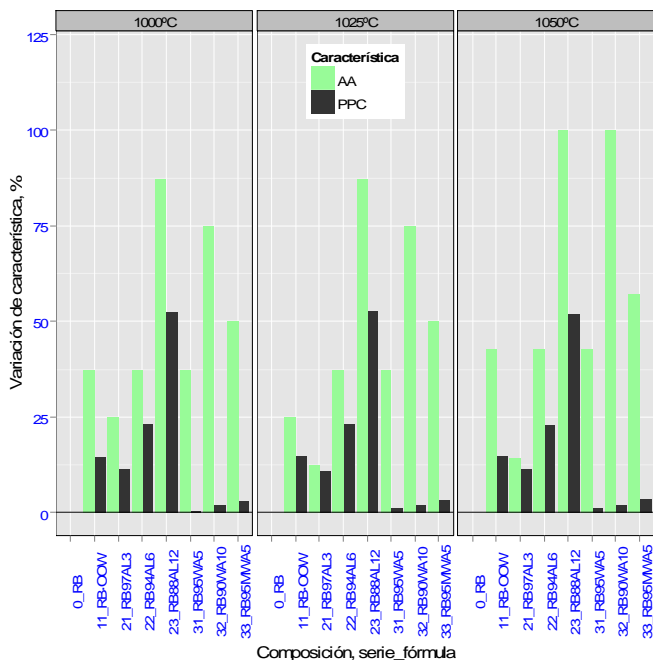


Figura 5.9 Variación de absorción de agua AA y pérdida de peso en cocción PPC respecto a la composición RB sin residuos

En relación a la absorción de agua y la pérdida de peso en cocción, el efecto de las aguas de lavado y el alperujo es similar: pérdida de peso y absorción de agua mayores en composiciones con estos materiales, aunque no muy dispares en magnitud. La composición con 12% de alperujo, RB88AL12 cocida a 1025°C tiene una absorción de agua 100% mayor, duplica a la absorción de agua de la composición base RB a la misma temperatura.

Por otro lado, las cenizas lavadas de alperujo, sin micronizar o micronizadas producen una ligera mayor pérdida de peso pero un notable aumento de la absorción de agua, que puede ser de un 100% mayor, es decir el doble, en el caso de la composición RB90WA10 a 1050°C.

5.2.10. Densidad absoluta y resistencia mecánica en cocido

Análogamente al apartado anterior, se examina seguidamente el efecto de los residuos sobre densidad absoluta y resistencia mecánica en cocido de acuerdo a los datos representados en la Figura 5.10.

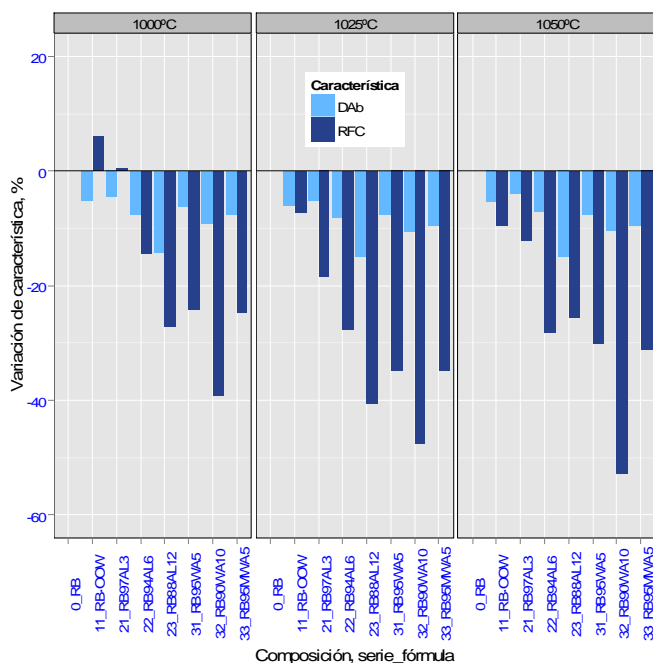


Figura 5.10 Variación de densidad absoluta DAb y resistencia a flexión en cocido RFC respecto a la composición RB sin residuos

La densidad absoluta disminuye en todas las composiciones de residuos en relación a la composición base RB. En composiciones con varias dosificaciones, la disminución de la densidad es creciente con la dosificación de residuo. En la mayoría de los casos la disminución de densidad no supera el 15 %, estando casi todos por debajo del 10%.

La resistencia a flexión en cocido disminuye similarmente en todos los casos de adición de residuos salvo dos excepciones: la composición con aguas de lavado y menor temperatura de cocción (RB·OOW, 1000°C) con un aumento de resistencia del 6% y otro caso, la composición del 3% de alperujo a la misma temperatura (RB97AL3, 1000°C) con mínimo aumento del 0,6%.

Tanto para el alperujo como para sus cenizas lavadas, las composiciones con adiciones crecientes presentan resistencias mecánicas en cocido decrecientes. Para composiciones con el agua de lavado y aquella con adición de 3% de alperujo, la disminución de resistencia mecánica no supera en ningún caso el 20%. Para adiciones

de alperujo del 6% y 12% o de cenizas, los valores más frecuentes de disminución de resistencia mecánica están en el intervalo del 20-40%. La mayor pérdida de resistencia se alcanza en la composición RB90WA10 a 1050°C con algo más del 50%.

5.2.11. Color de las piezas

El color es una característica importante en piezas de arcilla cocida destinadas a un uso sin revestir como es el caso de ladrillos cara vista, tejas, adoquines cerámicos, etc. Para el uso con revestimiento, el color de las piezas carece de relevancia. El uso del sistema de coordenadas cromáticas $L^*a^*b^*$, iluminante D65, permite obtener resultados cuantitativos para el análisis de la variabilidad de esta característica. El color de las piezas de arcilla cocida depende fundamentalmente de la composición de la pasta, granulometría, temperatura de cocción y atmósfera del horno. Cualitativamente el color de todas las pastas ensayadas es rojo, rojo-anaranjado, con luminosidad en general decreciente al aumentar la temperatura de cocción.

A efectos comparativos, los valores de las coordenadas cromáticas se redondean a números enteros. Así, para las cocciones en horno eléctrico, en el intervalo de temperatura de 1000-1050°C, se obtienen los siguientes intervalos de coordenadas cromáticas $L^*a^*b^*$ para RB (50-53, 21-24, 22-26) y RB-OOW (53-55, 22-24, 24-27). Se aprecia un aumento de la luminosidad y particularmente del componente amarillo en la pasta con aguas de lavado, que tiene una tonalidad más anaranjada. Adicionalmente existe una menor variación del color con la temperatura en la pasta con aguas de lavado.

Respecto a la pasta con alperujo, análogamente los intervalos de coordenadas cromáticas $L^*a^*b^*$ son: RB97AL3 (51-54, 21-24, 22-25), RB94AL6 (51-54, 22-24, 23-26) y RB88AL12 (54-55, 20-23, 23-26). Se observan los mismos efectos que en el caso de las aguas de lavado.

Por último, las pastas con cenizas de alperujo presentan los siguientes intervalos de $L^*a^*b^*$: RB95WA5 (54-56, 21-23, 23-25), RB90WA10 (57-59, 19-21, 22-24) y RB95MWA5 (56-60, 17-22, 21-24). El efecto de la adición de las cenizas, respecto a la pasta RB es un aumento de la luminosidad y una disminución del componente rojo. El color vira hacia anaranjado. Por otra parte, la luminosidad aumenta al elevar la temperatura de cocción en la pasta con cenizas de alperujo micronizadas RB95MWA5, es decir, lo contrario a lo que ocurre en el resto de casos.

5.2.12. Conductividad térmica

La Tabla 5.8 muestra los resultados de conductividad térmica de cinco pastas cerámicas cocidas: la pasta base RB y esta con residuos de la industria oleícola (OOW, agua de lavado de aceite; AL, alperujo; WA; ceniza lavada de alperujo y MWA, ceniza lavada y micronizada de alperujo). La conductividad térmica de la pasta RB es alta si se compara con la de otras pastas cerámicas (de la Casa y Castro, 2014). La razón puede encontrarse en la composición mineralógica de la arcilla (elevado contenido de illita,

calcita y cuarzo, fundamentalmente).

La pasta RB no está formulada específicamente para alcanzar una conductividad media o baja. A pesar de ello, la adición a la misma de residuos de la industria oleícola produce una disminución en la conductividad térmica con la densidad más acusada que en otras pastas (de la Casa y Castro, 2014).

Tabla 5.8 Conductividad térmica y propiedades relacionadas de las pastas cerámicas cocidas

Pasta cerámica (cocción 1025°C)	Densidad absoluta	Resistencia a flexión en cocido	Conductividad térmica
	kg/m ³	N/mm ²	W/mK
RB	2000 ± 11	19,5 ± 1,1	0,84 ± 0,02
RB-OOW	1880 ± 10	18,1 ± 1,3	0,75 ± 0,01
RB94AL6	1840 ± 13	14,1 ± 1,1	0,76 ± 0,02
RB90WA10	1790 ± 9	10,2 ± 0,5	0,68 ± 0,02
RB95MWA5	1810 ± 13	12,7 ± 1,7	0,71 ± 0,02

La resistencia a flexión en cocido y la conductividad térmica de la pasta RB sin y con residuos se muestra en la Figura 5.11. Se observa un tendencia general, cuanto más baja es la conductividad térmica, menor es la resistencia mecánica a flexión.

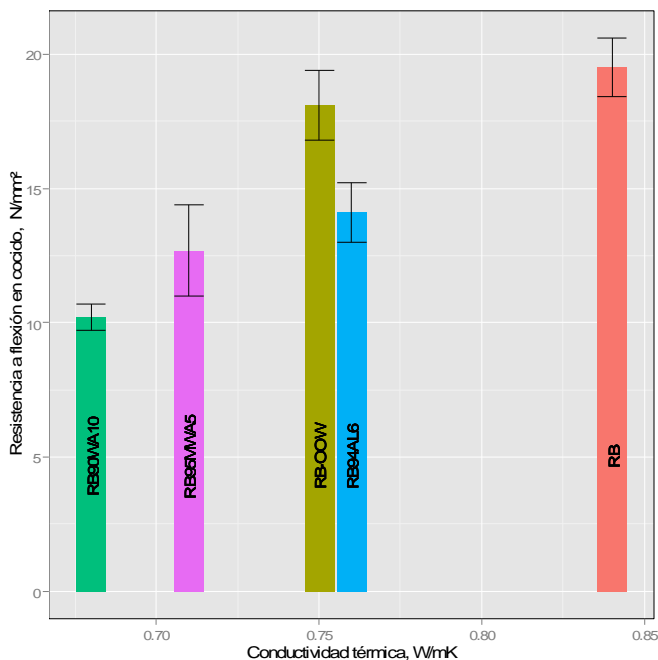


Figura 5.11 Resistencia a flexión y conductividad térmica de pastas cocidas a 1025°C

Sin embargo, la pasta RB·OOW (RB con agua de lavado de aceite) parece no seguir esta regla, es decir, presenta una resistencia a flexión en cocido mayor que la que le correspondería por su conductividad térmica.

5.3. Efectos energético y medioambiental de los residuos

En el apartado 4.3 se han comentado los efectos de la incorporación de residuos en el proceso de fabricación. Adicionalmente, se analizan ahora los residuos por sus efectos en el proceso de fabricación en cuanto al ahorro/no ahorro de combustible y reducción/aumento de emisiones netas, en concreto de CO₂. Este análisis es análogo a la clasificación de los residuos en formadores de poros/promotores de sinterización y plásticos/no plásticos realizada por Dondi. Para ello, se definen los índices $Q_{x, combustible}$ y Q_{y, CO_2} . Q_{x0} y Q_{y0} representan el consumo de combustible y las emisiones de CO₂, respectivamente, por unidad de masa de producto cocido en la composición RB sin residuo. Los valores equivalentes de consumo de combustible y emisiones de CO₂ para el producto con residuos son Q_{xw} y Q_{yw} , respectivamente.

Los valores obtenidos con para estos índices a partir de los resultados de la simulación se muestran en la Tabla 5.9 y se representan en la Figura 5.12

Tabla 5.9 Contenidos de residuos, $Q_{x, combustible}$ y Q_{y, CO_2} de la composición cerámica

Composición	Contenido de residuo (base seca)	$Q_{x, combustible}$	Q_{y, CO_2}
	%	%	%
RB	0	-	-
RB·OOW	0,39	-7,45	-6,00
RB97AL3	1,17	-7,48	-5,52
RB94AL6	2,38	-7,35	-5,41
RB90WA10	10,5	0	0,11

Como puede apreciarse en la Tabla 5.9 y en la Figura 5.12, los residuos se pueden clasificar en dos grupos:

- (1) Agua de lavado de aceite y alperujo (OOW, AL). Estos residuos producen un ahorro de combustible y una disminución de las emisiones netas de CO₂ (de 7%-8% y de 5%-6%, respectivamente, por punto porcentual de materia seca de residuo en la pasta cerámica). Las diferencias entre aguas de lavado de aceite y alperujo en este aspecto no son significativas.
- (2) Cenizas lavadas de alperujo (WA): Este residuo tiene un efecto neutro respecto al consumo de combustible y de emisiones netas de CO₂.

La Figura 5.12 muestra mayoritariamente el tercer cuadrante de los índices $Q_{x, combustible}$ y Q_{y, CO_2} donde se sitúan la pasta cerámicas con agua de lavado de aceite y alperujo. Esta es la región donde con preferencia deberían situarse todos los residuos que se valorizaran en cerámica para que tuvieren efectos favorables desde el punto de vista energético y medioambiental. De encontrarse la pasta con residuos en el primer cuadrante, el más desfavorable, la zona más aceptable de este cuadrante es la próxima al origen de coordenadas. Este es el caso de la composición con cenizas lavadas de alperujo.

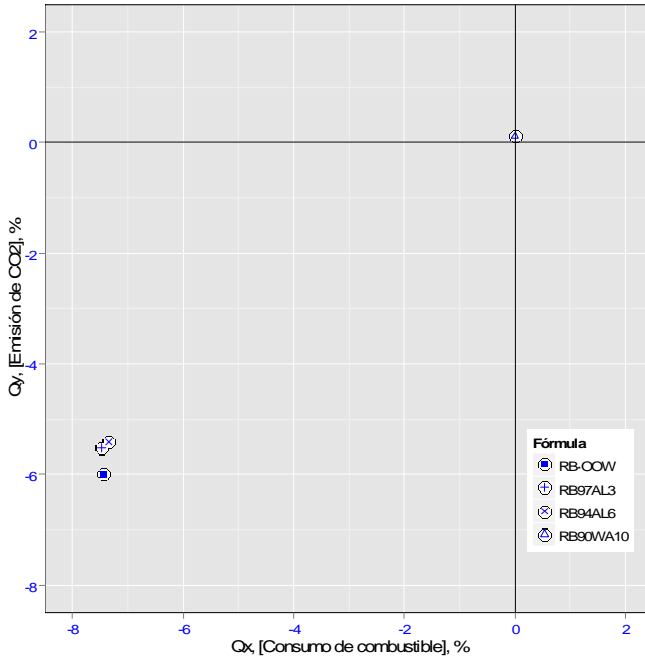


Figura 5.12 Índices $Q_{x, combustible}$ y Q_{y, CO_2} de la composición cerámica

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

Las principales conclusiones que se pueden obtener del trabajo de investigación de esta Tesis Doctoral se enuncian a continuación:

1. La caracterización de la pasta cerámica empleada como base para la incorporación de residuos de la industria oleícola indica que es apta para la fabricación de diversos tipos de productos de arcilla cocida para la construcción: desde productos de alta densidad y para su uso sin revestimiento cuando se emplea sola, hasta productos de baja densidad y con revestimiento cuando se combina con cierto tipo de residuos.
2. La constitución de la pasta empleada es típica de materiales de construcción de arcilla cocida por lo que los resultados obtenidos de incorporación de residuos son extrapolables a pastas de otras zonas de la geografía nacional y europea.

3. La caracterización específica de cada uno de los residuos de la industria oleícola (agua de lavado de aceite, alperujo y cenizas de alperujo) ha proporcionado información para su uso como materia prima cerámica en cuanto a necesidad o no de pretratamiento e intervalo de dosificación en la pasta cerámica.
4. El pretratamiento es nulo para las aguas de lavado, se puede requerir una molienda en el caso del alperujo y es más complejo para las cenizas de alperujo, donde es necesario una molienda, un lavado y opcionalmente un secado de las cenizas.
5. La incorporación de agua lavado de aceite sustituye el agua de amasado por lo que la dosificación máxima viene determinada por la humedad de la arcilla que entra al amasado y por la consistencia de extrusión.
6. La incorporación de residuos a la pasta modifica los datos de operación de la planta durante el proceso de fabricación, las propiedades tecnológicas de las piezas moldeadas y las características técnicas de producto acabado, tanto en sentido positivo como negativo.
7. Los efectos más destacables del agua de lavado de aceite son la mejora de la resistencia en seco de las piezas en un 33 %, la reducción de la conductividad térmica en un 11% y del consumo de combustible en un 2,9 %, a la vez que se reduce la resistencia mecánica menos del 8%, manteniéndose ésta en valores aceptables. El agua de lavado de aceite es un residuo apto para la fabricación de productos de arcilla cocida tanto de alta como de baja densidad.
8. La incorporación de alperujo a la pasta cerámica no produce modificación apreciable de las propiedades tecnológicas de las piezas a dosificaciones menores o iguales al 3%. El alperujo al 3% de dosificación permite reducir el consumo de combustible en un 8,7%. A esta dosificación se pueden fabricar piezas de alta densidad y de baja densidad, en función de la pasta a la que se incorpore. Para productos acabados con puesta en obra sin revestimiento se recomienda una molienda para reducir la granulometría de los fragmentos de hueso contenidos en el alperujo.
9. La dosificación máxima recomendable para el alperujo es el 6%, para la que se obtienen piezas con densidad absoluta de 1840 kg/m^3 , resistencia mecánica en cocido de 14 N/mm^2 y conductividad térmica de $0,76 \text{ W/mK}$, similar a la de piezas con agua de lavado de aceite. Los efectos principales del alperujo al 6% son el ahorro de combustible en un 18% y la reducción de las emisiones netas de CO_2 desde $0,171$ hasta $0,149 \text{ t CO}_2 \text{ total/t producto}$, un 13% respecto a la pasta base. El efecto formador de poros del alperujo al 6% se recomienda para productos de arcilla cocida de baja densidad.

10. El pretratamiento necesario para incorporación de cenizas de alperujo en una formulación cerámica produce unos lixiviados ricos en potasio que constituyen una materia prima potencial para la fabricación de fertilizantes.
11. Las cenizas lavadas de alperujo pueden incorporarse a la pasta cerámica en dosificaciones de hasta el 10%. Las piezas obtenidas con cenizas lavadas y micronizadas presentan peores propiedades tecnológicas que las piezas con cenizas lavadas sin micronizar. Los efectos principales de las cenizas de alperujo son los de un formador de poros: disminución de la densidad, de la resistencia mecánica y de la conductividad térmica. En el proceso de fabricación, el efecto de las cenizas en el consumo de combustible y emisión neta de CO₂ es neutro.
12. El elevado poder contaminante de agua de lavado de aceite, alperujo y cenizas no constituye un serio obstáculo para la valorización de estos residuos como materias primas en productos cerámicos de construcción con lo que se consigue simultáneamente un efecto ambiental positivo.

Los tres residuos tienen un efecto formador de poros y plástico, si bien las cenizas de alperujo disminuyen la resistencia en seco. Las características que limita la dosificación de alperujo al 6% y de cenizas al 10% son el poder calorífico de alperujo y la resistencia mecánica en cocido del producto acabado, respectivamente.

Las propiedades tecnológicas que experimentan mayor variación porcentual son resistencia a flexión en seco, absorción de agua y resistencia a flexión en cocido. Esta última puede llegar a ser el factor limitante de la dosificación del residuo.

13. La simulación del proceso de una planta cerámica es una herramienta que ha permitido obtener información de la influencia de incorporación de residuos de la industria oleícola en las variables de operación y en las propiedades del producto acabado. Se han determinado límites de incorporación de residuos originados por modificación de las variables de operación debida al uso de residuos.
14. A la vista de las conclusiones anteriores y teniendo en cuenta factores como necesidad de pretratamiento, facilidad de transporte, de almacenamiento y de dosificación y efectos positivos de los residuos en el proceso y en el producto, se establece el siguiente orden de mayor a menor facilidad de uso de los residuos: agua de lavado de aceite, alperujo y cenizas de alperujo.

La presente Memoria se ha centrado en la determinación de: (1) los intervalos de dosificación de residuos, (2) los efectos de los residuos en el proceso de fabricación mediante simulación, (3) las propiedades tecnológicas de los productos acabados obtenidos. En cuanto a perspectivas, los futuros trabajos se podrían centrar en:

- a) La comprobación y cuantificación de los efectos observados de los residuos de la industria oleícola en pastas cerámicas de muy distinta naturaleza mineralógica a la empleada.
- b) La realización a escala de planta piloto o industrial de pruebas para la fabricación de piezas que permitan tanto la realización ensayos de acuerdo a la normativa en el producto acabado como la medición de emisiones y de consumos energéticos en el proceso.
- c) La retroalimentación de los datos obtenidos de los trabajos de la etapa anterior a la simulación del proceso.

Bibliografía

Las referencias bibliográficas que se han utilizado para la realización de esta Tesis se han ordenado según el orden alfabético del primer autor de cada referencia.

- Abali, Y., Yurdusev, M.A., Zeybek, M., Kumanlioğlu, A.A., 2007. Using phosphogypsum and boron concentrator wastes in light brick production. *Constr. Build. Mater.* 21, 52-56. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2005.07.009>
- Abbakumov, V.G., Mociu, E.F., 1981. Mathematical model, computation method and insurance of the temperature distributions in the firing zone of a tunnel kiln. *Refractories* 2, 19-25.
- Acchar, W., Vieira, F.A., Hotza, D., 2006. Effect of marble and granite sludge in clay materials. *Mater. Sci. Eng. A* 419, 306-309. doi:10.1016/j.msea.2006.01.021
- Adhoum, N., Monser, L., 2004. Decolourization and removal of phenolic compounds from olive mill wastewater by electrocoagulation. *Chem. Eng. Process.* 43, 1281-1287.
- Aktas, E.S., Imre, S., Ersoy, L., 2001. Characterization and lime treatment of olive mill wastewater. *Water Res.* 35, 2336-2340.
- Alba, J., 1997. El orujo de aceituna. Un reto para la investigación y la tecnología. Foro de la industria oleícola y la calidad, en: *Actas del VII Simposium Científico-Técnico Expoliva 1997*. pp. 29-46.
- Albuquerque, J., González, J., García, D., Cegarra, J., 2004. Agrochemical characterisation of "alperujo", a solid by-product of the two phase centrifugation method for olive oil extraction. *Bioresour. Technol.* 92, 195-200.
- Alonso-Santurde, R., Coz, A., Quijorna, N., Viguri, J.R., Andrés, A., 2010. Valorization of Foundry Sand in Clay Bricks at Industrial Scale. *J. Ind. Ecol.* 14, 217-230. doi:10.1111/j.1530-9290.2010.00233.x
- Alonso-Santurde, R., Coz, A., Viguri, J.R., Andrés, A., 2012. Recycling of foundry by-products in the ceramic industry: Green and core sand in clay bricks. *Constr. Build. Mater.* 27, 97-106. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.08.022>
- Álvarez, J., Sáez, V., Jiménez, J., Cintas, J.M., Laguna, J.A., 2012. Herramientas para la optimización energética en la fabricación de materiales cerámicos. *Bailén(Jaén):Fundación Innovarcilla, Centro Tecnológico de la Cerámica.*
- Amirante, P., Di Renzo, G.C., 1991. Tecnologías e instalaciones para la depuración de alpechines por medio de procesos físicos de concentración y ósmosis, en: *Actas Reunión Internacional sobre Tratamiento de Alpechines*. pp. 49-61.
- Anderson, M., Elliott, M., Hickson, C., 2002. Factory-scale proving trials using combined mixtures of three by-product wastes (including incinerated sewage sludge ash) in clay building bricks. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 77, 345-351.

-
- Andersson, B., Andersson, R., Hakansson, L., Mortensen, M., Sudiyo, R., Wachem, B., 2012. *Computational Fluid Dynamics for Engineers*. Cambridge University Press, New York.
- Arjona, R., García, A., Ollero, P., 1999. The drying of alpeorujo, a waste product of the olive oil mill industry. *J. Food Eng.* 41, 229-234.
- Arjona, R., Ollero, P., Vidal, F., 2005. Automation of an olive waste industrial rotary dryer. *J. Food Engineering* 68, 239-247.
- Arvanitoyannis, I.S., Kassaveti, A., 2008. Olive oil waste management: Treatment methods and potential uses of treated waste, en: Arvanitoyanni, I.S. (Ed.), *Waste Management for the Food Industries, Food Science and Technology: International Series*. Academic Press, Amsterdam, pp. 453-568.
- Arvanitoyannis, I.S., Kassaveti, A., Stefanatos, S., 2007. Olive oil waste treatment: comparative and critical presentation methods. *Advantages & disadvantages*. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 47, 187-229.
- Atimtay, A.T., Topal, H., 2004. Co-combustion of olive cake with lignite coal in a circulating fluidized bed. *Fuel* 83, 859-867.
- Azbar, N., Bayram, A., Filibeli, A., Muezzinoglu, A., Sengul, F., Ozer, A., 2004. A review of wastes management options in olive oil production. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 34, 209-247.
- Baeta-Hall, L., Saagua, M.C., Bartolomeu, M.L., Anselmo, A.M., Rosa, M.F., 2005. Biodegradation of olive oil husks in composting aerated piles. *Bioresour. Technol.* 96, 69-78.
- Bantsis, G., Sikalidis, C., Betsiou, M., Yioultsis, T., Bourliva, A., 2011. Ceramic building materials for electromagnetic interference shielding using metallurgical slags. *Adv. Appl. Ceram.* 110, 233-237. doi:10.1179/1743676111Y.0000000009
- Barbera, A.C., Maucieri, C., Cavallaro, V., Ioppolo, A., Spagna, G., 2013. Effects of spreading olive mill wastewater on soil properties and crops, a review. *Agric. Water Manag.* 119, 43-53. doi:10.1016/j.agwat.2012.12.009
- Barbieri, L., Andreola, F., Lancellotti, I., Taurino, R., 2013. Management of agricultural biomass wastes: Preliminary study on characterization and valorisation in clay matrix bricks. *Waste Manag.* 33, 2307-2315. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2013.03.014
- Barros, M.C., Bello, P., Roca, E., Casares, J.J., 2007. Integrated pollution prevention and control for heavy ceramic industry in Galicia (NW Spain). *J. Hazard. Mater.* 141, 680-692.
-

- Baspinar, M., Kahraman, E., Görhan, G., Demir, I., 2010. Production of fired construction brick from high sulfate-containing fly ash with boric acid addition. *Waste Manag. Res.* 28, 4-10.
- Beltrán, V., Ferrando, E., García, J., Sánchez, E., 1995. Extruded rustic floor tile. I: Impact of the composition on the body's behaviour in the prefiring process stages. *Tile Brick Int.* 11, 169-176.
- Bories, C., Borredon, M., Vedrenne, E., Vilarem, G., 2014. Development of eco-friendly porous fired clay bricks using pore-forming agents: A review. *J. Environ. Manage.* 143, 186-196. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2014.05.006>
- Borja, R., Alba, J., Banks, C.J., 1995a. Activated sludge treatment of wash waters derived from the purification of virgin olive oil in a new manufacturing process. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 64, 25-30.
- Borja, R., Alba, J., Hidalgo, F., 1994. Digestión anaerobia de las aguas de lavado de aceitunas de almazara: influencia del período de recolección sobre la cinética del proceso. *Grasas Aceites* 45, 126-131.
- Borja, R., Alba, J., Martín, A., Mancha, A., 1998. Influencia de la velocidad de carga orgánica sobre el proceso de digestión anaerobia de aguas de lavado de aceitunas de almazara en reactores de lecho fluidizado. *Grasas Aceites* 49, 42-49.
- Borja, R., Alba, J., Martín, A., Ruiz, A., Hidalgo, F., 1993a. Caracterización y digestión anaerobia de las aguas de lavado de aceite de oliva virgen. *Grasas Aceites* 44, 85-90.
- Borja, R., Alba, J., Martín, A., Ruiz, A., Hidalgo, F., Alonso, V., 1993b. Caracterización y digestión anaerobia de las aguas de lavado del aceite de oliva virgen, en: IX Congreso Nacional de Química. ANQUE.
- Borja, R., Banks, C.J., Alba, J., Escobar, J.P., 1995b. The temperature dependence of the kinetic parameters derived for the aerobic treatment of wastewater from the washing of olives prior to the oil production process. *J. Environ. Sci. Heal. A* A30, 1693-1705.
- Borja, R., Raposo, F., Rincón, B., 2006. Treatment technologies of liquid and solid wastes from two-phase olive oil mills. *Grasas Aceites* 57, 32-46.
- Borja, R., Rincón, B., Raposo, F., Alba, J., Martín, A., 2003. Kinetics of mesophilic anaerobic digestion of the two-phase olive mill solid waste. *Biochem. Eng. J.* 15, 139-145.
- Boucidi, O., Navarro, D., Roche, M., Asther, M., Haon, M., Delattre, M., Lorquin, J., Labat, M., Asther, M., Lesage-Meessen, L., 2005. Fungal enzymes as a powerful tool to release simple phenolic compounds from olive oil by-product. *Process Biochem.* 40, 1855-1862.

-
- Briante, R., Patumi, M., Febbraio, F., Nucci, R., 2004. Production of highly purified hydroxytyrosol from *Olea europaea* leaf extract biotransformed by hyperthermophilic β -glycosidase. *J. Biotechnol.* 111, 67-77.
- Brozzoli, V., Crognale, S., Sampedro, I., Federici, F., D'Annibale, A., Petruccioli, M., 2009. Assessment of olive-mill wastewater as a growth medium for lipase production by *Candida cylindracea* in bench-top reactor. *Bioresour. Technol.* 100, 3395-3402. doi:10.1016/j.biortech.2009.02.022
- Calvo-Fernández, A., 2013. Gestión integral de residuos de almazara mediante combinación de procesos físico-químicos. Tesis doctoral. Instituto de las Tecnologías Avanzadas en la Producción (ITAP). Universidad de Valladolid.
- Campos, L.F.A., Menezes, R.R., Lisboa, D., Santana, L.N.L., Neves, G.A., Ferreira, H.C., 2007. Experimental design to maximize the waste content in ceramic bricks and tiles. *Cerâmica* 53, 373-380. doi:10.1590/S0366-69132007000400007
- Cannella, D., Peroni, C.V., Bravi, M., 2010. Yeast viability for second generation ethanol production from olive oil wastes. *J. Biotechnol.* 150, 158-159. doi:10.1016/j.jbiotec.2010.08.411
- CAR/PL -Centro de Actividades Regionales para la Producción Limpia-, 2000. Prevención de la contaminación en la producción de aceite de oliva.
- Cardoso, S.M., Coimbra, M.A., Lopes da Silva, J.A., 2003. Calcium mediated gelation of an olive pomace pectic extract. *Carbohydr. Polym.* 52, 125-133.
- Cassano, A., Conidi, C., Giorno, L., Drioli, E., 2013. Fractionation of olive mill wastewaters by membrane separation techniques. *J. Hazard. Mater.* 248-249, 185-93. doi:10.1016/j.jhazmat.2013.01.006
- Cayuela, M.L., Bernal, M.P., Roig, A., 2004. Composting olive mill wastes and sheep manure for orchard use 12, 130-136.
- Cegarra, J., Amor, J.B., González, J., Bernal, M.P., Roig, A., 2000. Characteristics of a new solid olive-mill-by-product ("alperujo") and its suitability for composting, en: Proceedings of the International Composting Symposium ICS'99. pp. 124-140.
- Cegarra, J., Paredes, C., Roig, A., Bernal, M.P., García, D., 1996. Use of olive mill wastewater compost for crop production. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 38, 193-203.
- Cerdeño, J., 2013. Implicaciones tecnológicas y medioambientales del uso de escorias negras de horno de arco eléctrico como aditivo en los materiales cerámicos para la construcción. Tesis doctoral. Universidad de Castilla - La Mancha.
-

- Cermola, F., Della Greca, M., Iesce, M.R., Montella, S., Pollio, A., Temussi, F., 2004. A mild photochemical approach to the degradation of phenols from olive oil mill wastewater. *Chemosphere* 55, 1035-1041.
- Civantos López-Villalta, L., 1999. Los subproductos de la almazara, en: *Obtención de aceite de oliva virgen*, 2^a ed. Agrícola Española S.A., pp. 177-188.
- Coronado, M.L., 2014. Residuos de fundición como nuevos recursos en procesos cerámicos. Tesis doctoral. Universidad de Cantabria.
- Cox, L., Herмосín, M.C., Cornejo, J., 2004. Influence of organic amendments on sorption and dissipation of imidacloprid in soil. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 84, 95-102.
- Cultrone, G., Sebastián, E., 2009. Fly ash addition in clayey materials to improve the quality of solid bricks. *Constr. Build. Mater.* 23, 1178-1184. doi:10.1016/j.conbuildmat.2008.07.001
- Cusidó, J.A., Cremades, L. V, González, M., 2003. Gaseous emissions from ceramics manufactured with urban sewage sludge during firing processes. *Waste Manag.* 23, 273-80. doi:10.1016/S0956-053X(02)00060-0
- Cusidó, J.A., Soriano, C., 2011. Valorization of pellets from municipal WWTP sludge in lightweight clay ceramics. *Waste Manag.* 31, 1372-80. doi:10.1016/j.wasman.2011.02.003
- Chan, C.M., 2011. Effect of natural fibres inclusion in clay bricks: Physico-mechanical properties. *Int. J. Civ. Environ. Eng.* 3, 51-57.
- Chiang, K.-Y., Chou, P.-H., Hua, C.-R., Chien, K.-L., Cheeseman, C., 2009. Lightweight bricks manufactured from water treatment sludge and rice husks. *J. Hazard. Mater.* 171, 76-82. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.05.144
- Chidiac, S.E., Federico, L.M., 2007. Effects of waste glass additions on the properties and durability of fired clay brick. *Can. J. Civ. Eng.* 34, 1458-1466.
- Christogerou, A., Kavas, T., Pontikes, Y., Koyas, S., Tabak, Y., Angelopoulos, G.N., 2009. Use of boron wastes in the production of heavy clay ceramics. *Ceram. Int.* 35, 447-452. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2007.12.001
- Christogerou, A., Kavas, T., Pontikes, Y., Rathossi, C., Angelopoulos, G.N., 2010. Evolution of microstructure, mineralogy and properties during firing of clay-based ceramics with borates. *Ceram. Int.* 36, 567-575. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2009.09.039
- Das, S.K., Kumar, S., Ramachandrarao, P., 2000. Exploitation of iron ore tailing for the development of ceramic tiles. *Waste Manag.* 20, 725-729. doi:10.1016/S0956-053X(00)00034-9

-
- De la Casa, J.A., Castro, E., 2014. Recycling of washed olive pomace ash for fired clay brick manufacturing. *Constr. Build. Mater.* 61, 320-326.
doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.03.026>
- De la Casa, J.A., Lorite, M., Jiménez, J., Castro, E., 2009. Valorisation of wastewater from two-phase olive oil extraction in fired clay brick production. *J. Hazard. Mater.* 169, 271-278. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.03.095>
- De la Casa, J.A., Romero, I., Jiménez, J., Castro, E., 2012. Fired clay masonry units production incorporating two-phase olive mill waste (alperujo). *Ceram. Int.* 38, 5027-5037. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.03.003>
- De Paulo, V., Pedro, A., 2009. Numerical and experimental thermal analysis of a tunnel kiln in ceramic production. *J. Brazilian Soc. Mech. Sci. Eng.* XXXI, 297-304.
- Demir, I., 2008. Effect of organic residues addition on the technological properties of clay bricks. *Waste Manag.* 28, 622-627.
doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2007.03.019>
- Demir, I., 2006. An investigation on the production of construction brick with processed waste tea. *Build. Environ.* 41, 1274-1278.
doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.buildenv.2005.05.004>
- Demir, I., Serhat Baspinar, M., Orhan, M., 2005. Utilization of kraft pulp production residues in clay brick production. *Build. Environ.* 40, 1533-1537.
doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.buildenv.2004.11.021>
- Dermeche, S., Nadour, M., Larroche, C., Moulti-Mati, F., Michaud, P., 2013. Olive mill wastes: Biochemical characterizations and valorization strategies. *Process Biochem.* 48, 1532-1552. doi:[10.1016/j.procbio.2013.07.010](http://dx.doi.org/10.1016/j.procbio.2013.07.010)
- Devant, M., Cusidó, J.A., Soriano, C., 2011. Custom formulation of red ceramics with clay, sewage sludge and forest waste. *Appl. Clay Sci.* 53, 669-675.
doi:[10.1016/j.clay.2011.06.002](http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2011.06.002)
- Dhanapandian, S., Shanti, M., 2009. Utilization of marble and granite wastes in brick products. *J. Ind. Pollut. Control* 25, 155-160.
- Dijkstra, J., van der Sloot, H., Comans, R., 2012. Development of leaching tests for (recycled) metal surfaces: theory, test results and practice, en: WASCON 2012.
- Dondi, M., 2014. Environment workshops: Can we draw guidelines for waste recycling in clay bricks? Universidad Internacional de Andalucía. ISBN 978-84-8439-893-6, Baeza (Jaén) 29th September - 1st October, 2014.
- Dondi, M., Guarini, G., Raimondo, M., Ruffini, A., 2002a. Orimulsion fly ash in clay bricks—part 3. *J. Eur. Ceram. Soc.* 22, 1749-1758. doi:[10.1016/S0955-2219\(01\)00495-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0955-2219(01)00495-2)
-

- Dondi, M., Guarini, G., Raimondo, M., Venturi, I., 2002b. Orimulsion fly ash in clay bricks—part 2: technological behaviour of clay/ash mixtures. *J. Eur. Ceram. Soc.* 22, 1737-1747. doi:10.1016/S0955-2219(01)00494-0
- Dondi, M., Guarini, G., Raimondo, M., Zanelli, C., 2009. Recycling PC and TV waste glass in clay bricks and roof tiles. *Waste Manag.* 29, 1945-1951. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2008.12.003
- Dondi, M., Marsigli, M., Fabbri, B., 1997a. Recycling of industrial and urban wastes in brick production. *Tile Brick Int.* 13, 218-225.
- Dondi, M., Marsigli, M., Fabbri, B., 1997b. Recycling of industrial and urban wastes in brick production - A review (Part 2). *Tile Brick Int.* 13, 302-315.
- Ehaliotis, C., Papadopoulou, K., Kotsou, M., Mari, I., Balis, C., 1999. Adaptation and population dynamics of *Azotobacter vinelandii* during aerobic biological treatment of olive-mill wastewater. *FEMS Microbiol. Ecol.* 30, 301-311.
- Eliche-Quesada, D., Corpas-Iglesias, F.A., Pérez-Villarejo, L., Iglesias-Godino, F.J., 2012. Recycling of sawdust, spent earth from oil filtration, compost and marble residues for brick manufacturing. *Constr. Build. Mater.* 34, 275-284. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.02.079
- Eliche-Quesada, D., Martínez-García, C., Martínez-Cartas, M.L., Cotes-Palomino, M.T., Pérez-Villarejo, L., Cruz-Pérez, N., Corpas-Iglesias, F.A., 2011. The use of different forms of waste in the manufacture of ceramic bricks. *Appl. Clay Sci.* 52, 270-276. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2011.03.003
- El-Mahllawy, M.S., 2008. Characteristics of acid resisting bricks made from quarry residues and waste steel slag. *Constr. Build. Mater.* 22, 1887-1896. doi:10.1016/j.conbuildmat.2007.04.007
- España, 2014. Documentos de mejores técnicas disponibles [WWW Document]. URL <http://www.prtr-es.es/documentos/documentos-mejores-tecnicas-disponibles>
- European Commission, 2007. Reference Document on Best Available Techniques in the Ceramic Manufacturing Industry [WWW Document]. URL http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/BREF/cer_bref_0807.pdf (accedido 1.20.15).
- Faria, J.R.T., Souza, V.P., Vieira, C.M.F., Toledo, R., 2011. Characterization of clay ceramics based on the recycling of industrial residues – On the use of photothermal techniques to determine ceramic thermal properties and gas emissions during the clay firing process, en: Sikalidis, P.C. (Ed.), *Advances in Ceramics - Characterization, Raw Materials, Processing, Properties, Degradation and Healing*. pp. 205-228.

-
- Faria, K.C.P., Gurgel, R.F., Holanda, J.N.F., 2012. Recycling of sugarcane bagasse ash waste in the production of clay bricks. *J. Environ. Manage.* 101, 7-12. doi:10.1016/j.jenvman.2012.01.032
- Federici, E., Pepi, M., Esposito, A., Scargetta, S., Fidati, L., Gasperini, S., Cenci, G., Altieri, R., 2011. Two-phase olive mill waste composting: community dynamics and functional role of the resident microbiota. *Bioresour. Technol.* 102, 10965-72. doi:10.1016/j.biortech.2011.09.062
- Fernández-Bolaños, J., Rodríguez, G., Rodríguez, R., Heredia, A., Guillén, R., Jiménez, A., 2002. Production in large quantities of highly purified hydroxytyrosol from liquid-solid waste of the two-phase olive oil processing or "alperujo". *J. Agric. Food Chem.* 50, 6804-6811.
- Fernández-Pereira, C., de la Casa, J.A., Gómez-Barea, A., Arroyo, F., Leiva, C., Luna, Y., 2011. Application of biomass gasification fly ash for brick manufacturing. *Fuel* 90, 220-232.
- Fernández-Santos, F., Rodríguez-Padilla, L., Cárdenas Fernández, J., 1997. Sector de almazaras de aceituna, en: *Incidencias ambientales y medidas correctoras en sectores agroalimentarios*. Córdoba, pp. 57-69.
- Filidei, S., Masciandaro, G., Ceccanti, B., 2003. Anaerobic digestion of olive oil mill effluents: evaluation of wastewater organic load and phytotoxicity reduction. *Water, Air Soil Pollut.* 145, 79-94.
- Filippi, C., Bedini, S., Levi-Minzi, R., Cardelli, R., Saviozzi, A., 2002. Cocomposting of olive oil mill by-products: Chemical and microbiological evaluations. *Compost Sci. Util.* 10, 63-71.
- Furlani, E., Tonello, G., Aneggi, E., Maschio, S., 2013. Possible use of waste olivine powders from a foundry process into the ceramic industry: Sintering behaviour of olivine, kaolin and their blends. *Ceram. Int.* 39, 1257-1263. doi:10.1016/j.ceramint.2012.07.056
- García, C., Sánchez, F., Pirajan, C., 2006. Simulation and flow analysis for a brick furnace. *Electron. J. Environ. Agric. Food Chem.* 5, 1500-1508.
- García Ubaque, C.A., Gonzales Hässig, A., Acosta Mendoza, C., 2010. Stack emissions tests in a brick manufacturing Hoffmann kiln: firing of municipal solid waste. *Waste Manag. Res.* 28, 596-608. doi:10.1177/0734242X09357222
- García-Gómez, A., Roig, A., Bernal, M.P., 2003. Composting of the solid fraction of olive mill wastewater with olive leaves: organic matter degradation and biological activity. *Bioresour. Technol.* 59-64.
-

- García-Ten, J., Orts, M.J., Saburit, A., Silva, G., 2010. Thermal conductivity of traditional ceramics. Part I: Influence of bulk density and firing temperature. *Ceram. Int.* 36, 1951-1959. doi:10.1016/j.ceramint.2010.05.012
- Garrido, A., García-García, P., López-López, A., Arroyo, F.N., 2006. Tecnología de la elaboración de aceite de oliva y aceitunas de mesa, en: *Enciclopedia del Olivo*. IMIDRA (Instituto Madrileño de Investigación y Desarrollo Rural, Agrario y Alimentario), Madrid.
- Georgieva, T.I., Ahring, B.K., 2007. Potential of agroindustrial waste from olive oil industry for fuel ethanol production. *Biotechnol. J.* 2, 1547-1555. doi:10.1002/biot.200700128
- Görhan, G., Şimşek, O., 2013. Porous clay bricks manufactured with rice husks. *Constr. Build. Mater.* 40, 390-396. doi:10.1016/j.conbuildmat.2012.09.110
- Haagensen, F., Skiadas, I. V., Gavala, H.N., Ahring, B.K., 2009. Pre-treatment and ethanol fermentation potential of olive pulp at different dry matter concentrations. *Biomass and Bioenergy* 33, 1643-1651. doi:10.1016/j.biombioe.2009.08.006
- Hackl, A., Mihalyi, B., Bartl, A., Marini, I., 2004. Grass fibres as pore-formers in the clay brick industry. *Ziegelindustrie Int.* 59-63.
- Haiying, Z., Youcai, Z., Jingyu, Q., 2011. Utilization of municipal solid waste incineration (MSWI) fly ash in ceramic brick: product characterization and environmental toxicity. *Waste Manag.* 31, 331-41. doi:10.1016/j.wasman.2010.10.017
- Hamdi, M., 1996. Anaerobic digestion of olive mill wastewaters. *Process Biochem.* 31, 105-110.
- Hammond, G., Craig, J., 2011. Inventory of Carbon & Energy (ICE) version 2.0. University of Bath. <http://web.mit.edu/2.813/www/readings/ICEv2.pdf.old>.
- Hauck, 2005. Optimizing Burner Placement. Publicado en *Ceramic Industry Magazine*, Agosto 2005. <http://www.ceramicindustry.com/articles/87513-brick-clay-record-optimizing-burner-placement>.
- He, J., Alister-Briggs, M., Lyster, T. de, Jones, G.P., 2012. Stability and antioxidant potential of purified olive mill wastewater extracts. *Food Chem.* 131, 1312-1321. doi:10.1016/j.foodchem.2011.09.124
- Hispalyt, 2014a. Estadísticas del sector: empresas [WWW Document]. URL http://www.hispalyt.es/estadistica.asp?any=2013&tipo=Empresas&id_rep=3315 (accedido 1.20.15).

-
- Hispalyt, 2014b. Estadísticas del sector: productos [WWW Document]. URL http://www.hispalyt.es/estadistica.asp?any=2013&tipo=Producci%F3n&id_rep=3315 (accedido 1.20.15).
- Hodaifa, G., 2004. Aprovechamiento de las aguas residuales de la industria oleícola en la producción de biomasa de microalgas. Tesis doctoral. Universidad de Jaén, Servicio de Publicaciones.
- Hytiris, N., Kapellakis, I.E., de La Roij, R., Tsagarakis, K.P., 2004. The potential use of olive mill sludge in solidification process. *Resour. Conserv. Recycl.* 40, 129-139.
- Inglezakis, V.J., Moreno, J.L., Doula, M., 2012. Olive oil waste management EU legislation: Current situation and policy recommendations. *Int. J. Chem. Environmental Eng. Syst.* 3, 65-77.
- IOOC -International Olive Oil Council-, 2013. Norma comercial aplicable a los aceites de oliva y los aceites de orujo de oliva. COI/T.15/NC n° 3/Rev. 7.
- Jamaledine, T.J., Raya, M.B., 2010. Application of computational fluid dynamics for simulation of drying processes: A review. *Dry. Technol. An Int. J.* 28, 120-154.
- Jordán, M.M., Almendro-Candel, M.B., Romero, M., Rincón, J.M., 2005. Application of sewage sludge in the manufacturing of ceramic tile bodies. *Appl. Clay Sci.* 30, 219-224.
- Junkes, J.A., Carvalho, M.A., Segadães, A.M., Hotza, D., 2011. Ceramic tile formulations from industrial waste. *Interceram Int. Ceram. Rev.* 60, 36-41.
- Jurado, F., Cano, A., Carpio, J., 2003. Modelling of combined cycle power plants using biomass. *Renew. Energy* 28, 743-753.
- Kadir, A.A., Mohajerani, A., 2001. Bricks: an excellent building material for recycling wastes – A review, en: IASTED International Conference Environmental Management and Engineering. Calgary, AB, Canada.
- Kapellakis, I.E., Tsagarakis, K.P., Crowther, J.C., 2008. Olive oil history, production and by-product management. *Rev. Environ. Sci. Bio/Technology* 7, 1-26. doi:10.1007/s11157-007-9120-9
- Karamanova, E., Avdeev, G., Karamanov, A., 2011. Ceramics from blast furnace slag, kaolin and quartz. *J. Eur. Ceram. Soc.* 31, 989-998. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2011.01.006
- Kaya, S., Küçükada, K., Mançuhan, E., 2008. Model-based optimization of heat recovery in the cooling zone of a tunnel kiln. *Appl. Therm. Eng.* 28, 633-641.
-

- Kizinievič, O., Žurauskienė, R., Kizinievič, V., Žurauskas, R., 2013. Utilisation of sludge waste from water treatment for ceramic products. *Constr. Build. Mater.* 41, 464-473. doi:10.1016/j.conbuildmat.2012.12.041
- Kotsou, M., Mari, I., Lasaridi, K., Chatzipavlidis, I., Balis, C., Kyriacou, A., 2004. The effect of olive oil mill wastewater (OMW) on soil microbial communities and suppressiveness against *Rhizoctonia solani*. *Appl. Soil Ecol.* 26, 113-121.
- Koukouzas, N., Ketikidis, G., Itskos, C., Spiliotis, X., Karayannis, V., Papapolymerou, G., 2011. Synthesis of CFB-coal fly ash clay bricks and their characterisation. *Waste and Biomass Valorization* 2, 87-94.
- Koutrouli, E.C., Kalfas, H., Gavala, H.N., Skiadas, I. V., Stamatelatou, K., Lyberatos, G., 2009. Hydrogen and methane production through two-stage mesophilic anaerobic digestion of olive pulp. *Bioresour. Technol.* 100, 3718-23. doi:10.1016/j.biortech.2009.01.037
- Krause, E., 1977. Principes fondamentaux du séchage, en: *Le sechage en céramique. Principes et techniques*. Septima, Paris, pp. 132-137.
- Krokida, M.K., Maroulis, Z.B., Kremalis, C., 2002. Process design of rotatory dryers for olive cake. *Dry. Technol.* 20, 771-787.
- Kute, S., Deodhar, S. V., 2002. Effect of fly ash and temperature on properties of burnt clay bricks. *J. Inst. Eng. India. Civ. Eng. Div.* 84, 82-85.
- La Rubia-García, M.D., Yebra-Rodríguez, Á., Eliche-Quesada, D., Corpas-Iglesias, F.A., López-Galindo, A., 2012. Assessment of olive mill solid residue (pomace) as an additive in lightweight brick production. *Constr. Build. Mater.* 36, 495-500. doi:10.1016/j.conbuildmat.2012.06.009
- Lafka, T.-I., Lazou, A.E., Sinanoglou, V.J., Lazos, E.S., 2011. Phenolic and antioxidant potential of olive oil mill wastes. *Food Chem.* 125, 92-98. doi:10.1016/j.foodchem.2010.08.041
- Lassinantti, M., Gualtieri, A.F., Gagliardi, S., Ruffini, P., Ferrari, R., Hanuskova, M., 2010. Thermal conductivity of fired clays: Effects of mineralogical and physical properties of the raw materials. *Appl. Clay Sci.* 49, 269-275. doi:10.1016/j.clay.2010.06.002
- Lemeshev, V.G., Gubin, I.K., Savel'ev, Y.A., Tumanov, D. V., Lemeshev, D.O., 2004. Utilization of coal-mining waste in the production of building ceramic materials. *Glas. Ceram.* 61, 308-311. doi:10.1023/B:GLAC.0000048698.58664.97
- Lin, D.-F., Weng, C.-H., 2001. Use of sewage sludge ash as brick material. *J. Environ. Eng.* 127, 922-927.

-
- Lin, K.L., 2006. Feasibility study of using brick made from municipal solid waste incinerator fly ash slag. *J. Hazard. Mater.* 137, 1810-6. doi:10.1016/j.jhazmat.2006.05.027
- Lingling, X., Wei, G., Tao, W., Nanru, Y., 2005. Study on fired bricks with replacing clay by fly ash in high volume ratio. *Constr. Build. Mater.* 19, 243-247. doi:10.1016/j.conbuildmat.2004.05.017
- Little, M.R., Adell, V., Boccaccini, A.R., Cheeseman, C.R., 2008. Production of novel ceramic materials from coal fly ash and metal finishing wastes. *Resour. Conserv. Recycl.* 52, 1329-1335. doi:10.1016/j.resconrec.2008.07.017
- Loryuenyong, V., Panyachai, T., Kaewsimork, K., Siritai, C., 2009. Effects of recycled glass substitution on the physical and mechanical properties of clay bricks. *Waste Manag.* 29, 2717-2721. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2009.05.015
- Madejón, E., Galli, E., Tomati, U., 1998. Composting of wastes produced by low water consuming olive mill technology. *Agrochimica* 42, 135-146.
- Madurwar, M. V., Ralegaonkar, R. V., Mandavgane, S.A., 2013. Application of agro-waste for sustainable construction materials: A review. *Constr. Build. Mater.* 38, 872-878. doi:10.1016/j.conbuildmat.2012.09.011
- Mançuhan, E., Küçükada, K., Alpman, E., 2011. Mathematical modeling and simulation of the preheating zone of a tunnel kiln. *Isi Bilim. ve Tek. Derg. J.of Therm. Sci. Technol.* 31, 79-86.
- Marques, I.P., 2001. Anaerobic digestion treatment of olive mill wastewater for effluent re-use in irrigation. *Desalination* 137, 233-239.
- Márquez Martínez, M., 2005. Combustión, en: *Combustión y quemadores*. MARCOMBO S.A., Barcelona, pp. 21-38.
- Martelon, E., Jarrige, J., Ribeiro, M.J., Ferreira, J.M., Labrincha, J.A., 2000. New clay-based ceramic formulations containing different solid wastes. *Ind. Ceram.* 20, 71-76.
- Martínez-García, C., Eliche-Quesada, D., Pérez-Villarejo, L., Iglesias-Godino, F.J., Corpas-Iglesias, F.A., 2012. Sludge valorization from wastewater treatment plant to its application on the ceramic industry. *J. Environ. Manage.* 95 Suppl, S343-8. doi:10.1016/j.jenvman.2011.06.016
- Martínez-Nieto, L., Hodaifa, G., Rodríguez-Vives, S., Giménez-Casares, J.A., Lozano, J.L., Muñoz, A., 2005. Caracterización y depuración oxidativa de las aguas de lavado de aceite y aceitunas, Foro de la industria oleícola y la calidad, en: *Actas del XII Simposium Científico-Técnico Expoliva*.
-

- Massadeh, M.I., Modallal, N., 2008. Ethanol production from olive mill wastewater (OMW) pretreated with *Pleurotus sajor-caju*. *Energy & Fuels* 22, 150-154.
- Mekki, H., Anderson, M., Benzina, M., Ammar, E., 2008. Valorization of olive mill wastewater by its incorporation in building bricks. *J. Hazard. Mater.* 158, 308-15. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.01.104
- Menezes, R.R., Farias, F.F., Oliveira, M.F., Santana, L.N.L., Neves, G.A., Lira, H.L., Ferreira, H.C., 2009. Kaolin processing waste applied in the manufacturing of ceramic tiles and mullite bodies. *Waste Manag. Res.* 27, 78-86.
- Menezes, R.R., Ferreira, H.S., Neves, G. de A., Ferreira, H.C., 2002. Uso de rejeitos de granitos como matérias-primas cerâmicas. *Cerâmica* 48, 92-101. doi:10.1590/S0366-69132002000200008
- Menezes, R.R., Ferreira, H.S., Neves, G.A., Lira, H. de L., Ferreira, H.C., 2005. Use of granite sawing wastes in the production of ceramic bricks and tiles. *J. Eur. Ceram. Soc.* 25, 1149-1158. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2004.04.020
- Menezes, R.R., Neto, H.G.M., Santana, L.N.L., Lira, H.L., Ferreira, H.S., Neves, G.A., 2008. Optimization of wastes content in ceramic tiles using statistical design of mixture experiments. *J. Eur. Ceram. Soc.* 28, 3027-3039. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2008.05.007
- Meng, P., 2011. Solid-solid recuperation to improve the energy of tunnel kiln. Tesis doctoral. Otto von Guericke University. Maderburg.
- Merino, I., Arévalo, L.F., Romero, F., 2007. Preparation and characterization of ceramic products by thermal treatment of sewage sludge ashes mixed with different additives. *Waste Manag.* 27, 1829-44. doi:10.1016/j.wasman.2006.10.008
- Moedinger, F., Ast, F., Criscuolo, N., Morelli, P., Uberti, M., 2011. Recycling of waste-based materials in the clay brick industry. *Ziegelindustrie Int.* 4, 36-46.
- Molina-Alcaide, E., Yáñez-Ruiz, D.R., Moumen, A., Martín-García, A.I., 2003. Ruminant degradability and in vitro intestinal digestibility of sunflower meal and in vitro digestibility of olive by-products supplemented with urea or sunflower meal: Comparison between goats and sheep. *Anim. Feed Sci. Technol.* 110, 3-15.
- Molina-Alcaide, E.Y., Nefzaoui, A., 1996. Recycling of olive oil byproducts: Possibilities of utilization in animal nutrition. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 38, 227-235.
- Monteiro, R.C.C., Lima, M.M.R.A., Alves, S., 2008. Mechanical characteristics of clay structural ceramics containing coal fly ash. *Int. J. Mech. Mater. Des.* 4, 213-220. doi:10.1007/s10999-007-9049-8

-
- Monteiro, S.N., Alexandre, J., Margem, J.I., Sánchez, R., Vieira, C.M.F., 2008. Incorporation of sludge waste from water treatment plant into red ceramic. *Constr. Build. Mater.* 22, 1281-1287. doi:10.1016/j.conbuildmat.2007.01.013
- Monteiro, S.N., Peçanha, L.A., Vieira, C.M.F., 2004. Reformulation of roofing tiles body with addition of granite waste from sawing operations. *J. Eur. Ceram. Soc.* 24, 2349-2356. doi:10.1016/S0955-2219(03)00638-1
- Monteiro, S.N., Vieira, C.M.F., 2014. On the production of fired clay bricks from waste materials: A critical update. *Constr. Build. Mater.* 68, 599-610. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.07.006
- Montero, M.A., Jordán, M.M., Hernández-Crespo, M.S., Sanfeliu, T., 2009. The use of sewage sludge and marble residues in the manufacture of ceramic tile bodies. *Appl. Clay Sci.* 46, 404-408. doi:10.1016/j.clay.2009.10.013
- MORE, 2009. Market of olive residue for energy; Intelligent Energy for Europe (IEE) project, Deliverable 2.2 «Joint report gathering 5 roadmaps».
- Moreira, J.M.S., Manhães, J.P.V.T., Holanda, J.N.F., 2008. Processing of red ceramic using ornamental rock powder waste. *J. Mater. Process. Technol.* 196, 88-93. doi:10.1016/j.jmatprotec.2007.05.008
- Muñoz-Velasco, P., Morales, M.P., Mendivil, M.A., Juárez, M.C., Muñoz, L., 2014a. Using of waste pomace from winery industry to improve thermal insulation of fired clay bricks. Eco-friendly way of building construction. *Constr. Build. Mater.* 71, 181-187. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.08.027
- Muñoz-Velasco, P., Morales, M.P., Mendivil, M.A., Muñoz, L., 2014b. Fired clay bricks manufactured by adding wastes as sustainable construction material – A review. *Constr. Build. Mater.* 63, 97-107. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.03.045
- Negro, M.J., Solano, M.L., 1996. Laboratory composting assays of the solid residue resulting from the flocculation of oil mill wastewater with different lignocellulosic residues. *Compost Sci. Util.* 62-71.
- Niaounakis, M., Halvadakis, 2006. Olive processing waste management. Literature review and patent survey, en: *Waste Management*. Elsevier, Amsterdam.
- Nogales, R., Delgado, G., Quirantes, M., Romero, M., Romero, E., Molina-Alcaide, E., 2011. Characterization of Olive Waste Ashes as Fertilizers, en: Insam, H., Knapp, B.A. (Eds.), *Recycling of Biomass Ashes SE*. Springer Berlin Heidelberg, pp. 57-68. doi:10.1007/978-3-642-19354-5_5
- Obied, H.K., Allen, M., Bedgood, D.R., Prenzler, P.D., Robards, K., Stockmann, R., 2005. Bioactivity and analysis of biophenols recovered from olive mill waste. *J. Agric. Food Chem.* 53, 823-837.
-

- Olgun, A., Erdogan, Y., Ayhan, Y., Zeybek, B., 2005. Development of ceramic tiles from coal fly ash and tincal ore waste. *Ceram. Int.* 31, 153-158.
doi:10.1016/j.ceramint.2004.04.007
- Oliveira, G.E. de, Holanda, J.N.F. de, 2004. Environmental impact analysis caused by the use of siderurgy solid waste in red ceramics. *Cerâmica* 50, 185-189.
- Ordoñez, R., González, P., Giráldez, J. V, García-Ortiz, A., 1999. Efecto de la enmienda con alperujo sobre los principales nutrientes de un suelo agrícola, en: Muñoz-Carpena, R., Ritter, A., Tascón, C. (Eds.), *Estudios de la zona no saturada*. ICIA.
- Ozdemir, I., Yilmaz, S., 2007. Processing of unglazed ceramic tiles from blast furnace slag. *J. Mater. Process. Technol.* 183, 13-17.
doi:10.1016/j.jmatprotec.2006.09.002
- Özkan, I., Colak, M., Oyman, R.E., 2010. Characterization of waste clay from the Sardes (Salihli) placer gold mine and its utilization in floor-tile manufacture. *Appl. Clay Sci.* 49, 420-425.
- Paredes, C., Roig, A., Bernal, M.P., Sánchez-Monedero, M.A., Cegarra, J., 2000. Evolution of organic matter and nitrogen during co-composting of olive mill wastewater with solid organic wastes. *Biol. Fertil. Soils* 32, 222-227.
- Pérez-Villarejo, L., Eliche-Quesada, D., Iglesias-Godino, F.J., Martínez-García, C., Corpas-Iglesias, F.A., 2012. Recycling of ash from biomass incinerator in clay matrix to produce ceramic bricks. *J. Environ. Manage.* 95 Suppl, S349-54.
doi:10.1016/j.jenvman.2010.10.022
- Piperidou, C.I., Chaidou, C.I., Stalikas, D., Soulti, K., Pilidis, G.A., Balis, C., 2000. Bioremediation of olive mill wastewater: chemical alterations induced by *Azotobacter vinelandii*. *J. Agric. Food Chem.* 48, 1948.
- Pontikes, Y., Esposito, L., Tucci, A., Angelopoulos, G.N., 2007. Thermal behaviour of clays for traditional ceramics with soda–lime–silica waste glass admixture. *Ref. Reports IX Conf. Exhib. Eur. Ceram. Soc.* IX Conf. Exhib. Eur. Ceram. Soc. 27, 1657-1663. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2006.05.068
- Proietti, P., Federici, E., Fidati, L., Scargetta, S., Massaccesi, L., Nasini, L., Regni, L., Ricci, A., Cenci, G., Gigliotti, G., 2015. Effects of amendment with oil mill waste and its derived-compost on soil chemical and microbiological characteristics and olive (*Olea europaea* L.) productivity. *Agric. Ecosyst. Environ.* 207, 51-60.
doi:10.1016/j.agee.2015.03.028
- Quaranta, N., Unsen, M., López, H., Giansiracusa, C., Roether, J.A., Boccaccini, A.R., 2011. Ash from sunflower husk as raw material for ceramic products. *Ceram. Int.* 37, 377-385. doi:10.1016/j.ceramint.2010.09.015

-
- Quaranta, N.E., Lalla, N.S., Caligaris, M.G., Boccaccini, A.R., Vieira, C.M., 2010. Ceramic tiles adding waste foundry sand fo different clays. *WIT Trans. Ecol. Environ.* 140, 99-108.
- Quijorna, N., 2013. Incorporación de escoria Waelz al sector cerámico: Ejemplo práctico de ecología industrial. Tesis doctoral. Universidad de Cantabria.
- Quijorna, N., Coz, A., Andres, A., Cheeseman, C., 2012. Recycling of Waelz slag and waste foundry sand in red clay bricks. *Resour. Conserv. Recycl.* 65, 1-10. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.resconrec.2012.05.004>
- Quijorna, N., San Miguel, G., Andrest, A., 2011. Incorporation of Waelz Slag into Commercial Ceramic Bricks: A Practical Example of Industrial Ecology. *Ind. Eng. Chem. Res.* 50, 5806-5814.
- Ramadan, A.M., Saleh, A.M., Taha, T.A., Moharam, M.R., 2001. An attempt to improve mechanical properties of brick produced from El-Maghara coal washing plant waste. *Physicochem. Probl. Miner. Process.* 35, 153-160.
- Ramos-Cormenzana, A., Juarez-Jiménez, B., García-Pareja, M.P., 1996. Antimicrobial activity of olive mill wastewaters (alpechín) and biotransformed olive oil mill wastewater. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 38, 283-290.
- Raposo, F., Borja, R., Sánchez, E., Martín, A., 2005. A kinetic evaluation of the anaerobic digestion of two phase olive mill effluent in batch reactors. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 80, 241-250.
- Raposo, F., Borja, R., Sánchez, E., Martín, M.A., Martín, A., 2004. Performance and kinetic evaluation of the anaerobic digestion of two-phase olive mill effluents in reactors with suspended and immobilized biomass. *Water Resour.* 38, 2017-2026.
- Raposo, F., Borja, R., Sánchez, E., Martín, M.A., Martín, A., 2003. Inhibition kinetics of overall substrate and phenolics removal during the anaerobic digestion of two-phase olive mill effluents (TPOME) in suspended and immobilized cell reactors. *Process Biochem.* 39, 425-435.
- Raut, S.P., Ralegaonkar, R.V., Mandavgane, S.A., 2011. Development of sustainable construction material using industrial and agricultural solid waste: A review of waste-create bricks. *Constr. Build. Mater.* 25, 4037-4042. doi:[10.1016/j.conbuildmat.2011.04.038](https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.04.038)
- Rego, S., 2009. Utilisation of industrial waste flyash as an adulterant to clay for the manufacture of mangalore roofing tile. *J. Solid Waste Technol. Manag.* 35, 169-180.
- Rentz, O., Schmittinger, A., Jochum, R., Schultmann, F., 2001. Exemplary Investigation into the State of Practical Realisation of Integrated Environmental Protection
-

- within the Ceramics Industry under Observance of the IPPC-Directive and the Development of BAT Reference Documents, French-German Institute for Environmental Research, University of Karlsruhe; 44-52.
- Rinaldi, M., Rana, G., Introna, M., 2003. Olive mill wastewater spreading in southern Italy: effects on a durum wheat crop. *F. Crop. Res.* 84, 319-326.
- Rincón, B., Borja, R., Martín, M.A., Martín, A., 2009. Evaluation of the methanogenic step of a two-stage anaerobic digestion process of acidified olive mill solid residue from a previous hydrolytic-acidogenic step. *Waste Manag.* 29, 2566-73. doi:10.1016/j.wasman.2009.04.009
- Roig, A., Cayuela, M.L., Sánchez-Monedero, M.A., 2006. An overview on olive mill wastes and their valorisation methods. *Waste Manag.* 26, 960-969.
- Roig, A., Cayuela, M.L., Sánchez-Monedero, M.A., 2004. The use of elemental sulphur as organic alternative to control pH during composting of olive mill wastes. *Chemosphere* 57, 1099-1105.
- Romero-García, J.M., Niño, L., Martínez-Patiño, C., Álvarez, C., Castro, E., Negro, M.J., 2014. Biorefinery based on olive biomass. State of the art and future trends. *Bioresour. Technol.* 159, 421-32. doi:10.1016/j.biortech.2014.03.062
- Rubio, F.R., Bordóns, C., Holgado, J., Arjona, R., 2000. Modelling and PID control of a rotary dryer, en: IFAC Workshop on Digital Control. Past present and future of PID control. pp. 119-124.
- Saboya, F., Xavier, G.C., Alexandre, J., 2007. The use of the powder marble by-product to enhance the properties of brick ceramic. *Constr. Build. Mater.* 21, 1950-1960. doi:10.1016/j.conbuildmat.2006.05.029
- Safiuddin, M., Jumaat, M.Z., Salam, M.A., Islam, M.S., Hashim, R., 2010. Utilization of solid wastes in construction materials. *Int. J. Phys. Sci.* 5, 1952-1963.
- Santos, G.M., 2001. Thermal behavior of a tunnel kiln applied in a structural ceramic industry. Tesis doctoral. Universidade Federal de Santa Catarina.
- Sarris, D., Giannakis, M., Philippoussis, A., Komaitis, M., Koutinas, A.A., Papanikolaou, S., 2013. Conversions of olive mill wastewater-based media by *Saccharomyces cerevisiae* through sterile and non-sterile bioprocesses. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 88, 958-969. doi:10.1002/jctb.3931
- Saviozzi, A., Levi-Minzi, R., Cardelli, R., Biasci, A., Riffaldi, R., 2001. Suitability of moist olive pomace as soil amendment. *Water, Air Soil Pollut.* 128, 13-22.
- Scioli, C., Vollaro, L., 1997. The use of *Yarrowia lilyolytica* to reduce pollution in olive mill wastewaters. *Water Res.* 31, 2520-2524.

-
- Scoma, A., Bertin, L., Fava, F., 2013. Effect of hydraulic retention time on biohydrogen and volatile fatty acids production during acidogenic digestion of dephenolized olive mill wastewaters. *Biomass and Bioenergy* 48, 51-58.
doi:10.1016/j.biombioe.2012.10.028
- Sheng, C., Azevedo, J.L.T., 2005. Estimating the higher heating value of biomass fuels from basic analysis data. *Biomass and Bioenergy* 28, 499-507.
doi:10.1016/j.biombioe.2004.11.008
- Shih, P.-H., Wu, Z.-Z., Chiang, H.-L., 2004. Characteristics of bricks made from waste steel slag. *Waste Manag.* 24, 1043-7. doi:10.1016/j.wasman.2004.08.006
- Shin, D.-Y., Kim, K.-N., 2009. Preparation of fired bricks as construction materials by replacing clay with municipal incinerator residue slag. *J. Ceram. Process. Res.* 10, 739-743.
- Souza, G.P., Holanda, J.N.F., 2004. Densification behaviour of petroleum waste bearing clay-based ceramic bodies. *Ceram. Int.* 30, 99-104. doi:10.1016/S0272-8842(03)00070-1
- Souza, V.P., Toledo, R., Vieira, C.M.F., Intorne, S.C., Vargas, H., Faria Jr., R.T., 2008. Evaluation of pollutant gases resulting from firing clay with steel slag addition. *Cerâmica* 54, 472-475. doi:10.1590/S0366-69132008000400014
- Stamatakis, G., 2010. Energy and geo-environmental applications for olive mill wastes. A review. *Hell. J. Geosci.* 45, 269-282.
- Sutas, J., Mana, A., Pitak, L., 2012. Effect of Rice Husk and Rice Husk Ash to Properties of Bricks. *Procedia Eng.* 32, 1061-1067. doi:10.1016/j.proeng.2012.02.055
- Sutcu, M., Akkurt, S., 2010. Utilization of recycled paper processing residues and clay of different sources for the production of porous anorthite ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.* 30, 1785-1793. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2010.01.038
- Sutcu, M., Akkurt, S., 2009. The use of recycled paper processing residues in making porous brick with reduced thermal conductivity. *Ceram. Int.* 35, 2625-2631. doi:10.1016/j.ceramint.2009.02.027
- Sveda, S., 2000. The influence of sawdust on physical properties of a clay body. *Ziegelindustrie Int.* 11, 29-35.
- Szoke, A.M., Muntean, M., 2009. Sludge recycling in ceramic matrix. *Environ. Eng. Manag. J.* 8, 907-909.
- Tari, G., Ferreira, J.M., Fonseca, A.T., 1999. Influence of particle size and particle size distribution on drying-shrinkage behaviour of alumina slip cast bodies. *Ceram. Int.* 25, 577-580. doi:10.1016/S0272-8842(98)00068-6
-

- Tehzeeb, A.H., 2013. Evaluation of brick kiln performances using Computational Fluid Dynamics (CFD). Tesis doctoral. RMIT University.
- Teixeira, S.R., De Souza, A.E., Tadeu de Almeida Santos, G Fidel, A., Vilche Peña, A.F., 2008. Sugarcane Bagasse Ash as a Potential Quartz Replacement in Red Ceramic. *J. Am. Ceram. Soc.* 91, 1883-1887.
- Teixeira, S.R., Santos, G.T.A., Souza, A.E., Alessio, P., Souza, S.A., Souza, N.R., 2011. The effect of incorporation of a Brazilian water treatment plant sludge on the properties of ceramic materials. *Appl. Clay Sci.* 53, 561-565. doi:10.1016/j.clay.2011.05.004
- Tekin, A.R., Dalgic, A.C., 2000. Biogas production from olive pomace. *Conserv. Recycl.* 30, 301-313.
- Tomati, U., Galli, E., Di Lena, G., Buffone, R., 1991. Induction of laccase in *Pleurotus ostreatus* mycelium grown in olive oil wastewaters. *Agrochimica* 35, 273-279.
- Tomati, U., Galli, E., Fiorelli, F., Pasetti, L., 1996. Fertilizers from composting of olive-mill wastewaters. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 44, 155-162.
- Tomati, U., Galli, E., Pasetti, L., Volterra, E., 1995. Bioremediation of olive mill wastewaters by composting. *Waste Manag. Res.* 13, 509-518.
- Torres, P., Manjate, R.S., Quaresma, S., Fernandes, H.R., Ferreira, J.M.F., 2007. Development of ceramic floor tile compositions based on quartzite and granite sludges. *J. Eur. Ceram. Soc.* 27, 4649-4655. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2007.02.217
- Tsonis, S.P., Tsola, V.P., Grigoropoulos, S.G., 1989. Systematic characterization and chemical treatment of olive oil mill wastewater *Rhizoctonia solani*. *Toxicol. Environ. Chem.* 20-21, 437-457.
- Turano, E., Curcio, S., De Paola, M.G., Calabro, V., Iorio, G., 2002. An integrated centrifugation-ultrafiltration system in the treatment of olive mill wastewater. *J. Memb. Sci.* 209, 519-531.
- Unión Europea, 2008. Directiva 2008/1/CE, del Parlamento Europeo y del Consejo de 15 de enero de 2008 relativa a la prevención y el control integrado de la contaminación.
- Vassilev, S. V., Baxter, D., Andersen, L.K., Vassileva, C.G., 2013. An overview of the composition and application of biomass ash. Part 1. Phase-mineral and chemical composition and classification. *Fuel* 105, 40-76. doi:10.1016/j.fuel.2012.09.041
- Velasco, P.M., Ortiz, M.P.M., Giró, M.A.M., Melia, D.M., Rehbein, J.H., 2015. Development of sustainable fired clay bricks by adding kindling from vine shoot:

-
- Study of thermal and mechanical properties. *Appl. Clay Sci.*
doi:10.1016/j.clay.2015.01.017
- Venemans, A., 2014. CEN/TC 351. Construction Products: Assessment of release of dangerous substances [WWW Document]. URL
http://cms.beuth.de/sixcms_upload/media/2247/1_CENTC-351_Construction-Products-Assessment.pdf
- Vieira, C.M.F., Monteiro, S.N., 2009. Incorporation of solid wastes in red ceramics – an updated review. *Rev. Matéria* 14, 881-905.
- Vieira, C.M.F., Monteiro, S.N., 2007. Effect of grog addition on the properties and microstructure of a red ceramic body for brick production. *Constr. Build. Mater.* 21, 1754-1759. doi:10.1016/j.conbuildmat.2006.05.013
- Vitolo, S., Petarca, L., Bresci, B., 1999. Treatment of olive oil industry wastes. *Bioresour. Technol.* 67, 129-137.
- Vlyssides, A.G., Loizides, M., Karlis, P.K., 2004. Integrated strategic approach for reusing olive oil extraction by-products. *J. Clean. Prod.* 12, 603-611.
- Weng, C.H., Lin, D.F., Chiang, P.C., 2003. Utilization of sludge as brick materials. *Adv. Environ. Res.* 7, 679-685. doi:10.1016/S1093-0191(02)00037-0
- Wiebusch, B., Seyfried, C., 1997. Utilization of sewage sludge ashes in the brick and tile industry. *Water Sci. Technol.* 36, 251-258. doi:10.1016/S0273-1223(97)00688-4
- Yu, B., 1994. Dynamic modeling of a tunnel kiln. *Heat Transf. Eng.* 15, 39-52.
- Zhang, L., 2013. Production of bricks from waste materials – A review. *Constr. Build. Mater.* 47, 643-655. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.05.043
- Zimmer, A., Bergmann, C.P., 2007. Fly ash of mineral coal as ceramic tiles raw material. *Waste Manag.* 27, 59-68. doi:10.1016/j.wasman.2006.01.009

Curriculum Vitae

José Antonio de la Casa Hernández nace en Jaén el 29 de mayo de 1965.

DATOS ACADÉMICOS

Titulación: Licenciado en Ciencias Químicas

Especialidad: Química Industrial

Promoción: 1982/1987

- Centros donde ha cursado los estudios
 - Diplomatura: C.U. “Santo Reino de Jaén”.
 - Licenciatura: Facultad de Química de la Universidad de Sevilla.

- Tesina de Licenciatura: “Cultivo de *Skeletonema costatum* en un fotobiorreactor discontinuo”.
Calificación: Sobresaliente.
Universidad de Granada, 1991.

- Programa de doctorado: “Ciencia e Ingeniería Cerámica” Universidad de Jaén.
 - Periodo de docencia: Curso 2006/2007.
 - Periodo de Investigación: Curso 2007/2008. “Aprovechamiento de las aguas de lavado de aceite en la fabricación de piezas de arcilla cocida”.
Calificación: Sobresaliente. Convocatoria Diciembre/2008.

- Becario del Programa de Incentivación del Doctorado del Plan de Apoyo a la Investigación, Desarrollo Tecnológico e Innovación de la Universidad de Jaén para el bienio 2014-2015, R4/17/2014, *“Ayudas para la realización de tesis doctorales en régimen de cotutela”* en el periodo noviembre/2014-mayo/2015.

EXPERIENCIA PROFESIONAL

- Becario de la Fundación Empresa Pública, febrero/1989 - enero/1990, del Programa de Iniciación a la Empresa, en la factoría de Sabiñánigo (Huesca) de INESPAL, S.A. (Industria Española del Aluminio, S.A.).
- Colaborador de Investigación dentro del Convenio S.A. El Alcázar-Universidad de Valladolid, durante el periodo julio/1990-octubre/1990.
- Becario del Contrato de Investigación suscrito entre A.E.D., S.A. (Análisis Estadístico de Datos, S.A.) y el Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Granada durante el periodo octubre/1990-junio/1991.
- Jefe de Laboratorio de Cerámica Malpesa, S.A. Bailén (Jaén) desde noviembre/1992 hasta la fecha.

Producción científica derivada del trabajo de esta Tesis Doctoral

ARTÍCULOS

1. *Autores (por orden de firma):* José Antonio de la Casa, Miguel Lorite, Juan Jiménez, Eulogio Castro.

Título: Valorisation of wastewater from two-phase olive oil extraction in fired clay brick production.

Publicación: Journal of Hazardous Materials **169**, 271-278, 2009.

2. *Autores (por orden de firma):* José Antonio de la Casa, Inmaculada Romero, Juan Jiménez, Eulogio Castro.

Título: Fired clay masonry units production incorporating two-phase olive mill waste (*alperujo*).

Publicación: Ceramics International **38**, 5027-5037, 2012.

3. *Autores (por orden de firma):* José Antonio de la Casa, Eulogio Castro.

Título: Recycling of washed olive pomace ash for fired clay brick manufacturing.

Publicación: Construction and Building Materials **61**, 320-326, 2014.

4. *Autores (por orden de firma):* José Antonio de la Casa, Eulogio Castro.

Título: Process modeling of a fired clay brick plant incorporating wastes from olive oil industry.

Publicación: Applied Energy, 2015 (Enviado).

Artículo 1

1. *Autores (por orden de firma):* José Antonio de la Casa, Miguel Lorite, Juan Jiménez, Eulogio Castro.

Título: Valorisation of wastewater from two-phase olive oil extraction in fired clay brick production.

Publicación: Journal of Hazardous Materials **169**, 271-278, 2009.



Valorisation of wastewater from two-phase olive oil extraction in fired clay brick production

José A. de la Casa^a, Miguel Lorite^b, Juan Jiménez^b, Eulogio Castro^{c,*}

^a Cerámica Malpesa, S.A. Autovía A-4, km 303, 23710 Bailén (Jaén), Spain

^b Department of Geology, University of Jaén, 23071 Jaén, Spain

^c Department of Chemical, Environmental and Materials Engineering, University of Jaén, 23071 Jaén, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 5 February 2009

Received in revised form 18 March 2009

Accepted 19 March 2009

Available online 27 March 2009

Keywords:

Ceramic building materials

Olive mill wastewater

Two-phase olive oil extraction

Physical properties

ABSTRACT

Wastewater issued from oil-washing stage (OWW) in the two-phase olive oil extraction method was used to replace fresh water in clay brick manufacture. The extrusion trials were performed with one of the ceramic bodies currently being used in a local brick factory for red facing bricks (RB) production. Fresh water or OWW was added to a final consistency of 2.4 kg/cm², the same value as used at industrial scale for this kind of clay mixture. Comparative results of technological properties of facing bricks are presented. Results show that the products obtained with olive oil wastewater are comparable to traditional ones in terms of extrusion performance and technological properties of end products. Even dry-bending strength of the body formed by wastewater improves by 33% compared to fresh water body. In addition, heating requirements can be reduced in the range 2.4–7.3% depending on the final product. This application can alleviate environmental impacts from the olive oil extraction industry and, at the same time, result in economic savings for the brick manufacturing industry.

© 2009 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Olive oil production is one of the most important agricultural industries in the Mediterranean basin countries, Spain being one of the first olive oil producers in the world. Contrary to other top olive oil producers, the olive oil extraction method used in Spain is the so-called “two-phase” method, in which a solid fraction, wet pomace or “alperujo”, and a liquid one (the olive oil itself) are obtained. The extraction method in the other olive oil producing countries is the three-phase one, in which a solid fraction (wet pomace), a liquid residue, and the olive oil are obtained. The main advantage of the two-phase system is the reduction of olive mill wastewater amount, as most of the process water and olive fruit vegetation water enters the solid waste. Nevertheless, olive oil production still generates some wastewater coming out basically from washing of both the fruits (before entering the extraction process) and the olive oil (in the late centrifugation wash). This wastewater has a high polluting charge and is typically sent to evaporation ponds. This common elimination method requires relatively large evaporation surfaces, with associated investment costs including impermeability treatments, and may cause environmental problems like bad odour, infiltration and insect proliferation [1]. Available studies on

olive mill wastes [2] have focused basically on alperujo [3,4] or its valorisation [5–7] concerning the solid waste fraction, and three-phase wastewater treatment [8–11] concerning the liquid waste fraction, but there is little information on disposal alternatives for two-phase olive mill wastewater, in spite of being produced at large amounts every year. It has been estimated that every ton of processed olive fruits by such an extraction configuration generates around 200 L wastewater [1]. Taken into account that Spain's olive production was about 5,000,000 tons in 2006 [12], it can be concluded that two-phase olive wastewater production is high enough to deserve a study on disposal alternatives. Recently a review on chemical treatment technologies of liquid and solid wastes from two-phase olive oil mills was published by Borja et al. [13].

The use of three-phase olive mill wastewater in the manufacture of fired clay bricks has been previously reported [14,15].

This work deals with the use of two-phase olive mill wastewater for building materials production. The objective of the work is to assess whether (1) oil-washing wastewater can be used to replace fresh water and (2) the physical and mechanical properties of facing bricks obtained by using this wastewater are comparable to those of fresh-water facing bricks. The experimental work has been performed in collaboration with a reference brick making industry located at Bailén (Jaén, Spain). The ceramic industry in the Bailén area is the most important centre of heavy clay products in southern Spain. Most of the factories are given over to the production of common bricks, using almost exclusively the tertiary

* Corresponding author. Tel.: +34 953212163; fax: +34 953212141.
E-mail address: ecastro@ujaen.es (E. Castro).

Table 1
XRD mineralogical characterization of the used clay.

	Phyllosilicates	Quartz	Calcite	Dolomite	Feldspars
Whole composition	59	30	9	Traces	Traces
Clay minerals		Illite 60	Kaolinite 35	Pyrophyllite 5	Smectite –

Table 2
Chemical composition (oxide content, %) of the used clay.

Oxide content (%)										
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	LOI
53.27	15.97	6.39	0.06	1.92	5.88	0.4	3.82	0.77	0.14	9.69

LOI: loss on ignition.

materials from the Guadalquivir basin. The potential uses of these raw materials and mixtures of them with commercial products have been established in previous works [16,17]. The building materials industry has been used as recipient for residues from many other production sectors, e.g. petroleum residues [18], ashes from activated sludge urban wastewater plants [19] and granite residues [20].

2. Materials and methods

2.1. Clay

The used clay was provided by Cerámica Malpesa, S.A. (Bailén, Spain), a local ceramic industry. The chemical composition and the mineralogical characterization of the clay are summarized in Tables 1 and 2, respectively.

2.2. Olive mill wastewater characterization

Oil-washing wastewater (OWW) was collected from the oil-washing vertical centrifuge in a local industry operating two-phase olive oil extraction method. The composition of olive mill wastewater depends on several factors, e.g. operation conditions, olive variety, and olive maturation grade, among others [13]. The main physico-chemical features of the used olive mill wastewater are presented in Table 3.

The calcite content of the clay was 9%, so taken into account that the OWW acidity was 680 mg CaCO₃ dm⁻³, it can be concluded that there is enough calcite to neutralize the acidity of the water used for the extruding body.

Concerning the dry residue of the oil-washing wastewater (2.51%), the higher heating value (HHV) can be evaluated from the elemental composition by using the following equation proposed for several types of biomass [21]:

$$\text{HHV}(\text{MJ}/\text{kg}) = -1.3675 + 0.3137 \cdot C + 0.7009 \cdot H + 0.0318 \cdot O^*$$

where C and H stand for the weight percentage of carbon and hydrogen in the biomass on dry matter basis, and $O^* = 100 - C - H$ – ash content. This equation can be used to determine whether or not the HHV of the wastewater can contribute significantly to the heat requirements during the fabrication process.

2.3. Extrusion trials, drying and firing bricks

The extrusion trials were performed with one of the ceramic bodies currently being used in Cerámica Malpesa, S.A. for red facing bricks (RB). The mixture of clays was taken from the milling device of the industrial plant and was passed through shaking screens provided with 1.0 mm × 1.2 mm rectangular holes. The moisture

content of the milled clay was typically 6–10%. The ceramic body for extrusion was prepared by mixing the clay mixture with fresh water (FW) or OWW in a lab mixer. The time elapsed from water addition to the beginning of the extrusion trial was around 2 h.

The amount of added water in the mixer depends on the clay plasticity and on the consistency at which the extrusion is performed. For soft extrusions, the clay consistency is usually in the range of 1.2–1.8 kg/cm² (as measured by a 6.35 mm in diameter penetrometer). For stiff extrusions, the consistency ranges from 3.0 to 4.5 kg/cm². The moisture content for stiff extrusion is 15–20%, and 21–26% for soft extrusions [22]. In the present work, fresh water or OWW was added to a final consistency of 2.4 kg/cm², the same value as used at industrial scale for this kind of clay mixture. Barium carbonate was also added for preventing scumming during the drying of test pieces. A rate of 1% (w/w) of a barium carbonate suspension having 70% solids (w/w) was used.

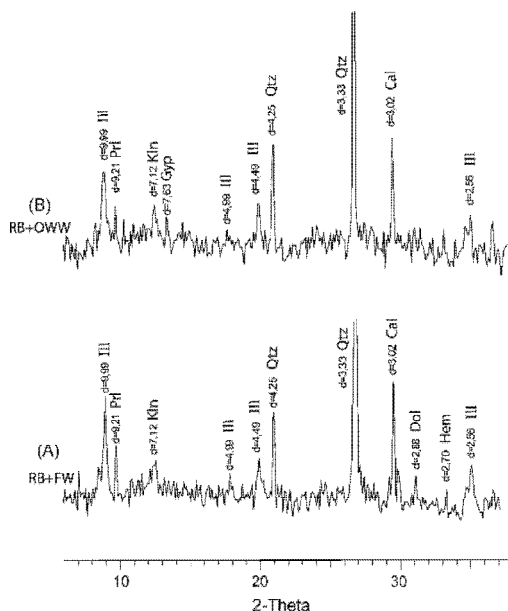


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of the used clay raw mixtures. (A) RB + FW mixture; (B) RB + OWW mixture. Mineral symbols according to [34]. Ill: illite; Pri: pyrophyllite; Kln: Kaolinite; Qtz: quartz; Cal: calcite; Dol: dolomite; Gyp: gypsum; Hem: hematite.

Table 3
Physico-chemical characterization of the used olive oil wastewater and those of the dry residue.

OWW					Dry residue					
pH	Acidity to pH=8.3 (mg CaCO ₃ /dm ⁻³)	Density (kg dm ⁻³)	Electrical conductivity (mS cm ⁻¹)	Dry residue (%)	COD (mg dm ⁻³)	Organic matter (%)	Ashes (%)	C (%)	H (%)	N (%)
5.17	680	1.012	3.04	2.51	7840	92.03	7.97	47.53	5.77	0.73

The clay mixture was extruded using a lab vacuum extruder provided with manual cutter (Verdés 050-C, Barcelona, Spain). The ceramic rods were obtained under 91–92% vacuum and were approximately of 130 mm × 30 mm × 18 mm. Extruded test pieces were identified and weighted for moisture determination; finally the upper face of each test piece was indented at 100 mm spacing marks for ulterior drying and firing shrinkage determinations.

Extruded test pieces (RB + FW or RB + OWW) were dried at room temperature for about 12 h and then in an increasing temperature oven until reaching 110 °C in 8 h before constant weight for at least 24 h. Dried rods were fired in four trials: (a) electric lab furnace at 1000, 1025 and 1050 °C, and (b) gas-fired tunnel kiln, in a 24 h firing cycle at 1020 °C, according to the industrial firing cycle. The firing in electric furnace at 1025 °C is equivalent to tunnel kiln firing at 1020 °C, as verified by Bullers ring firing under both cycles. Enough test pieces were extruded, dried and fired to perform every test in six or ten test-piece samples and mean results are reported.

2.4. Analytical methods

The acidity of the OWW was determined according to UNE 77035:1983 standard. The electrical conductivity was electro-

metrically measured. Chemical oxygen demand (COD) and dry residue composition were established through potassium dichromate digestion and elemental analysis, respectively.

All the samples were subjected to mineralogical and chemical analyses in order to characterize their compositions. The mineralogical features were determined using X-ray diffraction (XRD, Siemens D-5000 with Ni-filtered Cu K α radiation: 35 kV and 35 mA) and scanning electron microscopy (SEM, Jeol JSM-5800) with EDS microanalyser (Oxford Link). The XRD qualitative mineralogical analyses were carried out on bulk rock powder and <2 μ m fractions. The clay minerals were detected on orientated aggregates (natural, ethylene glycol, dimethyl-sulfoxide solvated and heated at 550 °C for 2 h). Mineral identification was carried out by comparison with the Powder Diffraction File. The percentages of phyllosilicates were determined employing the mineral intensity factors published by Dinelli and Tateo [23]. Microtextural samples and clay microanalyses were studied by scanning electron microscopy. The following standards were used for calibration: albite, orthoclase, periclase, wollastonite and synthetic oxides (Al₂O₃, Fe₂O₃ and MnTiO₃). The chemical analyses of mayor oxides were performed using X-ray fluorescence spectrometry (Bruker S4 Pionner) on powder pellets.

XRD was also performed on the fired ceramic pieces to determine the high-temperature phases and SEM was also used to study the mineral phases formed and the microstructures.

2.5. Additional tests

Several technological properties of the test pieces were determined according to established ceramic procedure as follows:

- The consistency of the rods was measured by using a ST 207 pocket penetrometer.
- The moisture content was determined by drying at 110 °C until constant weight.
- Linear drying and firing shrinkages were measured with an indent marker.
- The mass loss on firing was determined by weighing.
- Dried and fired rod strength was evaluated by three-point modulus of rupture with a universal MECMESIN 2500N Versatest machine.
- Water absorption was calculated according to Appendix C UNE-EN 771-1:2003 standard.
- Fired bulk density was determined following UNE-EN 772-13:2001 standard.
- Colour determinations (CIE Lab chromatic coordinates) were performed using a Minolta CR-300 colourimeter.

3. Results and discussion

3.1. Mineralogical and chemical composition of the raw materials

XRD data show that the raw clay materials mixture used to the elaboration of the ceramic pieces is rich in phyllosilicates with significant amounts of quartz and calcite (Table 1 and Fig. 1A). Dolomite and feldspars are also present in small quantities and traces of hematite can be observed. Illite is the main component of the clay mineral assemblage, although aluminium silicates such

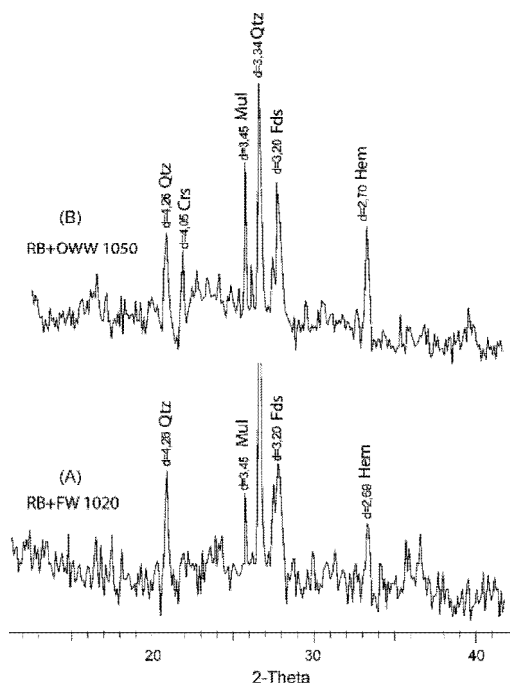


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of fired bodies. (A) RB + FW mixture; (B) RB + OWW mixture. Mineral symbols according to [34]. Qtz: quartz; Crs: cristobalite; Mll: mulite; Fds: feldspars; Hem: hematite.

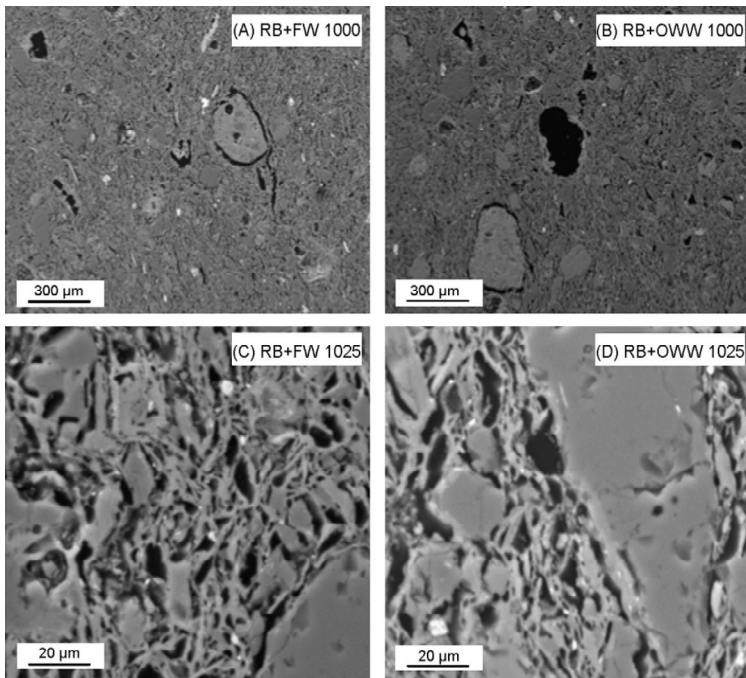


Fig. 3. Backscattered electron (BSE) images of scanning electron microscope in the atomic number contrast mode performed on polished samples from fired bodies.

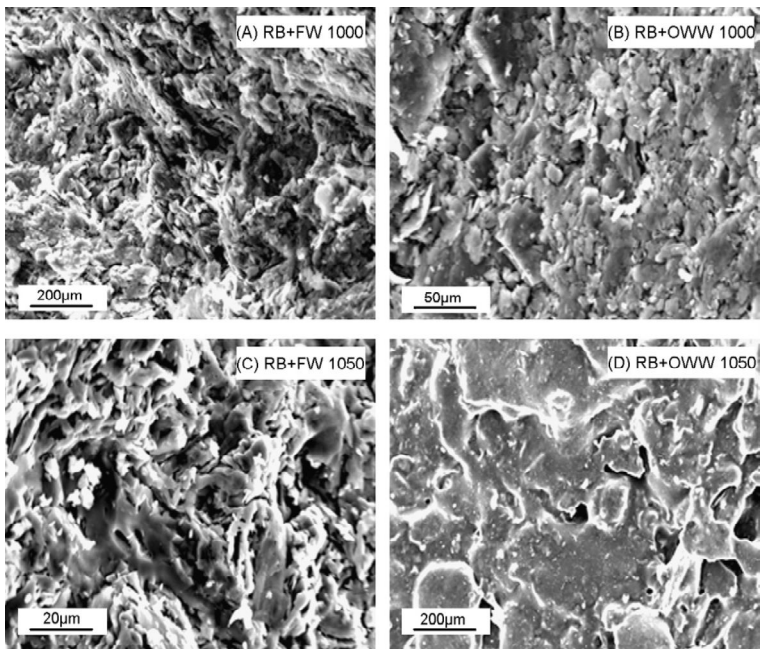


Fig. 4. Secondary electron (SE) images of scanning electron microscope from fired bodies.

Three phases can be observed during the drying process [29]. In the first one, water is evaporated at a constant rate. Both the superficial and inner temperatures of the ceramic piece and that of the drying air are different. At the beginning of the drying process the linear shrinkage is proportional to the evaporated water, and most of the shrinkage takes place. This shrinkage was approximately 5 and 4% for RB+OWW and RB+FW, respectively. The Y-axis interception of the linear part of the Bigot's curve determines the Critical Moisture Content (CMC), which is the theoretical moisture content beyond which no longer shrinkage is observed. The CMC values determined for RB+OWW and RB+FW were around 13 and 14%, respectively.

In the second drying phase, both the superficial and inner temperatures of the ceramic piece raise, approaching the drying air temperature. In this stage, drying shrinkage is not proportional to the evaporated water. Finally, there is no shrinkage during the third drying phase, and the remaining water is eliminated. At the end of this phase, the piece temperature equals the air temperature.

RB+FW body shows a shrinkage water/porosity water ratio lower than those of RB+OWW body. This determines a higher drying sensibility for RB+OWW that can be evaluated through Nosova index and maximum limit of cracking determinations.

3.3.2. Nosova index and maximum limit of cracking

The Nosova index uses the shrinkage water/porosity water ratio to determine the body sensibility to drying. Nosova index values in the range 0.5–1 indicate that the body shows little drying sensibility; values in the range 1.0–1.5 represent average sensibility, and Nosova index greater than 2 are typical of very drying sensible bodies which crack easily while drying [30]. The Nosova index for the RB+FW and RB+OWW bodies were 0.70 ± 0.02 and 0.79 ± 0.10 , respectively, which allows both bodies to be classified as low drying sensible bodies.

Concerning maximum limit of cracking, the maximum separation between two adjacent cracks, Table 4 shows that no fissures or cracks were detected during the drying process of the test pieces. Consequently, no problems are expected during the industrial drying of these bodies; this result has already been verified with RB+FW body.

3.4. Dilatometric curve

The dilatometric curves for RB+FW and RB+OWW bodies at 1025 °C are depicted in Fig. 6. In general, a similar behaviour is observed. A steady and soft expansion is detected until the quartz inversion $\alpha \rightarrow \beta$. Beyond this point (573 °C) the expansion rates increased reaching the maximum at 840 °C (1.21%) and 830 °C (1.16%) for RB+FW and RB+OWW bodies, respectively. At temperatures higher than 900 °C the vitrification was more important due to the illite content of the body. The shrinkage associated to vitrification was stopped because of the CO₂ release from the decomposition of the carbonate content of the bodies. This shrink-

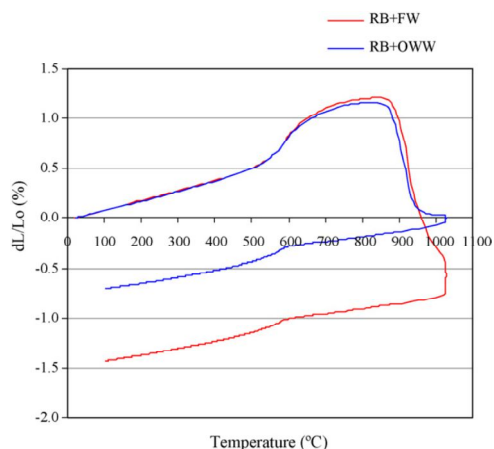


Fig. 6. Dilatometric curve for RB+FW and RB+OWW bodies at 1025 °C.

age is more intense for the RB+FW body. The final result is 1.49% shrinkage for RB+FW body, compared to 0.75% for RB+OWW body.

3.5. Technological properties of unfired bodies

The main results concerning technological properties of the unfired bodies are presented in Table 5 and briefly discussed below.

3.5.1. Consistency and moisture content

The working consistency was 2.4 kg cm⁻²; it was obtained by a moisture content of 21.3% for RB+FW body and 21.9% for RB+OWW body. Taking into account that RB clay moisture was 6.8%, the weight percentage of added OWW was 15.1%.

3.5.2. Drying linear shrinkage

Similar values were obtained for both bodies.

3.5.3. Dry-bending strength

Dry-bending strength resulted 33% greater for RB+OWW body compared to that for RB+FW body. The effect of OWW on the dry-bending strength is similar to that caused by some additives that enhance plasticity. An increase from 6 to 11 N mm⁻² was reported by using 0.5% by weight of such additives [31]. Nevertheless, the use of additives represents an additional cost [32] that can be eliminated by using OWW with the same effect. On the other hand, the values of dry-bending strength are high enough for the bricks to be manipulated for the usual furnace carrying systems, for which a minimum strength of 4.0 N mm⁻² is required.

Table 5
Technological properties of unfired bodies.

Clay body	Firing temperature (°C)	Penetrometer consistency (kg cm ⁻²)	Moisture content (%)	Drying linear shrinkage (%)	Dry-bending strength (N mm ⁻²)
RB+FW	1000 (furnace)	2.4	21.0 ± 0.2	4.6 ± 0.1	6.0
	1025 (furnace)	± 0.1	21.0 ± 0.3	4.6 ± 0.1	± 0.3
	1050 (furnace)		21.1 ± 0.2	4.6 ± 0.1	
	1020 (tunnel kiln)		21.3 ± 0.2	4.5 ± 0.2	
[3,0]RB+OWW	1000 (furnace)	2.4	20.5 ± 0.2	4.0 ± 0.2	8.0
	1025 (furnace)	± 0.1	20.2 ± 0.6	3.9 ± 0.5	± 0.5
	1050 (furnace)		20.3 ± 0.5	4.0 ± 0.4	
	1020 (tunnel kiln)		21.9 ± 0.1	4.6 ± 0.1	

Table 6
Technological properties of fired test pieces.

Clay body	Firing temperature (°C)	Firing linear shrinkage (%)	Mass loss on firing (%)	Water absorption (%)	Fired bulk density (kg m ⁻³)	Fired-bending strength (N mm ⁻²)
RB+FW	1000 (furnace)	1.1 ± 0.1	7.89 ± 0.02	8	1970	16.6 ± 1.3
	1025 (furnace)	1.3 ± 0.1	7.89 ± 0.03	8	2000	19.5 ± 1.1
	1050 (furnace)	1.5 ± 0.1	7.92 ± 0.02	7	2010	19.9 ± 1.7
	1020 (tunnel kiln)	1.3 ± 0.1	7.92 ± 0.01	8	1970	18.7 ± 0.9
RB+OWW	1000 (furnace)	0.5 ± 0.1	9.05 ± 0.04	11	1870	17.6 ± 1.0
	1025 (furnace)	0.5 ± 0.1	9.07 ± 0.02	10	1880	18.1 ± 1.3
	1050 (furnace)	0.6 ± 0.1	9.10 ± 0.01	10	1900	18.0 ± 1.1
	1020 (tunnel kiln)	0.6 ± 0.1	9.08 ± 0.01	11	1870	16.8 ± 0.9

3.6. Technological properties of fired bodies

Table 6 summarizes the technological properties of RB + FW and RB + OWW fired bricks.

3.6.1. Firing linear shrinkage

Bodies formed by FW present a higher linear shrinkage than OWW bodies at any firing temperature. This result agrees with that found in the dilatometric assay. Moreover, the linear shrinkage dependence with firing temperature is more pronounced for FW body.

3.6.2. Mass loss on firing

Mass loss is due to firing reactions resulting in compound decomposition, organic matter combustion and so on. The higher organic matter of the OWW produces a higher mass loss at firing (15%) compared to FW bricks.

3.6.3. Water absorption

RB + OWW body presents lower firing linear shrinkages and greater mass losses than RB + FW body; accordingly, water absorption is greater in RB + OWW body at any firing temperature.

3.6.4. Fired bulk density and fired bending strength

These properties are slightly lower for RB + OWW bricks, due to a greater porosity of the bodies.

3.6.5. Black core

Additives, such as plastic clays, are sometimes used in brick manufacturing to enhance plasticity or to increase strength. The presence of organic matter in clays can cause a firing defect known as black core if the organic carbon is not completely burnt during firing. Factors favouring black core occurrence are a high organic matter and the vitrification of the brick, which can hinder combustion of the organic matter. No black core defect was observed for RB + FW nor RB + OWW bricks.

3.6.6. Brick colour

Colour is an important property for masonry units used without covering like facing bricks.

Table 7
Colour of fired test pieces.

Clay body	Firing temperature, °C	L*	a*	b*
[3,0]RB+FW	1000 (furnace)	52.5 ± 0.223.1 ± 0.1	25.1 ± 0.2	
	1025 (furnace)	51.7 ± 0.222.5 ± 0.1	23.7 ± 0.2	
	1050 (furnace)	50.6 ± 0.321.6 ± 0.5	22.3 ± 0.5	
	1020 (tunnel kiln)	51.9 ± 0.222.1 ± 0.1	23.1 ± 0.3	
[3,0]RB+OWW	1000 (furnace)	54.2 ± 0.623.6 ± 0.1	26.2 ± 0.2	
	1025 (furnace)	54.1 ± 0.322.8 ± 0.3	25.1 ± 0.3	
	1050 (furnace)	53.5 ± 0.222.5 ± 0.2	24.7 ± 0.4	
	1020 (tunnel kiln)	55.1 ± 0.122.4 ± 0.1	24.5 ± 0.3	

Table 7 shows the chromatic ordinates obtained for both brick types. Values for RB + FW chromatic ordinates correspond to a deep red colour that gets darker as the firing temperature is increased; those of RB + OWW correspond to orange red and little differences are obtained as a function of firing temperature.

3.7. Higher heating value of OWW

Brick manufacturing includes usually some materials with variable organic matter content like clays, olive pomace or coke. For example, in the case of coke, with an average higher heating value of 32,000 kJ/kg, the addition of 1% by weight to the body represents 320 kJ/kg clay, equivalent to 10.7–32% of the heating requirements depending on the building product [33]. In the case of OWW, the higher heating value adds 73 kJ/kg clay, that is 2.4–7.3% of the heating requirements, which can be saved when OWW is used instead of fresh water for brick manufacturing.

4. Conclusions

Water used for olive oil washing in the late centrifuge step constitutes currently the main liquid residue obtained in most of olive oil extraction factories in Spain, operating the so-called two-phase extraction procedure. This highly pollutant residue is usually sent to evaporation ponds producing environmental concerns and an economical cost.

Disposal of wastewater obtained from olive oil extraction can be effectively achieved by using this liquid residue as mixing water for brick manufacturing, even in facing brick production. Mineral reactions during drying and firing experiments, as well as final technological properties are not affected by the use of the wastewater. Therefore, the acidity and the organic matter of the wastewater present no problems for such application. The main advantage for the olive oil extraction industry is the elimination of the aeration ponds for wastewater treatment, while building material industry benefits from reducing water and heating requirements, along with the production of equivalent or better materials.

References

- [1] A. Roig, M.L. Cayuela, M.A. Sánchez-Monedero, An overview on olive mill wastes and their valorisation methods, *Waste Manag.* 26 (2006) 960–969.
- [2] N. Azbar, A. Bayram, A. Filibeli, A. Muezzinoglu, F. Sengul, A. Ozer, A review of wastes management options in olive oil production, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 34 (2004) 209–247.
- [3] B. Rincón, E. Sánchez, F. Raposo, R. Borja, L. Travieso, M.A. Martín, A. Martín, Effect of the organic loading rate on the performance of anaerobic acidogenic fermentation of two-phase olive mill solid residue, *Waste Manag.* 28 (2008) 870–877.
- [4] R. Borja, A. Martín, E. Sánchez, B. Rincón, F. Raposo, Kinetic modelling of the hydrolysis, acidogenic and methanogenic steps in the anaerobic digestion of two-phase olive pomace (TPOP), *Process Biochem.* 40 (2005) 1841–1847.
- [5] J. Fernández-Bolaños, G. Rodríguez, R. Rodríguez, A. Heredia, R. Guillén, A. Jiménez, Production in large quantities of highly purified hydroxytyrosol from liquid–solid waste of two-phase olive oil processing or “Alperujo”, *J. Agric. Food Chem.* 50 (2002) 6804–6811.

- [6] J. Fernández-Bolaños, G. Rodríguez, E. Gómez, R. Guillén, A. Jimenez, A. Heredia, R. Rodríguez, Total recovery of the waste of two-phase olive oil processing: isolation of added-value compounds, *J. Agric. Food Chem.* 52 (2004) 5849–5855.
- [7] G. Rodríguez, R. Rodríguez, A. Jiménez, R. Guillén, J. Fernández-Bolaños, Effect of steam treatment of alperujo on the composition, enzymatic saccharification, and in vitro digestibility of alperujo, *J. Food Agric. Chem.* 55 (2007) 136–142.
- [8] S. Khoufi, F. Feki, S. Sayadi, Detoxification of olive mill wastewater by electro-coagulation and sedimentation processes, *J. Hazard. Mat.* 142 (2007) 58–67.
- [9] M. Gotsia, N. Kalogerakisa, E. Psillakisa, P. Samarash, D. Mantzavinos, Electrochemical oxidation of olive oil mill wastewaters, *Water Res.* 39 (2005) 4177–4187.
- [10] F.A. El-Gohary, M.I. Badawy, M.A. El-Khateeb, A.S. El-Kalliny, Integrated treatment of olive mill wastewater (OMW) by the combination of Fenton's reaction and anaerobic treatment, *J. Hazard. Mater.* 162 (2008) 1536–1541.
- [11] C. Paredes, J. Cegarra, A. Roig, M.A. Sánchez-Monedero, M.P. Bernal, Characterization of olive mill wastewater (alpechin) and its sludge for agricultural purposes, *Biores. Technol.* 67 (1999) 111–115.
- [12] Ministerio de Medio Ambiente, Anuario de Estadística Agroalimentaria y Pesquera, 2007 http://www.mapa.es/estadistica/pags/anuario/2007/pdf/PDF17_10.pdf.
- [13] R. Borja, F. Raposo, B. Rincón, Treatment technologies of liquid and solid wastes from two-phase olive oil mills, *Grasas y Aceites* 57 (2006) 32–46.
- [14] H. Mekki, M. Anderson, E. Amar, G.R. Skerratt, M. BenZina, Olive oil mill waste water as a replacement for fresh water in the manufacture of fired clay bricks, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 81 (2006) 1419–1425.
- [15] H. Mekki, M. Anderson, M. BenZina, E. Ammar, Valorization of olive mill wastewater by its incorporation in building bricks, *J. Hazard. Mat.* 158 (2008) 308–315.
- [16] I. González, E. Galán, A. Miras, P. Aparicio, New uses for brick-making clay materials from the Bailén area (southern Spain), *Clay Minerals* 33 (1998) 453–465.
- [17] J. Jiménez Millán, J.M. Molina, P.A. Ruiz-Ortiz, Mineralogical and sedimentological characterization of clay raw materials and firing transformations in the brick-making industry from the Bailén area (southern Spain), in: M. Ortega, A. López Galindo, I. Palomo (Eds.), *Advances in Clay Minerals*, Universidad de Granada, Granada, 1998, pp. 230–232.
- [18] S.N. Monteiro, C.M.F. Vieira, Effect of oily waste addition to clay ceramic, *Ceramics Int.* 31 (2005) 353–358.
- [19] D.F. Lin, C.H. Weng, Use of sewage sludge ash as brick material, *J. Environ. Eng.* 127 (2001) 922–927.
- [20] C.M.F. Vieira, T.M. Soares, R. Sánchez, S.N. Monteiro, Incorporation of granite waste in red ceramics, *Mat. Sci. Eng. A* 373 (2004) 115–121.
- [21] C. Sheng, J.L.T. Azevedo, Estimating the higher heating value of biomass fuels from basic analysis data, *Biomass Bioenergy* 28 (2005) 499–507.
- [22] M. Fernández, Manual sobre fabricación de baldosas, tejas y ladrillos, Beralamar, S.A., Terrassa, 2000, p. 145.
- [23] E. Dinelli, T. Tateo, Sheet silicates as effective carriers of heavy metals in the ophiolitic mine area of Vigonano (northern Italy), *Mineralogical Magazine* 65 (2001) 121–132.
- [24] M. Dondi, B. Fabbri, R. Laviano, Characteristics of the clays utilized in the bricks industry in Apulia and Basilicata (southern Italy), *Miner. Petrogr. Acta* 35A (1992) 179–189.
- [25] B. Fabbri, M. Dondi, *La produzione del laterizio in Italia*, Faenza Editrice, Roma, 1995, p. 160.
- [26] B. Fabbri, C. Fiori, Clays and complementary raw materials for stoneware tiles, *Mineral. Petrol. Acta* 29 (1985) 535–545.
- [27] G. Tar, J.M.F. Ferreira, A.T. Fonseca, Influence of particle size and particle size distribution on drying-shrinkage behaviour of alumina slip cast bodies, *Ceramics Int.* 25 (1999) 577–580.
- [28] V. Beltrán, E. Ferrando, J. García, E. Sánchez, Extruded rustic floor tiles. I. Impact of the composition on the body's behaviour in the preforming process stages, *Tile & Brick Int.* 11 (1995) 169–176.
- [29] E. Krause, Principes fondamentaux du séchage, in: *Le séchage en céramique. Principes et techniques*, Septim, Paris, 1977, pp. 132–137.
- [30] A.I. Avgustinik, Secado y secaderos, in: *Cerámica*, Reverté, Madrid, 1983, pp. 222–236.
- [31] C. Bohlmann, Additives for the optimization of the processing and product properties. Part 2: Auxiliaries for heavy clay bodies, *Ziegel Industrie Int.* 7 (1999) 61–66.
- [32] E. Rimpel, F. Rehme, Additives to reduce the extrusion moisture and the power consumption in the shaping process, *Ziegel Int. Annu.* (2004) 41–52.
- [33] O. Rentz, A. Schmittinger, R. Jochum, F. Schultmann, Exemplary investigation into the state of practical realisation of integrated environmental protection within the ceramics industry under observance of the IPPC-directive and the development of BAT reference documents, Research project 298 94 313/07, Environmental Research Plan of the Federal Minister for the Environment, Nature Conservation and Safety, French-German Institute for Environmental Research University of Karlsruhe (2001) 44–52.
- [34] R. Kretz, Symbols for rock-forming minerals, *Am. Mineralogist* 68 (1983) 277–279.

Artículo 2

2. *Autores (por orden de firma):* José Antonio de la Casa, Inmaculada Romero, Juan Jiménez, Eulogio Castro.

Título: Fired clay masonry units production incorporating two-phase olive mill waste (*alperujo*).

Publicación: Ceramics International **38**, 5027-5037, 2012.



Fired clay masonry units production incorporating two-phase olive mill waste (*alperujo*)

José A. de la Casa^{a,b}, Inmaculada Romero^b, Juan Jiménez^c, Eulogio Castro^{a,*}

^a Department of Chemical, Environmental and Materials Engineering, University of Jaén, 23071 Jaén, Spain

^b Cerámica Malpesa, S.A. Autovía A-4, km 303, 23710 Bailén, Jaén, Spain

^c Department of Geology, University of Jaén, 23071 Jaén, Spain

Received 14 January 2012; received in revised form 29 February 2012; accepted 1 March 2012

Available online 8 March 2012

Abstract

This work deals with the use of *alperujo*, the main residue from the two-phase olive oil extraction process, as a raw material in fired clay masonry units production. Different amounts (3, 6 and 12 wt%) of clay were substituted by *alperujo*, and the properties of the resulting ceramic units were compared to those of conventional products. Results show that a number of advantages can be obtained. At 12 wt% *alperujo* addition, masonry units present lower density (1710 kg m^{-3} compared to 1850 kg m^{-3} reference value) and higher thermal insulation effectiveness (18% reduction in the bulk of fired clay thermal conductivity). With respect to mechanical properties, the fired bending strength attained of approximately 14 N mm^{-2} is sufficiently high for this type of unit. In addition, the heating value obtained from the organic content of the added *alperujo* can cause a decrease in the heating requirements in the firing process.

© 2012 Elsevier Ltd and Techna Group S.r.l. All rights reserved.

Keywords: A. Extrusion; C. Thermal conductivity; D. Traditional ceramics; *Alperujo*

1. Introduction

The average oil content of olive fruits is about 20% by weight. Hence 80% of the fruit produced forms an agroindustrial waste that must be adequately handled. Olive oil is nowadays produced by either a two or three-phase extraction systems. The main difference between both extraction methods lies in the use of added water. Two-phase extraction adds no water to the extraction system, so the amount of wastewater generated is dramatically reduced compared to that originated from the three-phase technology, in which 0.6–1.3 l water/kg olives are used at the centrifugation step [1]. In Spain, the first olive oil producer in the world, over 90% of olive oil industrial facilities operate under the two-phase extraction procedure. As a result, raw olives are transformed into olive oil and an agroindustrial waste stream containing all the components present in the fruits other than oil, the so-called olive pulp, two-phase olive-mill waste or *alperujo*.

Alperujo consists of a sludge containing small pieces of crushed olive stone (15%, w/w), olive pulp (20%, w/w) and water (65%, w/w) [2]. It also contains a small, variable proportion of residual olive oil, whose extraction by organic solvents is still of economic interest. At the present time, this constitutes the main disposal method for *alperujo*, which also yields a solid residue that is used as fuel. The high water content of *alperujo*, its low oil content and the need of drying makes secondary oil extraction less attractive [3]. Other possible disposal methods for *alperujo* have been proposed [4], such as direct incorporation into soil as amendment [5], or as a biocide [6], but some toxic effects in plants and soil microorganisms have limited its application. The use of *alperujo* as a raw material for bioethanol production has also been proposed [3], although it should be integrated with the production of other value-added products because of low xylan and glucan content [7]. For example, stone pieces present in *alperujo* can be used for furfural production after high temperature dilute-acid hydrolysis [2]. Hydroxytyrosol has been found to be of the main components in the phenolic fraction of steam-exploded olive stones [8], and its production from pretreated olive cake has been proposed [9]. Composting is one of the most frequently

* Corresponding author. Tel.: +34 953212163; fax: +34 953212141.

E-mail address: ecastro@ujaen.es (E. Castro).

proposed alternatives for *alperujo* disposal [10,11]. The physical consistency of the residue, due to its high water content and low porosity, is the main concern for this application, together with the large volume of compost to be handled.

Considering that Spain produced 6.5 million tons of olive fruit in 2009 [12], it can be deduced that *alperujo* production reached approximately 5.2 million tons. These data show that alternative bulk applications for this agroindustrial residue need to be explored, due to the large amount generated every year.

In a previous study, the use of wastewater from two-phase olive oil extraction in fired clay brick production was proposed as a disposal and valorisation method [13]. As a main result, it was concluded that replacing process water with olive oil wastewater can alleviate the environmental impacts of the olive oil extraction industry and, at the same time, result in economic savings for the brick manufacturing industry. The production of a product exhibiting similar technological properties as traditionally made bricks is an application that can act as a disposal method for a great volume of olive oil wastewater.

In a similar way, the present work deals with the use of two-phase olive mill waste, or *alperujo*, for building ceramic material production. The objective of the work is to assess (1) the use of *alperujo* as raw material in fired clay formulations, (2) the physical and mechanical properties of the new materials, and (3) the possibilities of using this application as an efficient disposal method, both from environmental and economic points of view.

2. Materials and methods

2.1. Clay

The clay used was provided by Cerámica Malpesa, S.A. (Baileén, Spain), a local ceramic industry. The chemical composition and the mineralogical characterisation of the clay were described in previous work [13]. In summary, the clay contains 59% phyllosilicates, 30% quartz, 9% calcite and trace amounts of dolomite and feldspars. Phyllosilicates include 60% illite, 35% kaolinite and 5% pyrophyllite. Concerning the clay chemical composition, 53.3% SiO₂, 16.0% Al₂O₃, 6.4% Fe₂O₃, 7.8% (CaO + MgO) and 0.8% TiO₂ allows it to be classified as red firing clay.

2.2. Characterisation of *alperujo*

Alperujo was collected from a local industry operating a two-phase olive oil extraction method. The composition of the *alperujo* depends on several factors, e.g. operation conditions, olive variety, and olive maturation grade, among others [4]. Also the characterisation of *alperujo* can include different parameters, depending on the intended use (compost production, contaminant charge reduction, soil amendment or biofuel, among others). An adequate characterisation shall include at least composition, grain size distribution, and heating power. The main physico-chemical features of the *alperujo* used are presented in Table 1. In the present work, *alperujo* was used in two ways, as received from the local olive oil industry, and

Table 1

Physico-chemical characterisation of the used *alperujo* and those of the dry matter and olive stone.

Alperujo	
Dry matter (%)	36
Dry olive stone content (kg/kg <i>alperujo</i>)	0.21
Dry olive stone content (kg/kg dry <i>alperujo</i>)	0.46
Dry matter	
Higher heating value (MJ/kg)	21.90 ^a /20.06 ^b
Proximate analysis	
Volatile matter (%)	74.2
Fixed carbon (%)	22.1
Ashes (%)	3.7
Ultimate analysis	
C (%)	49.81
H (%)	6.47
N (%)	1.00
Olive stone	
Higher heating value (MJ/kg)	−/19.58 ^b
Proximate analysis	
Volatile matter (%)	78.0
Fixed carbon (%)	21.5
Ashes (%)	0.5
Ultimate analysis	
C (%)	46.07
H (%)	7.17
N (%)	0.30

^a Measured value.

^b Estimated value from ultimate analysis [31].

milled in a colloidal horizontal mill. Grain size distribution corresponding to olive stone fragments for both *alperujo* and milled *alperujo* is shown in Table 2. Stone fragments contained in both *alperujo* types differ significantly in grain size distribution. The main fractions are (2.5–4) mm, and (0.5–0.8) mm, with 34.8% and 31.3% for *alperujo* and milled *alperujo*, respectively. Furthermore, all stone fragments in *alperujo* are greater than 1 mm, whereas in the milled *alperujo*, in the equivalent fraction, the cumulative weight retained for 1 mm stone fragments, only reaches 12.1%. As the addition rate of *alperujo* increases in the clay mixture, more holes from the stone fragment burning are expected in the fired body. When these holes are visible, they have an aesthetic effect for some kind of facing brick, but in the case of thin-web masonry units (5 mm thick) they act as a source of cracks. The prevention of the above effects due to large stones fragments and the achievement of a higher strength with a finer biomass [14] are the reasons for milling *alperujo* at high addition rates.

2.3. Extrusion trials, drying and firing of bodies

The extrusion trials were performed with one of the ceramic bodies currently being used in Cerámica Malpesa, S.A. for red facing bricks (RB). The mixture of clays was taken from the milling device of the industrial plant and was passed through shaking screens provided with 1.0 mm × 1.2 mm rectangular holes. The moisture content of the milled clay was typically 6–10%.

The ceramic body for extrusion was prepared by mixing the clay mixture with *alperujo* (AL) and fresh water (FW) in a lab

Table 2
Grain size distribution of olive stone fragments of *alperujo* as collected and milled.

Size (mm)	<i>Alperujo</i>					
	Weight percent		Cumulative weight retained		Cumulative weight passed	
	As collected (%)	Milled (%)	As collected (%)	Milled (%)	As collected (%)	Milled (%)
4–6	1.4	0.0	1.4	0.0	98.6	100.0
2.5	34.8	0.0	36.2	0.0	63.8	100.0
2.0	23.7	0.0	59.9	0.0	40.1	100.0
1.5	22.0	1.7	81.9	1.7	18.1	98.3
1.2	14.5	4.2	96.4	5.9	3.6	94.1
1.0	3.6	6.2	100.0	12.1	0.0	87.9
0.8	0.0	16.5	100.0	28.6	0.0	71.4
0.5	0.0	31.3	100.0	59.9	0.0	40.1
0.4	0.0	12.1	100.0	71.9	0.0	28.1
0.3	0.0	9.1	100.0	81.0	0.0	19.0
0.2	0.0	8.1	100.0	89.2	0.0	10.8
0.125	0.0	6.4	100.0	95.6	0.0	4.4
0.100	0.0	4.4	100.0	100.0	0.0	0.0
0.063	0.0	0.0	100.0	100.0	0.0	0.0

mixer. Three ceramic bodies were prepared with 3%, 6%, and 12% *alperujo* (namely, RB97AL3, RB94AL6 and RB88AL12), and with fresh water to achieve a final consistency of 2.4 kg/cm² (as measured by a 6.35 mm diameter penetrometer). In the clay body RB88AL12, the *alperujo* used was previously milled in a horizontal colloidal mill. The moisture content in the bodies ranged from 21% for the 3% *alperujo* mixture to 25% in the case of the 12% *alperujo* mixture. Barium carbonate was also added to prevent scumming during the drying of tests pieces. A rate of 1% (w/w) of barium carbonate suspension with 70% solids (w/w) was used. The time elapsed from *alperujo* and water addition to the beginning of the extrusion trial was around 2 h.

The clay mixture was extruded using a lab vacuum extruder provided with manual cutter (Verdés 050-C, Barcelona, Spain). The ceramic rectangular cross-section bars were obtained under 91–92% vacuum and were approximately 130 mm × 30 mm × 18 mm. Extruded test pieces were identified and weighed for moisture determination; finally the upper face of each test piece was indented at 100 mm spacing for later drying and firing shrinkage determination.

Extruded test pieces were dried at room temperature for about 12 h and then in an increasing temperature oven up to 110 °C in 8 h before reaching a constant weight for at least 24 h. Dried bars were fired in four trials: electric furnace at 1000, 1025 and 1050 °C, and gas-fired tunnel kiln, in a 24 h firing cycle at 1020 °C, according to the industrial firing cycle. Firing in an electric furnace at 1025 °C is equivalent to tunnel kiln firing at 1020 °C, as verified by Bullers ring firing under both cycles. A sufficient amount of test pieces were extruded, dried and fired to perform every test on six or ten-test-piece samples and the mean results were reported.

2.4. Analytical and testing methods for raw materials and end products

2.4.1. *Alperujo*

The volatile matter of *alperujo* was determined according to the CEN/TC 15,402 standard. The ash content was measured

according to the CEN/TC 15,403 standard. The fixed carbon was calculated by subtracting the volatile matter and ashes content from 100 g dry *alperujo*. The higher heating value was determined according to UNE 164001 EX. Grain size distribution of dry olive stone fragments in: (a) *alperujo* as-received and (b) *alperujo* milled in a horizontal colloidal mill, were measured in a Retsch sieve shaker for 15 min in a 2 mm amplitude discontinuous vibration mode. Thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry of *alperujo* was carried out by using Mettler Toledo TGA/DSC1 type instrument.

2.4.2. Unfired and fired bodies

Unfired bodies were subjected to mineralogical and chemical analyses in order to characterise their composition as described in a previous work [13]. XRD was also performed on the fired ceramic pieces to determine the high-temperature phases and SEM was also used to study the mineral phases formed and the microstructures.

2.4.3. Additional tests for technological characterisation

Several technological properties of the test pieces were determined according to established ceramic procedures as follows:

- The consistency of the bars was measured using a ST 207 pocket penetrometer.
- The moisture content was determined by drying at 110 °C until a constant weight was achieved.
- Linear drying and firing shrinkages were measured with an indent marker.
- The mass loss on firing was determined by weighing.
- Dried and fired bar strength was evaluated by a three point modulus of rupture with a universal MECMESIN 2500N Versatest machine.
- Water absorption was calculated according to Appendix C of the UNE-EN 771-1:2003 standard.
- Fired bulk density was determined following the UNE-EN 772-13:2001 standard.

- Colour determination (CIE $L^*a^*b^*$ chromatic coordinates) was performed using a Minolta CR-300 colorimeter.

3. Results and discussion

3.1. Mineralogical and textural characterisation of fired bodies

With regard to the mineralogical composition of the fired bodies (Fig. 1), XRD diagrams show the same results for RB and RB + *alperujo*. Organic matter does not react with the mineral phases of the clay body, and the reaction products of the ashes contained in *alperujo* with RB mineral phases are not different from those formed in RB and/or are not detected by XRD. The fired mineralogical assemblage consists of mullite, cristobalite (starting from 1025 °C), feldspars, and vitreous

phase, with the haematite content increasing with the rise in temperature, as can be seen in Fig. 1 comparing upper and lower diagrams.

Alperujo behaves as an additive in the clay body, i.e. it does not change the physical-chemical properties of the pieces at a microscopic level as the substitution raw materials do. The additives only change the physical properties at a macroscopic level [15].

Regarding the SEM images, the most important feature is the higher porosity of pieces of RB + *alperujo* (Fig. 2A, B and C [RB88AL12-1050]) with pores of greater size from the combustion of organic matter compared to RB [13], where voids observed are due to the presence of carbonate clasts of the raw materials. These voids develop rims of feldspars. Around quartz clasts, feldspars are also formed from illite and calcite during firing. For firing temperatures higher than 1000 °C, a framework of vitreous filaments containing clasts of quartz and feldspars is detected (Fig. 3A and B [RB88AL12-1000]; C [RB88AL12-1025]). Also appearing frequently is the nucleus of clasts consisting of quartz with a build up of feldspars at the edge (Fig. 3D [RB88AL12-1050]).

3.2. Drying test

The test piece behaviour in drying conditions was evaluated by the Nosova index in extruded bars. The Nosova index uses the shrinkage water/porosity water ratio to determine the bodies sensitivity to drying. Nosova index values in the range of 0.5–1 indicate that the body shows little drying sensitivity; values in the range 1.0–1.5 represent average sensitivity, and a Nosova index greater than 2 is typical of very sensitive bodies which crack easily while drying [16]. The Nosova index for the RB97AL3, RB94AL6, and RB88AL12 bodies were 0.51 ± 0.06 , 0.52 ± 0.02 and 0.42 ± 0.03 , respectively, which allows all bodies to be classified as low sensitive bodies. This is in accordance with the fact that, as various tests show, some fibrous materials such as grasses, hemp, or paper-making sludge considerably reduce the tendency to cracking [17]. These Nosova index values are slightly lower than those obtained when using fresh water instead of *alperujo*, which averaged 0.70 ± 0.02 [13].

3.3. Thermal behaviour of *alperujo*

Fig. 4 shows the TG–DSC curves of *alperujo*. A total weight loss of about 98.7% was observed at 1000 °C. The first decrease in mass (1.7%) observed between 25 and 120 °C is caused by the evaporation of physical water. The second mass loss (59.3%) was observed in the 120–390 °C range which may possibly be due to the burning of volatile organic compounds (VOCs). The third and last weight loss (37.8%) observed at the upper temperature may be due to the burning of fixed carbon. In the DSC curve, there was a small endothermic reaction between 25 °C and 120 °C due to vaporisation of physical water, and two large exothermic reactions between 300 °C and 500 °C, with maxima at 340 °C and 465 °C corresponding to the burning of VOCs and fixed carbon, respectively. The exothermic reactions

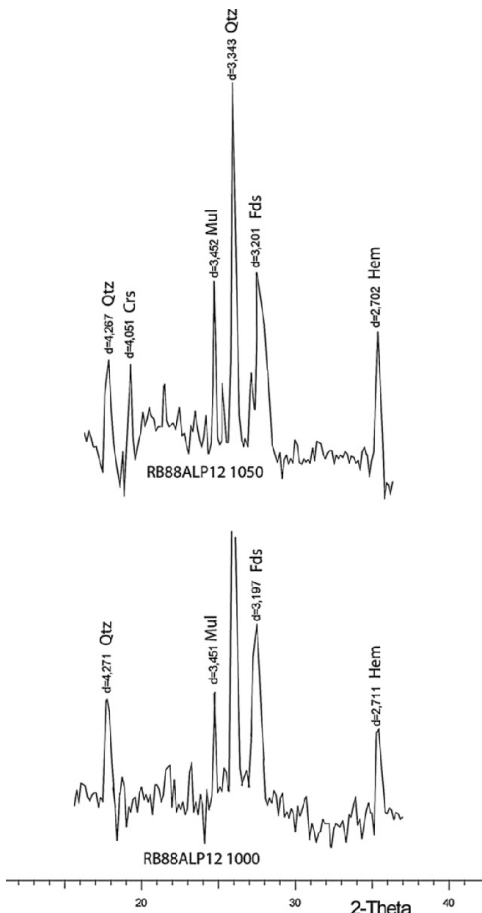


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of RB88AL12 fired bodies at 1000 and 1050 °C. Mineral symbols, Qtz: Quartz; Crs: Cristobalite; Mul: Mullite; Fds: Feldspars; Hem: Hematite.

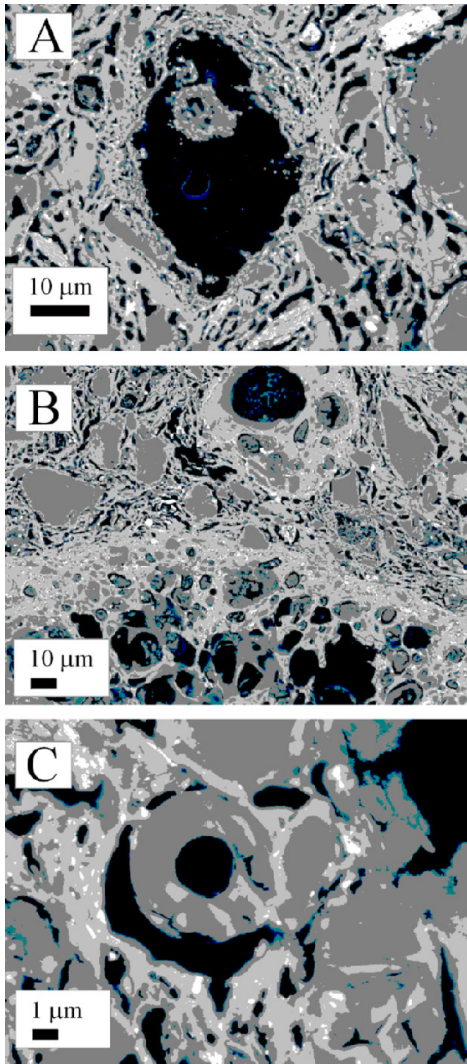


Fig. 2. Backscattered electron (BSE) images of scanning electron microscope in the atomic number contrast mode performed on polished samples from fired bodies: A, B and C [RB88AL12-1050].

usefully contribute to the thermal requirements of the kiln in the firing of masonry units that contain *alperujo*.

3.4. Dilatometric curve

The dilatometric curves for the RB, RB97AL3 and RB94AL6 bodies at 1025 °C are depicted in Fig. 5. RB88AL12 were tested in a similar way, but a black core appeared in the test probe fired in the dilatometer furnace, making the result non-representative. In general, a similar behaviour is observed

for RB and RB97AL3. The RB dilatometric curve is previously analysed [13]. RB97AL3 presents as its main difference with respect to RB a slightly lower maxima expansion appearing at a lower temperature. The RB94AL6 dilatometric curve is similar to the RB and RB97AL3 until approximately 750 °C. For higher temperatures, the shrinkage associated with vitrification was stopped, and an expansion took place due to both the CO₂ release from the decomposition of the carbonate content of the bodies and the burning of the high content of organic matter. The firing cycle in the dilatometer furnace is faster than that of a tunnel kiln. As a result, the burning of the organic matter is delayed to higher temperatures in the dilatometer. At the end, the test probe RB94AL6 fired at 1025 °C in the dilatometer is approximately 0.5% higher than the test probe dry. The firing shrinkage of the clay body RB94AL6 fired in the furnace at 1025 °C is instead 0.2%. The effect of *alperujo* in firing is a reduction in shrinkage.

3.5. Technological properties of unfired bodies

The main results concerning technological properties of the unfired bodies are presented in Table 3 and are briefly discussed below.

3.5.1. Consistency and moisture content

The working consistency was 2.4 kg cm⁻²; it was obtained by a moisture content of 21.3% for RB + FW body, and ranges from 21.3% to 24.9% for RB97AL3 and RB88AL12 bodies, respectively. The higher the *alperujo* content, the higher moisture content that is required to reach working consistency. Both the clay type and the pore-former agent determine the moisture content of the clay body to attain working consistency. Thus, micronized coke, paper sludge, sawdust, grass and tobacco residues are listed in order of increasing effect on the moisture content of the clay body [18,19]. While micronized coke decreases the mixing water, the other pore-former agents increase it. For addition of 12%, *alperujo* causes a medium increase in mixing water of 3.6%, lower than 4.32% dry matter added.

3.5.2. Drying linear shrinkage

Similar values were obtained for all three bodies with *alperujo* and the body without *alperujo*.

3.5.3. Dry-bending strength

The strength of RB97AL3 is similar to that of RB + FW body. However, for *alperujo* content over 3%, dry-bending strength increases with *alperujo* content and results in 34% increase for RB88AL12 compared to that for the RB + FW body. This effect is similar to that caused by some additives that enhance plasticity [20]. On the other hand, the values of dry-bending strength are high enough for the bricks to be manipulated for the usual furnace carrying systems, for which a minimum strength of 4.0 N mm⁻² is required.

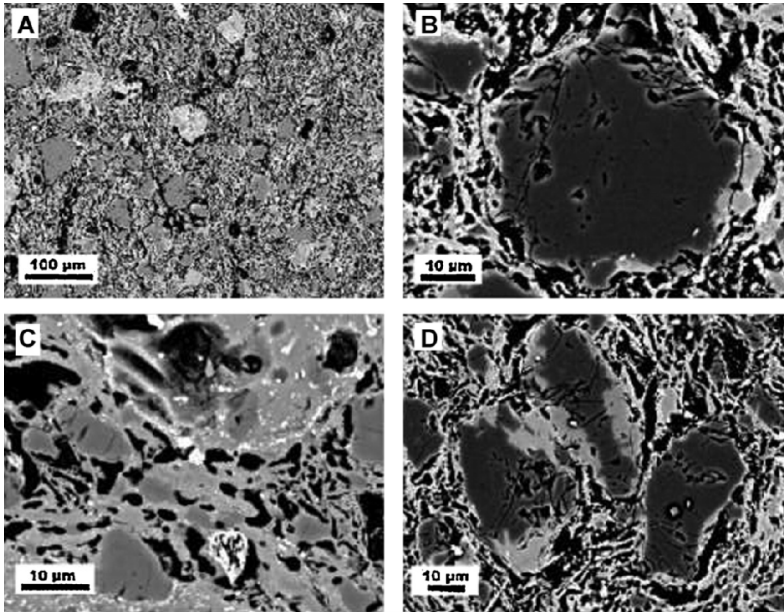


Fig. 3. Backscattered electron (BSE) images of scanning electron microscope in the atomic number contrast mode performed on polished samples from fired bodies: A and B [RB88AL12-1000], C [RB88AL12-1025], D [RB88AL12-1050].

3.6. Technological properties of fired bodies

Table 4 summarises the technological properties of RB + FW and RB + *alperujo* fired test pieces.

3.6.1. Firing linear shrinkage

Bodies formed by FW present a higher firing linear shrinkage than *alperujo* bodies at any firing temperature. This result agrees with that found in the dilatometric assays. Moreover, the linear shrinkage dependence with firing temperature is slightly higher for FW bodies.

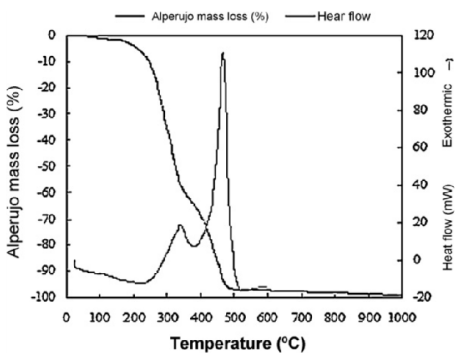


Fig. 4. Thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry of *alperujo*.

3.6.2. Mass loss on firing

Mass loss is due to firing reactions resulting in phyllosilicates and carbonates decomposition, organic matter combustion, and so on. The higher organic matter content of the *alperujo* bodies produces a higher mass loss at firing (52% for RB88AL12) compared to RB + FW test pieces.

3.6.3. Water absorption

The RB + *alperujo* body presents lower firing linear shrinkage and greater mass loss than the RB body; accordingly,

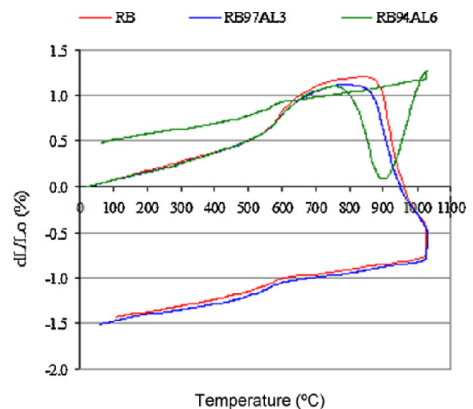


Fig. 5. Dilatometric curve for RB, RB97AL3, and RB94AL6 bodies at 1025 °C.

Table 3
Technological properties of unfired bodies.

Clay body	Firing temperature (°C)	Penetrometer consistency (kg cm ⁻²)	Moisture content (%)	Drying linear shrinkage (%)	Dry-bending strength (N mm ⁻²)
RB + FW (0.00% dry matter)	1000 (furnace)	2.4 ± 0.1	21.0 ± 0.2	4.6 ± 0.1	6.0 ± 0.3
	1025 (furnace)		21.0 ± 0.3	4.6 ± 0.1	
	1050 (furnace)		21.1 ± 0.2	4.6 ± 0.1	
	1020 (tunnel kiln)		21.3 ± 0.2	4.5 ± 0.2	
RB97AL3 (1.08% dry matter)	1000 (furnace)	2.4 ± 0.1	21.3 ± 0.2	4.4 ± 0.1	5.9 ± 0.8
	1025 (furnace)		21.3 ± 0.2	4.3 ± 0.1	
	1050 (furnace)		20.9 ± 0.2	4.3 ± 0.1	
	1020 (tunnel kiln)		21.1 ± 0.3	4.5 ± 0.1	
RB94AL6 (2.16% dry matter)	1000 (furnace)	2.4 ± 0.1	21.4 ± 0.1	4.1 ± 0.1	6.4 ± 0.7
	1025 (furnace)		21.4 ± 0.1	4.2 ± 0.2	
	1050 (furnace)		21.4 ± 0.3	4.2 ± 0.1	
	1020 (tunnel kiln)		21.3 ± 0.1	4.2 ± 0.1	
RB88AL12 (4.32% dry matter)	1000 (furnace)	2.4 ± 0.1	24.7 ± 0.3	4.0 ± 0.2	7.9 ± 0.4
	1025 (furnace)		24.8 ± 0.1	4.1 ± 0.2	
	1050 (furnace)		24.9 ± 0.2	4.2 ± 0.2	
	1020 (tunnel kiln)		24.8 ± 0.2	4.0 ± 0.1	

water absorption is greater in RB + *alperujo* bodies at any firing temperature. For example, for the test pieces fired in the tunnel kiln, the water absorption was 8%, 9%, 10% and 15% for RB + FW, RB97AL3, RB94AL6 and RB88AL12, respectively.

3.6.4. Fired bulk density and fired bending strength

Both of these properties decrease as the *alperujo* content in the clay body increases, as depicted in Fig. 6. In general, the fired bulk density decrease is nearly proportional to the *alperujo* content. For test pieces fired in the tunnel kiln, the higher the *alperujo* content, the higher the decrease in the fired bulk density. To allow comparisons among different pore-former agents, a new index can be introduced, i.e. the body density reducing index, BDRI (kg m⁻³/%). This index can be defined as the ratio of the decrease in the fired bulk density to the dry

matter content of the pore-former agent in the clay body. BDRI for *alperujo* in the addition range of 6–12% (2.16–4.32% dry matter) varies from 56 to 60 kg m⁻³/% dry matter. Other pore-former agents in the range 5–7% such as sawdust, tobacco residue and grass present a higher BDRI (70, 66, and 68 kg m⁻³/%, respectively) at 5% dry matter [18,19]. However, the mixing water for these pore-former agent added clay bodies is higher (33.0, 36.9, and 35.5%, respectively) than those of *alperujo* clay-body compositions (21.3–24.9%).

The fired bulk density decrease is nearly proportional to the *alperujo* content. Several models have been proposed to correlate the dependency of bending strength to the porosity in polycrystalline ceramic materials [21]. The porosity, the true density and the bulk density are related, so the fired bending strength can be correlated to the bulk density. Fig. 7 shows the

Table 4
Technological properties of fired test pieces.

Clay body	Firing temperature (°C)	Firing linear shrinkage (%)	Mass loss on firing (%)	Water absorption (%)	Fired bulk density (kg m ⁻³)	Fired-bending strength (N mm ⁻²)
RB + FW (0.00% dry matter)	1000 (furnace)	1.1 ± 0.1	7.89 ± 0.02	8	1970	16.6 ± 1.3
	1025 (furnace)	1.3 ± 0.1	7.89 ± 0.03	8	2000	19.5 ± 1.1
	1050 (furnace)	1.5 ± 0.1	7.92 ± 0.02	7	2010	19.9 ± 1.7
	1020 (tunnel kiln)	1.3 ± 0.1	7.92 ± 0.01	8	1970	18.7 ± 0.9
RB97AL3 (1.08% dry matter)	1000 (furnace)	0.4 ± 0.1	8.80 ± 0.07	10	1880	16.7 ± 2.0
	1025 (furnace)	0.5 ± 0.2	8.76 ± 0.06	9	1900	15.9 ± 1.7
	1050 (furnace)	0.7 ± 0.1	8.82 ± 0.06	8	1930	17.5 ± 2.6
	1020 (tunnel kiln)	0.9 ± 0.1	8.80 ± 0.05	9	1930	17.9 ± 1.3
RB94AL6 (2.16% dry matter)	1000 (furnace)	0.1 ± 0.1	9.74 ± 0.11	11	1820	14.2 ± 1.4
	1025 (furnace)	0.2 ± 0.1	9.74 ± 0.10	11	1840	14.1 ± 1.1
	1050 (furnace)	0.5 ± 0.1	9.73 ± 0.09	10	1870	14.3 ± 1.9
	1020 (tunnel kiln)	0.4 ± 0.1	9.78 ± 0.09	10	1850	16.2 ± 1.0
RB88AL12 (4.32% dry matter)	1000 (furnace)	0.2 ± 0.1	12.04 ± 0.02	15	1690	12.1 ± 1.9
	1025 (furnace)	0.3 ± 0.1	12.05 ± 0.02	15	1700	11.6 ± 1.4
	1050 (furnace)	0.5 ± 0.1	12.04 ± 0.03	14	1710	14.8 ± 1.4
	1020 (tunnel kiln)	0.6 ± 0.1	11.97 ± 0.03	15	1710	14.1 ± 1.0

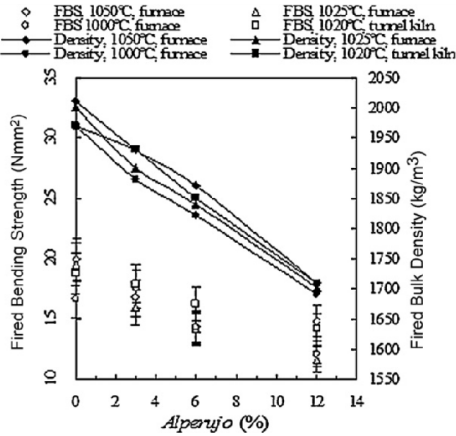


Fig. 6. Fired bending strength and fired bulk density for RB + FW and RB + alperujo bodies.

high dependency of fired bending strength on bulk density. The bodies fired in the tunnel kiln present a clear linear dependency of fired bending strength on bulk density.

3.6.5. Black core

Additives, such as plastic clays, are sometimes used in brick manufacturing to enhance plasticity, to increase strength or decrease cracking sensitivity. The presence of organic matter in clays can cause a firing defect known as black core should the organic carbon not be completely burnt during firing. Factors favouring black core occurrence are high organic matter content, fast firing, and the vitrification of the piece, which can hinder the combustion of the organic matter. Sometimes manganese dioxide is added to the clay body to prevent black

core, but this represents an extra cost. No black core defect was detected for any RB + alperujo bricks, in contrast to those observed in fired clay bricks manufactured with vegetable matter (wheat seeds, soft wood, colza seeds, maize seeds, wheat straw and sunflowers seeds) [22]. In contrast to 4.32% dry matter content for RB88AL12, the higher addition rate of dry matter used by Saiah et al. [22], ranging from 5.9% to 9.1%, and an unsuitable firing cycle may be the reasons for the black core observed.

3.6.6. Brick colour

Colour is an important property for masonry units used without covering like facing bricks, but is not a relevant property in units with covering such as low density clay masonry units. Table 5 shows the chromatic coordinates obtained for both body types. Values for RB + FW chromatic coordinates correspond to a deep red colour that gets darker as the firing temperature is increased; those of RB + alperujo correspond to orange red colour and few differences are found as a function of firing temperature, particularly for RB88AL12.

3.6.7. Thermal conductivity

Thermal conductivity is an important property of fired clay masonry units. Hence manufacturers must declare it for the products they sale on the market. Thermal conductivity of clay masonry units can be measured or estimated according to different procedures, and depends on the bulk of the fired clay conductivity, geometry and size of units. However, different ceramic bodies with the same bulk density present distinct thermal conductivities. This behaviour may be attributable to factors such as, firing temperature, mineralogical composition, the nature of the pore system, and the size and size distribution of pores [23–26].

Table 6, extracted from EN 1745:2002, illustrates the mean relationship for clay masonry units between the thermal conductivity in the dry state at a mean temperature 10 °C ($\lambda_{10, dry}$), and the bulk fired density, at percentiles $P = 50\%$, and $P = 90\%$. The decrease observed in the fired bulk density of fired bodies with the increasing addition of alperujo is accompanied with a decrease in the thermal conductivity. For example, in the case of bodies fired in a tunnel kiln at 1020 °C, the density of the bodies with 0%, 3%, 6% and 12% addition of alperujo were 1970 kg m⁻³, 1930 kg m⁻³, 1850 kg m⁻³ and 1710 kg m⁻³, respectively. According to EN 1745:2002, for the above densities, the following $\lambda_{10, dry}$ thermal conductivities, 0.628, 0.612, 0.575 and 0.514 Wm⁻¹K⁻¹ are obtained for the bodies with 0%, 3%, 6% and 12% alperujo addition, respectively. To sum up, an 18% reduction in the bulk of fired clay thermal conductivity is reached when a 12% alperujo addition is used for a fired bulk density of 1710 kg m⁻³, lower than that value required (1850 kg m⁻³) for the AENOR Spanish quality mark for low density (LD) clay masonry units.

An advantage of the use of alperujo as a pore-former is that it is free of calcium carbonate, in contrast, for example, to other pore-formers such as paper-making sludge, so the CO₂ emissions for this additive come from the biomass. Regarding

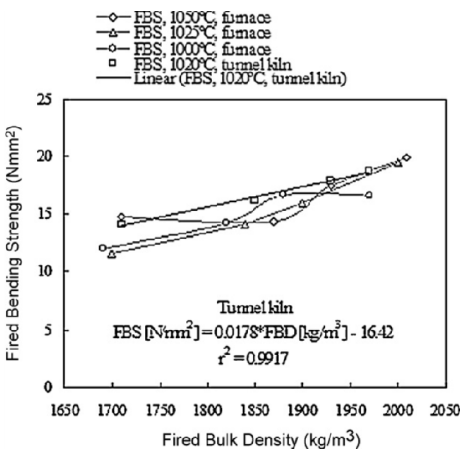


Fig. 7. Fired bending strength dependence on fired bulk density for RB + alperujo bodies.

Table 5
Colour of fired test pieces.

Clay body	Firing temperature (°C)	L^*	a^*	b^*
RB + FW	1000 (furnace)	52.5 ± 0.2	23.1 ± 0.1	25.1 ± 0.2
	1025 (furnace)	51.7 ± 0.2	22.5 ± 0.1	23.7 ± 0.2
	1050 (furnace)	50.6 ± 0.3	21.6 ± 0.5	22.3 ± 0.5
	1020 (tunnel kiln)	51.9 ± 0.2	22.1 ± 0.1	23.1 ± 0.3
RB97AL3 (1.08% dry matter)	1000 (furnace)	53.1 ± 0.2	23.3 ± 0.3	24.8 ± 0.3
	1025 (furnace)	52.4 ± 0.2	22.9 ± 0.1	24.0 ± 0.2
	1050 (furnace)	51.5 ± 0.2	21.9 ± 0.1	22.4 ± 0.1
	1020 (tunnel kiln)	52.0 ± 0.2	21.6 ± 0.5	22.4 ± 1.0
RB94AL6 (2.16% dry matter)	1000 (furnace)	53.3 ± 0.6	23.2 ± 0.3	25.2 ± 0.4
	1025 (furnace)	52.7 ± 0.3	22.5 ± 0.1	24.0 ± 0.1
	1050 (furnace)	51.7 ± 0.4	22.0 ± 0.3	23.3 ± 0.3
	1020 (tunnel kiln)	53.0 ± 0.3	22.1 ± 0.1	23.5 ± 0.3
RB88AL12 (4.32% dry matter)	1000 (furnace)	54.7 ± 0.3	22.7 ± 0.3	25.8 ± 0.5
	1025 (furnace)	54.6 ± 0.3	22.3 ± 0.3	25.1 ± 0.3
	1050 (furnace)	54.1 ± 0.2	20.8 ± 0.3	23.9 ± 0.3
	1020 (tunnel kiln)	55.8 ± 0.9	21.6 ± 0.6	24.6 ± 0.2

CO₂ emission trading, the use of biomass as a fuel is an interesting option, namely as a way to reduce the assigned quantities of CO₂, because biomass is weighted with an emission factor of 0 (t CO₂/t biomass) [27].

3.7. Higher heating value of alperujo

Clay masonry units manufacturing may sometimes include materials with variable organic matter content, like some types of clay, paper-making sludge, saw dust, polystyrene, cellulose or coke for its valuable heating value [28]. When the addition rate is sufficiently high, saw dust, paper-making sludge, cellulose, polystyrene and *alperujo* also act as pore-forming agents. Which in the case of the addition of *alperujo* results in higher heating values for bodies RB97AL3, RB94AL6, and RB88AL12 of 255, 520 and 1082 kJ/kg clay, respectively. The

above heating values represent 8–25%, 17–52% and 36–108% of the heating requirements for clay masonry unit manufacturing, respectively [29]. These values are much higher than those of RB + olive oil wastewater that added 73 kJ/kg clay, equivalent to 2.4–7.3% of the heating requirement [13], depending on the building product [29]. Hence, an important proportion of thermal energy can be saved when *alperujo* is used for brick manufacturing.

However, the energy content of the clay body due to their biomass content must be carefully controlled. When the energy content remains below 400 kJ/kg, this energy can be completely compensated for by savings on fuel. However, when a further reduction in density, and thus in the thermal conductivity, requires high addition of biomass with an energy content higher than or equal to 1300 kJ/kg, a large deformation occurs on the firing curve [30]. As the heat is liberated at an excessive rate, local heating causes defects in the products such as cracking and spalling. If high addition of biomass is used, the oversupply of energy must be adequately managed.

Concerning the estimation of HHV of *alperujo* from ultimate analysis [31], the estimated value, 20.06 MJ/kg, is approximately 8% lower than the measured value, 21.90 MJ/kg.

3.8. Clay brick production incorporating olive mill wastewater (OMW) versus *alperujo*

Recently, OMW was used as a substitute for mixing water to make bricks [32]. The OMW addition was 19.5%, which represents approximately 1.1% dry matter content. Although the clay mixture, the firing temperature and some testing procedures were different than in the case of RB + *alperujo* bodies, similar trends are observed for technological properties when compared to the RB97AL3 body with 1.08% dry matter. From a technological point of view, major quality parameters affected by OMW in fired bricks were fired bulk density, fired-bending strength, water absorption and mass loss on firing. In addition, no black core was noticed using OMW.

Table 6
Tabulated values for the thermal conductivity in dry state at a mean temperature 10 °C ($\lambda_{10, dry}$) for clay masonry units.

Fired bulk density (kg m ⁻³)	Clay masonry units	
	Percentile = 50%	Percentile = 90%
	$\lambda_{10, dry}$ (Wm ⁻¹ K ⁻¹)	
1000	0.20	0.27
1100	0.23	0.30
1200	0.26	0.33
1300	0.30	0.36
1400	0.34	0.40
1500	0.37	0.43
1600	0.41	0.47
1700	0.45	0.51
1800	0.49	0.55
1900	0.53	0.60
2000	0.58	0.64
2100	0.62	0.69
2200	0.67	0.74
2300	0.72	0.79
2400	0.77	0.84

3.9. Air pollution aspects

In the manufacturing of heavy clay products, emissions of organic substances are practically negligible even if their natural content in the clay body reaches 2%, but a problem with air pollution can arise when organic additives, both from commercial products or industrial waste, are used at additions higher than approximately 2% [33]. Thus, for example, paper-making sludge produces emissions which consist of formaldehyde, acetaldehyde, a small fraction of benzene, and an absolutely negligible fraction of polycyclic hydrocarbons. Two groups of parameters determine the organic substances emission: (1) kiln configuration (settling density, oxygen availability, firing cycle, recycling of the flue-gases within the kiln, and so on), and (2) properties of masonry units and clay body (mainly size, shape, and gas permeability of pieces and volatilization temperature of organic substances, see thermogravimetric analysis).

Fortunately, before resorting to flue-gas cleaning systems, optimization of the raw material composition and firing cycle is possible.

4. Conclusions

Alperujo or two-phase olive mill waste is currently the main semi-solid residue obtained in most of olive oil extraction factories which operate the so-called two-phase extraction procedure in Spain.

Experimental results show that adding *alperujo* to the clay body does not cause problems during extrusion, drying, and firing. Indeed, some technological properties like unfired bending strength are increased at high addition rates. Technological properties of units are not changed significantly when the *alperujo* addition is lower than or equal to 3%. Valorisation of *alperujo* can be achieved both in: (1) facing bricks (high density masonry units) at low addition rates as body fuel, and in (2) low density masonry units both as a body fuel and pore-former agent at an addition rate greater than 6%. A decrease in the fired bulk density from 1970 kg m^{-3} to 1710 kg m^{-3} in the clay body was attained for an *alperujo* addition rate of 12% (4.32% dry matter). Lighter units feature an estimated bulk of fired clay thermal conductivity of $0.514 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (18% decrease), and a fired bending strength of around 14 N mm^{-2} , high enough for low density clay masonry units. In all cases, the olive oil extraction industry valorises a waste difficult to manage, while the fired clay masonry unit industry benefits from reduced heating requirements. The resulting units are equivalent to the traditional ones or exhibit lower thermal conductivity.

References

- [1] J.A. Albuquerque, J. González, D. García, J. Cegarra, Agrochemical characterisation of *alperujo*, a solid by-product of the two-phase centrifugation method for olive oil extraction, *Bioresour. Technol.* 91 (2004) 195–200.
- [2] D. Montané, J. Salvadó, C. Torras, X. Farriol, High-temperature dilute-acid hydrolysis of olive stones for furfural production, *Biomass Bioenergy* 22 (2002) 295–304.
- [3] F. Haagenen, I. Skiadas, H.N. Gavala, B.K. Ahring, Pre-treatment and ethanol fermentation potential of olive pulp at different dry matter concentrations, *Biomass Bioenergy* 33 (2009) 1643–1651.
- [4] R. Borja, F. Raposo, B. Rincón, Treatment technologies of liquid and solid wastes from two-phase olive oil mills, *Grasas y Aceites* 57 (2006) 32–46.
- [5] A. Nastri, N.A. Ramieri, R. Abdayem, R. Piccaglia, C. Marzadori, C. Ciavatta, Olive pulp and its effluents suitability for soil amendment, *J. Hazard. Mater.* 138 (2006) 211–217.
- [6] M.L. Cayuela, P.D. Millner, S.L.F. Meyer, A. Roig, Potential of olive mill wastes as biobased pesticides against weeds, fungi and nematodes, *Sci. Total Environ.* 399 (2008) 11–18.
- [7] T.I. Georgieva, B.K. Ahring, Potential of agroindustrial waste from olive oil industry for fuel ethanol production, *Biotechnol. J.* 2 (2007) 1547–1555.
- [8] J. Fernández-Bolaños, B. Felizón, M. Brenes, R. Guillén, A. Heredia, Hydroxytyrosol and tyrosol as the main compounds found in the phenolic fraction of steam-exploded olive stones, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 75 (1998) 1643–1649.
- [9] B. Felizón, J. Fernández-Bolaños, A. Heredia, R. Guillén, Steam-explosion pretreatment of olive cake, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 77 (2000) 15–22.
- [10] J.A. Albuquerque, J. González, D. García, J. Cegarra, Effects of a compost made from the solid by-product (*alperujo*) of the two-phase centrifugation system for olive oil extraction and cotton gin waste on growth and nutrient content of ryegrass (*Lolium perenne* L.), *Bioresour. Technol.* 98 (2007) 940–945.
- [11] M.L. Cayuela, M.A. Sánchez-Monedero, A. Roig, Two-phase olive mill waste composting: enhancement of the composting rate and compost quality by grape stalks addition, *Biodegradation* 21 (2010) 465–473.
- [12] Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino, 2010. Anuario de Estadística 2010. http://www.marm.es/estadistica/pags/anuario/2010/AE_2010_13_12_02_02.xls (last accessed 05.12.11).
- [13] J.A. de la Casa, M. Lorite, J. Jiménez, E. Castro, Valorisation of wastewater from two-phase olive oil extraction in fired clay brick production, *J. Hazard. Mater.* 169 (2009) 271–278.
- [14] M. Sveda, The influence of sawdust on the physical properties of a clay body, *Zi. Int.* 11 (2000) 29–35.
- [15] F. Moedinger, F. Ast, N. Criscuolo, P. Morelli, M. Uberti, Recycling of waste-based material in the clay brick industry, *Zi. Int.* 4 (2011) 36–46.
- [16] A.I. Avgustinik, Secado y secaderos, in: *Cerámica, Reverté*, Madrid, 1983, pp. 222–235.
- [17] A. Hack, B. Mihalyi, A. Bartl, Grass fibres as pore-formers in the clay brick industry, *Zi. Int.* 12 (2004) 59–64.
- [18] I. Demir, Effect of organic residues addition on the technological properties of clay bricks, *Waste Manage.* 28 (2008) 622–627.
- [19] J. García-Ten, G. Silva, V. Cantavella, M. Lorente, Utilización de materiales aligerantes en la fabricación de bloques de Termoarcilla[®]. Influencia sobre la conductividad térmica y el comportamiento en el proceso, *Conarquitectura* 16 (2005) 65–72.
- [20] C. Bohlmann, Additives for the optimization of the processing and product properties. Part 2: auxiliaries for heavy clay bodies, *Zi. Int.* 7 (1999) 61–66.
- [21] M.M. Jordán, T. Sanfeliu, C. de la Fuente, Resistencia mecánica y porosidad de soportes para pavimentos y revestimientos cerámicos obtenidos con arcillas de Castellón, *Materiales de construcción* 51 (2001) 5–20.
- [22] R. Saiah, B. Perrin, L. Rigal, Improvement of thermal properties of fired clays by introduction of vegetable matter, *J. Build. Phys.* 34 (2010) 124–142.
- [23] M. Dondi, F. Mazzanti, P. Principi, M. Raimondo, G. Zanarini, Thermal conductivity of clay bricks, *J. Mater. Civil Eng.* 16 (2004) 8–14.
- [24] M. Lassinanti, A. Gualtieri, S. Gagliardi, P. Ruffini, R. Ferrari, M. Hanuskova, Thermal conductivity of fired clays: effects of mineralogical and physical properties of the raw materials, *Appl. Clay Sci.* 49 (2010) 269–275.
- [25] J. García-Ten, M.J. Orts, A. Saburit, G. Silva, Thermal conductivity of traditional ceramics. Part I: influence of bulk density and firing temperature, *Ceram. Int.* 36 (2010) 1951–1959.

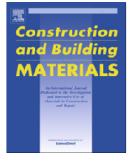
- [26] J. García-Ten, M.J. Orts, A. Saburit, G. Silva, Thermal conductivity of traditional ceramics. Part II: influence of mineral composition, *Ceram. Int.* 36 (2010) 2017–2024.
- [27] DO L229 ES, Official Journal of the European Communities (2007) 31.8.2007, p. 20.
- [28] I. Oteiza, F. Hernández-Olivares, A. Acosta, Inertización y valorización de polvos de lijado de barnices procedentes de residuos de la industria de la madera, *Materiales de construcción* 56 (2006) 63–77.
- [29] O. Rentz, A. Schmittinger, R. Jochum, F. Schultmann, Exemplary Investigation into the State of Practical Realisation of Integrated Environmental Protection within the Ceramics Industry under Observance of the IPPC-Directive and the Development of BAT Reference Documents, Research Project 298 94 313/07, Environmental Research Plan of the Federal Minister for the Environment, Nature Conservation and Safety, Karlsruhe: French-German Institute for Environmental Research, University of Karlsruhe, 2001, pp. 44–52.
- [30] M. Ruppik, Use of organic and inorganic pore-forming agents in the brick and tile industry, *Zi. Int.* 8 (2006) 22–29.
- [31] C. Sheng, J.L.T. Azevedo, Estimating the higher heating value of biomass fuels from basic analysis data, *Biomass Bioenergy* 28 (2005) 499–507.
- [32] H. Mekki, M. Anderson, M. BenZina, E. Ammar, Valorization of olive mill wastewater by its incorporation in building bricks, *J. Hazard. Mater.* 158 (2008) 308–315.
- [33] G. Fumarola, Use of industrial wastes in the brick production. Air pollution aspects, in: I. Braga, S. Cavallini, G.F. Di Cesare (Eds.), *Fourth Euroceramics, Bricks and Roofing Tiles*, vol. 12, Faenza Editrice, Faenza, 1995, pp. 47–52.

Artículo 3

3. *Autores (por orden de firma):* José Antonio de la Casa, Eulogio Castro.

Título: Recycling of washed olive pomace ash for fired clay brick manufacturing.

Publicación: Construction and Building Materials **61**, 320-326, 2014.



Recycling of washed olive pomace ash for fired clay brick manufacturing



José A. de la Casa^{a,b}, Eulogio Castro^{a,*}

^a Dept. of Chemical, Environmental and Materials Engineering, University of Jaén, 23071 Jaén, Spain

^b Cerámica Malpasa, S.A. Autovía A-4, km 303, 23710 Bailén, Jaén, Spain

HIGHLIGHTS

- Pretreated ash from olive pomace is used as raw material for brick manufacturing.
- Pretreating ash by leaching is also useful for obtaining potassium-rich solutions.
- Leached ashes are a pore former in bricks improving thermal conductivity.
- Mechanical properties of resulting bricks fulfill product requirements.

ARTICLE INFO

Article history:

Received 8 January 2014

Received in revised form 6 March 2014

Accepted 18 March 2014

Keywords:

Extrusion

Olive pomace ash

Thermal conductivity

Traditional ceramics

ABSTRACT

Milled or micronized washed olive pomace ash was used to replace different amounts (5 and 10 wt%) of clay in brick manufacture. The properties of these bricks were compared to conventional products following standard procedures. Bricks formed with ash showed a decrease of 0.13–0.16 W/m K in thermal conductivity. With a minimum bulk density and bending strength of 1790–1810 kg m⁻³, and 10–12 N mm⁻², respectively, fired bricks fulfil standard requirements for clay masonry units. Milled ash performs better than micronized ash. The ash leachate is a valuable source of potassium for the manufacture of fertilizers.

© 2014 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Biomass ash is the solid residue from biomass incineration. Nowadays, an increasing number of biomass-based power plants for heat and electricity production are in operation so the amount of available ash is also growing. Fields of application for biomass ash depend on biomass ash features such as morphology, chemical and mineralogical composition and leaching behaviour. The main classification criteria of ashes differentiate between: (1) fly ash and bottom ash (type of ash), and; (2) among ash from fluidized bed gasification, fluidized bed combustion, grate stokers and entrained flow gasification (type of incinerator–gasifier). Ash environmental management can be ordered from the least to the most attractive alternatives as follows: landfill, disposal other than landfill, disposal with energy conversion, recovery, material recycling, product reuse and prevention of ash production [1]. The selected alternative must be a bulk utilisation option. The main alternatives are utilisation as fertilizer (raw material), applications

in geotechnical constructions and in industrial processes, and reuse as fuel [2].

Olive oil production is one of the most important agro-industries in Mediterranean countries, with Spain being the world leader in the production of olive oil. During the period 2000–2010 Spain produced an average of 5.4 millions of tonnes (Mt) per year of olive fruits from which 1.1 Mt/year of olive oil was extracted [3]. Most of the industrial facilities for olive oil production in Spain operate under the so-called two-phase centrifugation system and generate huge amounts of olive pomace, the residue obtained after separating the olive oil. Olive pomace, also referred to as olive wet cake, olive wet husk, *alperujo*, or two-phase olive mill waste, consists of components present in the fruits other than oil, e.g. pieces of crushed olive stones (15% w/w), olive pulp with residual oil (20% w/w), and water (65% w/w), a fraction of which is added during the olive oil extraction process [4].

As the average oil content of olive fruits is about 20% by weight, 80% of the fruit together with the added process water forms olive pomace, which still includes a small, variable proportion of residual oil. This residual oil is usually recovered by solvent extraction after drying the olive pomace, and the process generates another waste called dry olive cake or *orujillo* that can be used as

* Corresponding author. Tel.: +34 953212163; fax: +34 953212141.

E-mail address: ecastro@ujaen.es (E. Castro).

fuel. In Andalusia, the main Spanish olive oil producing region, the olive pomace used for olive cake oil production accounts for approximately 70%, the other 30% being partly dried (40% moisture content) to facilitate the combustion in power plants [5].

In Andalusia, 18 biomass electric plants and biomass cogeneration plants operated in 2011 with an installed power capacity of 208.7 MW, and newer plants were planned. Both olive pomace and dry olive cake are rich in organic matter and potassium, and their lower heating values (14–20 MJ/kg) yield valuable waste as fuels for thermal and/or electrical production [6]. However, a drawback of the use of the above waste as fuels is the great amount of biomass ash generated as end waste (between 4 and 8% of the burned waste). The common disposal of biomass ash is landfill in sites next to the power plants, but this alternative is the least attractive in the ash environmental management. Various studies focused on ash produced by olive waste combustion as raw materials for cement-based products [7] and building materials [8], their potential use as soil amendment [9] and their characterisation as fertilizers [10]. Other studies described potential uses of biomass gasification [11,12] or combustion ash [13] as a raw material for extruded brick manufacturing, but little information is available on the application of ash from combustion of olive oil residues. On the other hand, several authors suggest the use of other olive mill effluents such as olive mill wastewater [14,15], and olive pomace [16] as a raw material for ceramic materials.

The aim of this work is to assess for the first time the use of olive pomace ash as a raw material in fired clay formulations by extrusion moulding processes, and to check the physical and mechanical properties of the new materials. This work is part of a broader study about the valorisation of the different olive mill wastes [17,18]. A prerequisite for the above assessment is to investigate the pre-treatment required for the ceramic use of olive pomace ash.

2. Materials and methods

2.1. Clay

The clay used was provided by Cerámica Malpesa, S.A. (Bailén, Spain), a local ceramic industry. It represents a common type of illitic brick clay across the Mediterranean countries, with intermediate carbonate content and firing temperature. The chemical composition and the mineralogical characterisation of the clay were described in a previous study [17]. In summary, the clay contains 59% phyllosilicates, 30% quartz, 9% calcite and trace amounts of dolomite and feldspars. Phyllosilicates include 60% illite, 35% kaolinite and 5% pyrophyllite. The clay chemical composition is presented in Table 1 and allows the clay to be classified as red firing clay.

2.2. Characterisation of olive pomace ash (A) and washed olive pomace ash (WA)

Olive pomace ash (A) was collected from the bottom of the incinerator of a local industrial facility of olive cake extraction where olive pomace is used as a fuel. The composition of the olive pomace ash depends on the olive pomace composition and the incinerator operation conditions [10]. The mineralogical characterisation of the ash was determined using X-ray diffraction using a Siemens D5000 diffractometer with Ni-filtered Cu K α radiation, with a voltage of 35 kV and current of 35 mA. The main oxides present in the olive pomace ash were determined by X-ray fluorescence, using a Pioneer S4 Explorer device by Bruker. The carbonate content (expressed as calcium carbonate) was determined by calcimetry in a Bernard calcimeter. The main features of olive pomace ash, alkalinity and the soluble salt

content, detrimentally affect the ceramic production process and manufactured product. Furthermore, these features represent an environmental risk for soil and water in ash management [19]. Thus, prior to mixing with the clay, olive pomace ash was properly pre-treated. The potential influence of ash grain size in the physical and mechanical properties of ceramic body was the reason for milling and micronizing washed olive pomace ash [20].

In the present work, olive pomace ash was used at laboratory scale in two ways after a pre-treatment process. The pre-treatment process consisted of a group of either three or four operations: milling, washing and drying; or milling, washing, drying and micronizing. At the industrial scale, laboratory test results and other factors would determine whether drying and micronizing are required.

First, olive pomace ash was milled in a hammer mill incorporating a 1 mm round-hole sieve. Second, milled olive pomace ash and water were stirred in a beaker for 1 h at 45 °C. The ash/water ratio was 1:4 (w/w). Third, the ash suspension was filtered through a 2.7 μ m particle-retention hardened filter, and the leachate through a 0.22 μ m nitrocellulose filter for chemical analysis. Finally, the filter cake, i.e. WA was dried in an oven at 110 °C until dry. For the clay body with micronized and washed olive pomace ash (MWA), a final operation was carried out in a vibratory disc mill. The micronization consisted of 50 g batch grinding for 4 min at 1400 rpm in a 250 ml tungsten carbide grinding set.

Grain size distributions of olive pomace ash, both milled and micronized, were measured in a Retsch sieve shaker for 15 min in 2 mm amplitude discontinuous vibration mode.

The grain size distribution of the WA is presented in Table 2. Milled and micronized ashes differ significantly in grain size distribution. In micronized ash, the fraction <0.063 mm represents 98% whereas in milled ash it only reaches 23%.

2.3. Characterisation of leachates from olive pomace ash

The conditions for olive pomace ash washing were previously established. At a ratio 1:4 (w/w) by stirring in a beaker for 1 h at 45 °C, a milled olive pomace/water suspension was leached in two tests: (1) a single stage leaching; (2) two-stage cross-current leaching. In both tests, after the stirring time, the ash suspension was filtered through a 2.7 μ m particle-retention hardened filter. In the cross-current test, the quantity of fresh water used in the second stage was the same as that in the first stage in spite of the cake weight from the first cross-current leaching stage is lower than the weight of ash entering the first stage. Leachates from single stage leaching and from the second stage in the two-stage cross-current leaching were filtered through a 0.22 μ m nitrocellulose filter for chemical analysis. In the single stage leaching, the water ratio retained in the leached ash was 0.28 (w/w) and the ratio of extract to water was 0.94 (w/w).

Leachate characterisation was conducted as follows:

- pH and electrical conductivity by potentiometry, according to adapted methods of the standards UNE-EN 10523:2012 and UNE-EN 27888:1994, respectively, by using a Metrohm Robotic USB 855 XL instrument.
- Dry matter by gravimetry.
- Alkalinity by a titrimetric method, following an adapted method of UNE-EN ISO 9963-1:1996 by using a Metrohm Robotic USB 855 XL instrument.
- Manganese and iron by ICP-MS, according to adapted methods of the standards ISO 17294-1:2004 and ISO 17294-2:2004 with an Agilent 7500 CE instrument.
- Other cations and the anions by ionic chromatography according to adapted methods of the standards UNE-EN ISO 14911:2000 and UNE-EN ISO 10304-2:2005, respectively. For cations and anions, the instruments used were Metrohm 881 28810030 and Compact IC PRO 28810010, respectively.

2.4. Extrusion trials, drying and firing of bodies

The extrusion trials were performed with one of the ceramic bodies currently being used in Cerámica Malpesa, S.A. for red facing bricks (RB). The mixture of clay was taken from the milling device of the industrial plant and was passed through shaking screens provided with 1.0 \times 1.2 mm rectangular holes. The moisture content of the milled clay was typically 6–10%.

The ceramic body for extrusion was prepared by mixing the clay mixture with washed olive pomace ash (WA) or micronized washed olive pomace ash (MWA) and fresh water (FW) in a lab mixer. Two clay bodies with 5% and 10% WA (namely,

Table 1
Chemical composition (main oxide content, %) of RB clay and olive pomace ash, as collected (A), and washed (WA).

	Main oxide content (%)										
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	LOI
RB clay	53.27	15.97	6.39	0.06	1.92	5.88	0.4	3.82	0.77	0.14	9.69
Olive pomace ash											
A	16.44	7.03	2.16	0.04	6.83	35.43	<LOD	19.69	0.20	6.01	5.60
WA	18.54	7.66	2.37	0.05	7.14	37.78	<LOD	11.31	0.25	6.51	8.57

LOI: loss on ignition, LOD: limit of detection.

Table 2
Grain size distribution of washed olive pomace ash milled (WA), and micronized (MWA).

Weight retained (%)	1.200	1.000	0.800	0.500	0.400	0.200	0.125	0.100	0.063	0
Sieve (mm)										
Milled (WA)	0.10	0.60	3.00	9.90	7.60	17.70	14.20	8.20	15.60	23.10
Micronized (MWA)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.43	0.02	0.02	1.28	98.21

RB95WA5 and RB90WA10), and a clay body with 5% MWA (RB95MWA5) were prepared and compared with RB. Mixing water was added to ash clay bodies to achieve moisture content and consistency as close as possible to that of RB clay bodies. Consistency was measured by a 6.35 mm diameter penetrometer. In WA mixtures, the moisture contents were 22.0% and 23.4% for 5% and 10% ash additions, respectively. In 5% MWA mixture, moisture content was 23.0%. Regarding RB clay body, in ash mixtures the maximum absolute difference in moisture content and consistency were 2.4% and 0.8 kg/cm², respectively. Thus, olive pomace ash increased simultaneously the mixing water and consistency. Barium carbonate was also added to prevent scumming during the drying of test pieces. A rate of 1% (w/w) of barium carbonate suspension with 70% solids (w/w) was used to assure fired test probes without sulphate scumming from the clay and ash. The time elapsed from ash and water addition to the beginning of the extrusion trial was approximately two hours.

The clay mixture was extruded using a lab vacuum extruder provided with a manual cutter (Verdés 050-C, Barcelona, Spain). The ceramic rectangular cross-section bars were obtained under 91–92% vacuum and were approximately 130 × 30 × 18 mm. Extruded test pieces were identified and weighed for moisture determination; finally the upper face of each test piece was indented at 100 mm spacing for later drying and firing shrinkage determination.

Extruded test pieces were dried at room temperature for about 12 h and then in an increasing temperature oven up to 110 °C for the duration of 8 h before reaching a constant weight for at least 24 h. Dried bars were fired in an electric furnace at 1000, 1025 and 1050 °C. A sufficient amount of test pieces were extruded, dried and fired to perform every test on six or ten test piece samples and the mean results were reported.

2.5. Testing methods for raw materials and end products

RB unfired bodies were subjected to mineralogical and chemical analyses in order to characterise their composition as described in a previous study [17]. Additional tests for technological characterisation included the consistency of the bars (measured by a ST 207 pocket penetrometer), the moisture content (determined by drying at 110 °C until a constant weight), the linear drying and firing shrinkages (measured with an indent marker), the mass loss on firing (by weighing), the dried and fired bar strength (evaluated by a three point modulus of rupture with a universal MECMESIN 2500N Versatest machine), the water absorption (UNE-EN 772-21:2011 standard), the fired bulk density (UNE-EN 772-13:2001), the colour determination (CIE *L* *a* *b*' chromatic coordinates, using a Minolta CR-300 colorimeter), and the thermal conductivity (according to an adapted experimental procedure of international standard ISO 8894-1 by using a THB (Transient Hot Bridge) Linseis device (Selb, Germany).

3. Results and discussion

3.1. Chemical and phase-mineral composition of olive pomace ash and washed olive pomace ash

Table 1 shows the main oxides present in ashes. The forming oxides (>10%) in decreasing order of abundance are CaO, K₂O and SiO₂ for olive pomace ash, and CaO, SiO₂ and K₂O for WA. The major oxides (1–10%) ordered similarly are Al₂O₃, MgO, P₂O₅ and Fe₂O₃, whereas TiO₂ and MnO are minor oxides (0.1–1%) for both types of ash. The carbonate contents of olive pomace ash and WA were 23.8% and 17.8%, respectively. Fig. 1 shows the XRD pattern for WA. The phases identified are apatite, calcite, kaolinite, and magnesite. According to its chemical composition, WA is classified as “C” type, commonly comprising carbonates, oxyhydroxides, glass, silicates and some phosphates and sulphates [21].

3.2. Leachates from olive pomace ash

Table 3 shows the physical–chemical characterisation for olive pomace ash leachates. In the ion balance, the main ions are depicted in Fig. 2. Both leachates are highly alkaline (pH ≈ 13),

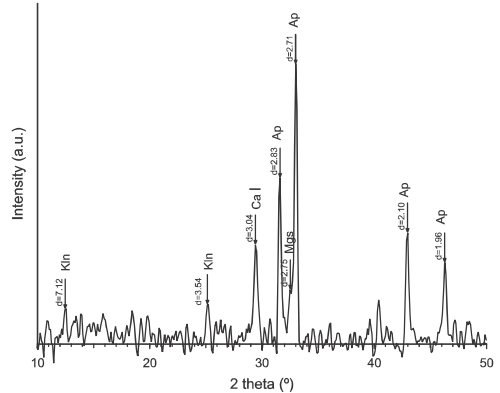


Fig. 1. XRD pattern for washed olive pomace ash. Mineral symbols, Ap: apatite; Cal: calcite; Kln: kaolinite; Mgs: magnesite.

Table 3
Physico-chemical characterisation of leachates from washing of olive pomace ash.

	1st Extraction	2nd Extraction	unit
pH	13.3	12.7	
Electrical conductivity	62,173	16,439	μS/cm
Dry matter, 180 °C	35,606	6711	mg/l
Alkalinity (as CO ₃)	7716	1428	mg/l
Sodium	94.4	–	mg/l
Potassium	20,153	3742	mg/l
Calcium	55.2	58.6	mg/l
Magnesium	1.12	0.25	mg/l
Ammonium	0.18	–	mg/l
Iron	121	13.6	μg/l
Manganese	9.1	0.7	μg/l
Nitrate	16.5	5.2	mg/l
Nitrite	3.4	0.4	mg/l
Fluoride	0.8	0.3	mg/l
Phosphate	9.8	1.3	mg/l
Chloride	343	41	mg/l
Sulphate	1412	112	mg/l

mainly because of their soluble salt content of potassium hydroxide and carbonate. Soluble chlorides and sulphates are also present. Both salts can cause scumming and other detrimental effects in clay bodies if present above certain amounts. First extraction and second extraction dry matter reached 35.6 g/l and 6.7 g/l, respectively. Potassium accounted for 20.1 g/l and 3.7 g/l of dry matter, respectively. Furthermore, in the first and second extractions, electrical conductivity is approximately 62,000 and 16,000 μS/cm, respectively. Thus, first extraction leachate shows salinity (dry matter) similar to seawater but has a higher electrical conductivity. The water-soluble fraction in olive pomace ash leached in first extraction reaches approximately 13% (w/w). The above results justify the pre-treatment of olive pomace ash for both preventing detrimental effects of soluble salts and the recovery of the valuable potassium content.

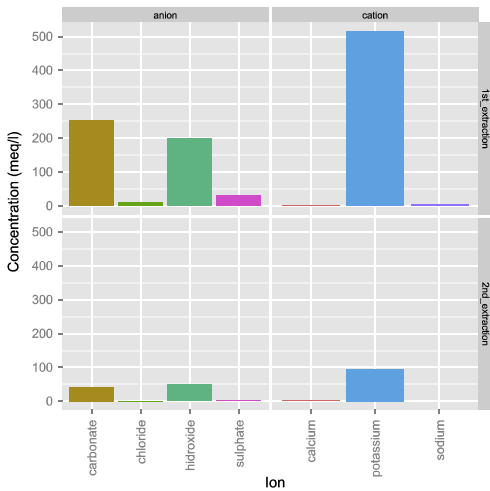


Fig. 2. Ion balance in 1st extraction (single-stage leaching test), and 2nd extraction (two-stage cross-current leaching test).

3.3. Dilatometric curve

The dilatometric curves for the RB, RB95WA5, RB90WA10 and RB95MWA5 bodies at 1025 °C are depicted in Fig. 3. In general, a similar behaviour is observed for all bodies. The RB dilatometric curve was previously analysed [17]. RB95WA5 presented a slightly higher firing shrinkage, approximately 0.3% as an absolute value, compared to the other bodies. At the current additions, the effect of WA on dilatometric behaviour was not significant in practice.

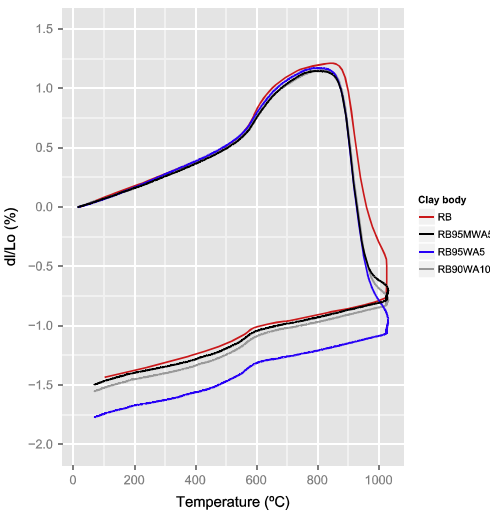


Fig. 3. Dilatometric curves for the RB, RB95WA5, RB90WA10, and RB95MWA5 bodies at 1025 °C.

3.4. Technological properties of unfired bodies

The main results concerning technological properties of the unfired bodies are presented in Table 4 and are briefly discussed below.

3.4.1. Consistency and moisture content

For RB body, the working consistency was 2.4 kg/cm², and was obtained by a moisture content of 21.0%. For WA bodies, working consistency ranged from 2.8 to 3.2 kg/cm² and moisture content from 22.0% to 23.4%. The maxima absolute increases in moisture content and working consistency were 2.4% and 0.8 kg/cm², respectively. The higher the WA content, the higher the moisture content and working consistency. The stiffening associated with the use of ashes may be due to a pozzolanic reaction of free calcium ions available in the clay body with some components of ash [13].

3.4.2. Drying linear shrinkage

Lower values (about 1% in absolute value) were obtained for all bodies with WA in spite of higher moisture contents. The variation in the drying behaviour may be due to a change in the shrinkage water/pore water ratio for bodies with ash.

3.4.3. Dry-bending strength

The effect of ash addition was a slight decrease on strength due to a lower drying shrinkage. This decrease is probably more pronounced for micronized ashes than for milled ashes. The ash micronization may increase the rate of the above pozzolanic reactions. RB90WA10 body, i.e. 10% addition of milled olive pomace ash, presented a dry-bending strength (3.7 N/mm²) slightly lower than reference value (4.0 N/mm²) for the bricks to be properly manipulated for the usual carrying systems while dry. This decrease in plasticity can be counteracted by some additives that enhance plasticity [22] or by clay body reformulation [13].

3.5. Technological properties of fired bodies

Table 5 summarises the technological properties of RB–FW and RB–WA fired test pieces.

3.5.1. Firing linear shrinkage

Bodies with ash addition presented lower firing linear shrinkages than RB body at any firing temperature, but similar shrinkages in practice. Moreover, the lower firing shrinkages are partly the result of lower drying shrinkages. On the other hand, firing linear shrinkage dependence with firing temperature was slightly lower for ash bodies. The firing shrinkage of test probes in an electric furnace do not match firing shrinkages of test probes in dilatometric curves because firing cycles are different (heating rate, dwell time at maximum temperature and cooling rate).

3.5.2. Mass loss on firing

Mass loss was due to firing reactions resulting in phyllosilicates and carbonates decomposition, organic matter combustion, and so on. In practice, mass loss remained constant with ash addition.

3.5.3. Water absorption

The WA bodies presented both a slightly lower firing linear shrinkage and greater mass loss than the RB body; accordingly, water absorption was greater in WA bodies at any firing temperature. For example, for the test pieces fired at 1025 °C, the water absorption was 8% for RB, and 11%, 14% and 12% for RB95WA5, RB90WA10 and RB95MWA5, respectively. Water absorption values are rounded to the nearest whole number. The variation in the water absorption is the result of the change in the open porosity.

Table 4
Technological properties of unfired bodies.

Clay body	Firing temperature (°C)	Penetrometer consistency (kg/cm ²)	Moisture content (%)	Drying linear shrinkage (%)	Dry-bending strength (N/mm ²)
RB-FW	1000		21.0 ± 0.2	4.6 ± 0.1	
	1025	2.4 ± 0.1	21.0 ± 0.3	4.6 ± 0.1	6.0 ± 0.3
	1050		21.1 ± 0.2	4.6 ± 0.1	
RB95WA5	1000			22.0 ± 0.2	
	1025	3.2 ± 0.1	22.0 ± 0.2	3.7 ± 0.1	5.0 ± 0.2
	1050		22.0 ± 0.3	3.8 ± 0.2	
RB90WA10	1000			23.4 ± 0.1	
	1025	3.2 ± 0.1	23.4 ± 0.1	3.8 ± 0.2	3.7 ± 0.2
	1050		23.4 ± 0.1	3.7 ± 0.1	
RB95MWA5	1000			22.9 ± 0.1	
	1025	2.8 ± 0.1	23.1 ± 0.2	3.6 ± 0.1	4.3 ± 0.3
	1050		22.8 ± 0.2	3.4 ± 0.2	

Table 5
Technological properties of fired test pieces.

Clay body	Firing temperature (°C)	Firing linear shrinkage (%)	Mass loss on firing (%)	Water absorption (%)	Fired bulk density (kg/m ³)	Fired-bending strength (N/mm ²)
RB-FW	1000	1.1 ± 0.1	7.89 ± 0.02	8 ± 0.2	1970 ± 10	16.6 ± 1.3
	1025	1.3 ± 0.1	7.89 ± 0.03	8 ± 0.4	2000 ± 11	19.5 ± 1.1
	1050	1.5 ± 0.1	7.92 ± 0.02	7 ± 0.1	2010 ± 9	19.9 ± 1.7
RB95WA5	1000	0.8 ± 0.1	7.93 ± 0.01	11 ± 0.1	1850 ± 4	12.6 ± 1.2
	1025	1.0 ± 0.1	7.97 ± 0.01	11 ± 0.3	1850 ± 19	12.7 ± 1.1
	1050	1.1 ± 0.1	8.01 ± 0.02	10 ± 0.3	1860 ± 8	13.9 ± 1.1
RB90WA10	1000	0.7 ± 0.1	8.04 ± 0.01	14 ± 0.2	1790 ± 6	10.1 ± 0.7
	1025	0.8 ± 0.1	8.04 ± 0.01	14 ± 0.3	1790 ± 9	10.2 ± 0.5
	1050	0.9 ± 0.1	8.08 ± 0.02	14 ± 0.2	1800 ± 5	9.4 ± 0.8
RB95MWA5	1000	0.8 ± 0.1	8.13 ± 0.02	12 ± 0.2	1820 ± 8	12.5 ± 1.0
	1025	0.9 ± 0.1	8.15 ± 0.03	12 ± 0.9	1810 ± 13	12.7 ± 1.7
	1050	1.0 ± 0.2	8.19 ± 0.01	11 ± 0.2	1820 ± 8	13.7 ± 0.9

3.5.4. Fired bulk density and fired bending strength

Both of these properties decreased as the WA content in the clay body increased, as shown in Table 5. Fired bulk density values are rounded to the nearest ten. In general, the higher the fired bulk density, the higher the fired bending strength but, for bodies containing ash, the linear relationship is poor. Some fired test probes with similar fired bulk densities differ clearly in fired bending strength. To allow comparisons among different pore-former agents, an index is used, i.e. the body density reducing index, BDRI (kg m⁻³%) [18]. This index was defined as the ratio of the decrease in the fired bulk density to the dry matter content of the pore-former agent in the clay body. BDRI for WA in the addition range of 5–10% (milled or micronized) varied from 15 to 30 kg m⁻³/% dry matter. These values are lower than those attained for olive pomace (56–60 kg m⁻³/% dry matter) and other pore-former agents [18].

3.5.5. Brick colour

Colour is an important property for masonry units used without a covering like facing bricks, but is not relevant in units with a covering such as low density clay masonry units. Table 6 shows the chromatic coordinates obtained for both body types. Values for RB-FW chromatic coordinates correspond to a deep red colour that gets darker as the firing temperature is increased; those of WA bodies correspond to an orange red colour. Some differences are found in lightness (*L*^{*}) as a function of firing temperature. While in milled ash bodies lightness decreases with increasing temperature, in the micronized ash body, the opposite occurs. In spite of barium carbonate addition, very light scumming appeared on the edges of some fired test probes of RB90WA10 and RB95MWA5 bodies.

3.5.6. Thermal conductivity

Thermal conductivity is an important property for fired clay masonry units. Hence manufacturers must declare it for the

products they sell on the market. According to different procedures, thermal conductivity of clay masonry units can be measured (ISO 8301, ISO 8302) or estimated (EN 1745:2012), and depends on the bulk of the fired clay conductivity, geometry and size of units. However, different ceramic bodies with the same bulk density present distinct thermal conductivities. This behaviour may be attributable to factors such as firing temperature, mineralogical composition, the nature of the pore system and the size and size distribution of pores [23–26].

Table 7 shows the measurement results of; (1) five mixtures of clay RB with fresh water FW, and residues from olive oil extraction industry (OOW; olive oil wastewater, OP; olive pomace, WA; washed olive pomace ash, and MWA; micronized washed olive pomace ash), and (2) a selection of extruded and dry pressed clay bodies. The thermal conductivity of extruded and fired pieces with RB clay is located in the upper limit of the shown values. The reason for this may be the mineralogical composition of clay (high illite, calcite, and mainly quartz contents) and the high bulk density of the pieces. The RB clay body is formulated for manufacturing a red facing brick from local clays. Fig. 4 illustrates the evolution of the thermal conductivity with bulk density for clay bodies represented in Table 7, and a line is drawn for this dependence according to EN 1745:2012. While the KC series (kaolinitic clay body) displays the lower thermal conductivities, the mixtures of RB with residues from olive oil extraction industry show a higher change of thermal conductivity with density.

The fired bending strength and thermal conductivity for mixtures of RB with residues from olive oil extraction industry are depicted in Fig. 5. A general trend is observed; the lower the thermal conductivity, the lower the fired bending strength. However, the RB-OOW (RB and olive oil wastewater) seems not follow this rule, i.e. it shows a higher fired bending strength than expected according to its thermal conductivity.

Table 6
Colour of fired test pieces.

Clay body	Firing temperature (°C)	L*	a*	b*
RB-FW	1000	52.5 ± 0.2	23.1 ± 0.1	25.1 ± 0.2
	1025	51.7 ± 0.2	22.5 ± 0.1	23.7 ± 0.2
	1050	50.6 ± 0.3	21.6 ± 0.5	22.3 ± 0.5
RB95WA5	1000	55.5 ± 0.3	22.8 ± 0.3	24.7 ± 0.1
	1025	55.8 ± 0.5	21.8 ± 0.5	23.9 ± 0.3
	1050	54.5 ± 0.4	21.5 ± 0.6	23.4 ± 0.3
RB90WA10	1000	58.6 ± 1.0	20.3 ± 0.9	23.5 ± 0.7
	1025	58.0 ± 0.8	20.1 ± 0.5	23.5 ± 0.4
	1050	57.7 ± 0.6	19.1 ± 0.6	22.5 ± 0.4
RB95MWA5	1000	56.7 ± 0.4	21.8 ± 0.3	23.8 ± 0.4
	1025	57.7 ± 0.4	20.3 ± 0.4	22.7 ± 0.2
	1050	59.1 ± 0.4	17.5 ± 0.7	21.7 ± 0.5

Table 7
Thermal conductivity and related properties of fired test pieces under study and other pieces.

Clay masonry units				
Clay body	Forming pressure/firing temperature (MPa/°C)	Fired bulk density (kg/m ³)	Fired-bending strength (N/mm ²)	Thermal conductivity (W/m K)
^e RB-FW	-/1025	2000 ± 11	19.5 ± 1.1	0.84 ± 0.02
^e RB-OOW	-/1025	1880 ± 10	18.1 ± 1.3	0.75 ± 0.01
^e RB94OP6	-/1025	1840 ± 13	14.1 ± 1.1	0.76 ± 0.02
^e RB90WA10	-/1025	1790 ± 9	10.2 ± 0.5	0.68 ± 0.02
^e RB95MWA5	-/1025	1810 ± 13	12.7 ± 1.7	0.71 ± 0.02
^d STD ¹	-/1000	1710	n.d.	0.60
^d TC ²	10/1100	1920	n.d.	0.83
^d TC-RPPR ³	10/1100	1650	n.d.	0.59
^d KC ³	10/1000	1790	n.d.	0.49
^d KC ³	16/1000	1870	n.d.	0.52
^d KC ³	25/1000	1955	n.d.	0.56
^d KC ³	60/1000	2100	n.d.	0.61

^e Extruded clay body.
^d Dry-pressed clay body.

¹ STD: sample of clay-masonry-unit Termoarcilla® type [27].
² TC: Turkish clay, and TC-RPPR: Turkish clay incorporating recycled paper processing residues [28].
³ KC: kaolinitic clay [24].

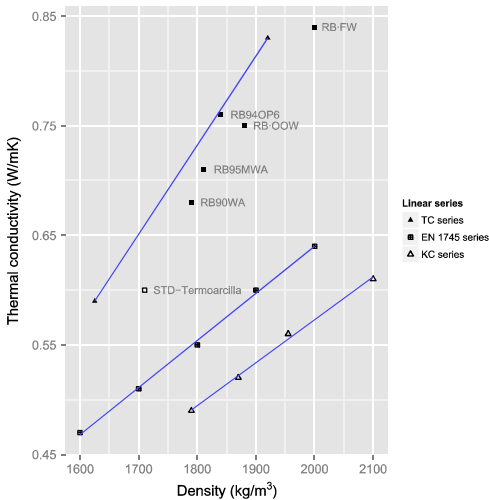


Fig. 4. Evolution of thermal conductivity with fired bulk density for test pieces under study and other pieces.

3.6. Olive pomace ash versus another biomass ash

Several authors studied the effect of recycling another biomass ash, sugarcane bagasse ash, in ceramic materials [29,30]. In spite of test probes being pressed with different clays, grain size of sugarcane bagasse ashes and firing temperatures, in general, the sugarcane bagasse ash and olive pomace ash behave similarly. They act as filler materials that; (1) reduce clay formulations' plasticity, dry and fired bending strength, fired bulk density, and (2) increase water absorption.

3.7. Reference standard limits for ash recycling

EN 771-1 and EN 1344 establish specifications for clay masonry units and ceramic pavers, respectively. RB body is used to manufacture facing bricks with intermediate fired bending strength and water absorption. Because the addition of olive pomace ashes decreases fired bending strength, ceramic paver manufacturing should be recommended only if original fired bending strength of clay is very high. At low additions (<5 wt%) high density units can be manufactured. At higher additions (5–10 wt%) low density units are recommended. Because aspects such as compressive strength, active soluble salts, durability and freeze/thaw resistance depend on configuration and format, testing units instead of test probes are necessary for a proper classification of units and use of ashes. Finally, ash somewhat improves unit dimensional tolerances due to the decrease in drying and firing shrinkage.

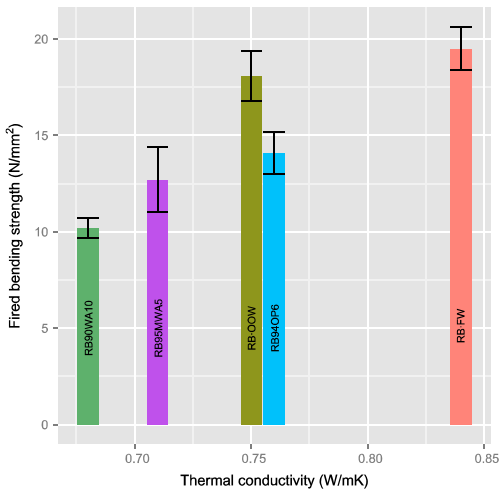


Fig. 5. Fired bending strength versus thermal conductivity for RB bodies fired at 1025 °C.

4. Conclusions

Olive pomace ash is the main residue from olive pomace incineration in plants for heat and/or electricity production. Olive pomace is currently the residue obtained in most olive oil extraction factories which operate the so-called two-phase extraction procedure, the most used in Spain. The direct use of olive pomace ash in the ceramic industry as a raw material is not feasible.

Experimental results show that valorisation of olive pomace ash can be achieved by a pre-treatment to obtain (1) a washed ash used to manufacture fired clay masonry units at rates of up to 10%, and (2) a leachate, rich in potassium, as raw material for making fertilizers. The MWA changes the technological properties of units more than WA does, and not in the direction of improvement. Thus, the use of micronizing is not recommended. Minor disadvantages of using washed ash, such as some scumming tendency and lower dry and fired bending strength are at a tolerable level for the brick industry. Compared to the reference body, the maximum changes in fired bulk density and in water absorption, a 210 kg/m³ decrease and a 7% absolute value increase, were attained for a 10% addition rate of WA. Lighter masonry units formed with washed ash feature a decrease in thermal conductivity (0.13–0.16 W/m K), and a minimum fired bending strength of about 10 N/mm², which is high enough for low density clay masonry units.

References

- [1] Pels JR, de Nie DS, Kiel JHA. Utilization of ashes from biomass combustion and gasification. In: Proceedings of 14th European Biomass Conference & Exhibition, Paris, France; 2005.
- [2] Knapp BA, Insam H. Recycling of biomass ashes: current technologies and future research needs. In: Insam H, Knapp BA, editors. Recycling of biomass ashes. Heidelberg: Springer; 2011. p. 1–16.
- [3] MAGRAMA, Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente. Anuario de Estadística del Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente, Madrid; 2011. <http://www.magrama.gob.es/estadistica/pags/anuario/2011/AE_2011_13.pdf>; (accessed 03.03.13).

- [4] Montané D, Salvadó J, Torras C, Fariol X. High-temperature dilute-acid hydrolysis of olive stones for furfural production. Biomass Bioenergy 2002;22:295–304.
- [5] Agencia Andaluza de la Energía. Consejería de Economía Innovación y Ciencia. La biomasa en Andalucía, 2011. p. 1–36.
- [6] Albuquerque JA, González J, García D, Cegarra J. Agrochemical characterisation of “alperujo”, a solid by-product of the two-phase centrifugation method for olive oil extraction. Bioresour Technol 2004;91:195–200.
- [7] Cruz-Yusta M, Marmol I, Morales J, Sánchez L. Use of olive biomass fly ash in the preparation of environmentally friendly mortars. Environ Sci Technol 2011;45:6991–6.
- [8] García-Calvo JL, Hidalgo A, Alonso MC, Luxán MP, Fernández L. Caracterización de residuos procedentes de los procesos de combustión de biomasa. Viabilidad de uso como materiales de construcción. In: Actas del XI Congreso Nacional de Materiales, Zaragoza: Sociemat; 2010. p. 946–9.
- [9] Nogales R, Melgar R, Benítez E. Potential use of olive-waste ash from cogeneration plants as soil amendment. J Environ Sci Health B 2006;41:1405–15.
- [10] Nogales R, Delgado G, Quirantes M, Romero M, Romero E, Molina-Alcaide E. Characterization of olive waste ashes as fertilizers. In: Insam H, Knapp BA, editors. Recycling of biomass ashes. Heidelberg: Springer; 2011. p. 57–68.
- [11] Fernández-Pereira C, de la Casa JA, Gómez-Barea A, Arroyo F, Leiva C, Luna Y. Application of biomass gasification fly ash for brick manufacturing. Fuel 2011;90:220–32.
- [12] Gómez-Barea A, Vilches LF, Leiva C, Campoy M, Fernández-Pereira C. Plant optimisation and ash recycling in fluidised bed waste gasification. Chem Eng J 2009;146:227–36.
- [13] Moedinger F. The use of biomass combustion ashes in brick making. In: Insam H, Knapp BA, editors. Recycling of biomass ashes. Heidelberg: Springer; 2011. p. 121–32.
- [14] Eliche D, Martínez C, Martínez ML, Cotes MT, Pérez L, Cruz N, et al. The use of different forms of waste in the manufacture of ceramic bricks. Appl Clay Sci 2011;52:270–6.
- [15] Mekki H, Anderson M, Benzina M, Ammar E. Valorization of olive mill wastewater by its incorporation in building bricks. J Hazard Mater 2008;158:308–15.
- [16] La Rubia MD, Yebra A, Eliche D, Corpas FA, López A. Assessment of olive mill solid residue (pomace) as an additive in lightweight brick production. Constr Build Mater 2012;36:495–500.
- [17] de la Casa JA, Lorite M, Jiménez J, Castro E. Valorisation of wastewater from two-phase olive oil extraction in fired clay brick production. J Hazard Mater 2009;169:271–8.
- [18] de la Casa JA, Romero I, Jiménez J, Castro E. Fired clay masonry units production incorporating two-phase olive mill waste (alperujo). Ceram Int 2012;38:5027–37.
- [19] Vassilev SV, Baxter D, Andersen LK, Vassileva CG. An overview of the composition and application of biomass ash. Part 2. Potential utilisation, technological and ecological advantages and challenges. Fuel 2013;105:19–39.
- [20] Borlini MC, Mendonça JLC, Pinatti DG, Conte RA, Vieira CMF, Monteiro SN. Cerâmica com cinza de bagaço de cana de açúcar: Avaliação da influência da cinza e da suagranelométricas propriedades físicas e mecânicas. In: 17 CBECIMat – Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Foz do Iguaçu, Brasil; 2006. p. 2033–41.
- [21] Vassilev SV, Baxter D, Andersen LK, Vassileva CG. An overview of the composition and application of biomass ash. Part 1. Phase-mineral and chemical composition and classification. Fuel 2013;105:40–76.
- [22] Bohlmann C. Additives for the optimization of the processing and product properties. Part 2. Auxiliaries for heavy clay bodies. ZI Int 1999;7:61–6.
- [23] Dondi M, Mazzanti F, Principi P, Raimondo M, Zanarini G. Thermal conductivity of clay bricks. J Mater Civ Eng 2004;16:8–14.
- [24] García-Ten J, Orts MJ, Saburit A, Silva G. Thermal conductivity of traditional ceramics. Part I: Influence of bulk density and firing temperature. Ceram Int 2010;36:1951–9.
- [25] García-Ten J, Orts MJ, Saburit A, Silva G. Thermal conductivity of traditional ceramics. Part II: Influence of mineral composition. Ceram Int 2010;36:2017–24.
- [26] Lassinanti M, Gualtieri A, Gagliardi S, Ruffini P, Ferrari R, Hanuskova M. Thermal conductivity of fired clays: effects of mineralogical and physical properties of the raw materials. Appl Clay Sci 2010;49:269–75.
- [27] García-Ten J, Silva G, Cantavella V, Lorente M. Utilización de materiales aligerantes en la fabricación de bloques de Termoarcilla®. Influencia sobre la conductividad térmica y el comportamiento en el proceso. Conarquitectura 2005;16:65–72.
- [28] Sutcu M, Akkurt S. The use of recycled paper processing residues in making porous brick with reduced thermal conductivity. Ceram Int 2009;35:2625–31.
- [29] Souza AE, Teixeira SR, Santos GTA, Costa FB, Longo E. Reuse of sugarcane bagasse ash (SCBA) to produce ceramic materials. J Environ Manage 2011;92:2774–80.
- [30] Faria KCP, Gurgel RF, Holanda JNF. Recycling of sugarcane bagasse ash waste in the production of clay bricks. J Environ Manage 2012;101:7–12.

Artículo 4

4. *Autores (por orden de firma):* José Antonio de la Casa, Eulogio Castro.

Título: Process modeling of a fired clay brick plant incorporating wastes from olive oil industry.

Publicación: Applied Energy, 2015 (Enviado).

Process modeling of a fired clay brick plant incorporating wastes from olive oil industry

José A. de la Casa^{a,b}, Eulogio Castro^{a*}

^aDept. of Chemical, Environmental and Materials Engineering, University of Jaén, 23071 Jaén,
Spain

^bCerámica Malpesa, S.A. Autovía A-4, km 303, 23710 Bailén, Jaén, Spain

*Corresponding author: phone: +34953212163; fax: +34953212141; e-mail: ecastro@ujaen.es

Abstract

Considering as a base case the standard operation of a real fired clay brick plant, this work presents a simulation study in which different wastes from the olive oil industry are incorporated into the clay body. Olive oil washing water replaces fresh water, and olive oil pomace and pomace ash are considered as clay substitutes. Seven scenarios were considered for a final production of 1 kg/s of fired clay brick. The effect on brick properties and plant operation, especially concerning energy requirements, are examined. Results show that the produced bricks meet all requirements based on mechanical properties. In addition, the use of these wastes can represent an important saving in gas consumption of up to 2.8-18% in the plant operation. Furthermore, a reduction of up to 13 % in the actual emission rate of CO₂ can be reached, from 0.171 to 0.149 t CO₂/t product. At the same time, this option can alleviate environmental problems derived from olive oil wastes handling and disposal.

Keywords

Clay, olive pomace, olive oil wastewater, Aspen Plus

1. INTRODUCTION

Energy requirements constitute the main costs in fired clay brick production plants, where the process consists of mixing the clay with water, moulding the ceramic body, evaporating the

water using a dryer and a pre-kiln, and firing the units in a tunnel kiln. A number of modifications to reduce energy costs have been proposed, including the use of different products, co-products or residues coming from a wide range of processes [1].

Of particular interest may be the use of residues from the olive oil production process due to their high pollutant capacity, the lack of waste treatment alternatives, and the possibility of reducing the energy requirements of the brick plant [2–4].

A good understanding of the effect that those residues may have on the production process is essential to ensure the success of such new formulations. Therefore, a great amount of laboratory work must be carried out in advance to determine the influence of using these residues on the different process steps (molding, drying, and firing) as well as on the final product properties.

After the laboratory work has been completed, the next step would be the use of those materials in a pilot or demonstration plant. However, the modeling of the process using simulation software is highly desirable beforehand in order to compare the different scenarios under which the industrial production plant would eventually work.

In spite of the interest of these studies, little information is available on simulation of fired clay brick plants, in particular those concerning the whole plant operations. The kiln seems to be the element of the plant that has received the most attention in the simulation studies available. A model for the firing zone based on mass and energy balances applied to the gases and to the ceramic charge has been proposed [5]. Other authors [6] proposed a model for explaining the process dynamics inside the kiln. In these models, the profiles for temperature and oxygen concentration in the firing zone are known for each type of product, depending on the type and dimensions of the kiln.

A different study suggested a model based on numerical algorithms to predict the temperature profile of the gases in the kiln and the ceramic ware [7]. The key point of this model lies on the wide understanding of the heat transfer phenomena inside the kiln. Using this approach, a more recent work proposed the study of the three dimensional heat transfer inside the kiln (gases and ceramic ware) and outside (walls) according to the mechanisms of conduction, convection and radiation [8].

The preheating and cooling process areas have also been the subject of study for simulation purposes. In the preheating zone, a monodimensional model has been proposed to explain the gas flow, the heat exchange between the gas and the bricks, and the evaporation of the residual moisture entering the kiln together with the bricks [9]. Regarding the fast cooling zone, a mathematical model simulated the heat transfer and fluid flow to calculate some process variables like the mass flow of air and the temperatures of the bricks and the air [10].

Computer fluid dynamics (CFD) is a tool for simulation of systems such as fluid flow, heat transfer, and other physical processes (like those occurring in the dryer and the kiln of a ceramic plant) [11]. This tool is based on the resolution of equations on fluid flow for the area

of interest once the boundary conditions have been established for that particular zone. For the fired clay brick production process CFD simulations have been applied to the drying process to improve the efficiency of the combustion and the location of burners in kilns [12][13]. Other groups have also reported on the simulation of Hoffman kilns [14] and the heat transfer in interconnected and parallel tunnel kilns with charge moving countercurrent [15]. This particular configuration is known as solid-solid heat recovery, in which the hot units of one kiln transfer their heat to the cold ones of the other kiln through an air stream. Recently, CFD simulation was applied to the operation of a kiln and the analysis of performance, temperature profile, location and distribution of burners, setting patterns, distance from the ware to the ceiling, and emissions of CO, CO₂, and NO_x [16].

The objective of this work was to develop a simulation model for a fired clay brick plant and to study the influence of the addition of wastes of the olive oil industry as raw materials.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1 Process description

The brick manufacturing process in the plant of Cerámica Malpesa, S.A. at Bailén, Jaén, Spain, consists of the following stages. First, the clay is crushed, dry-grinded and screened. The powder clay is moisturized and transported to a battery of silos. Second, the wet clay is extruded to mould a bar that is cut into bricks. Third, the green bricks are loaded on stillages entering the chamber dryer. The dried bricks are unloaded and then they are set on kiln cars that pass through the pre-kiln to remove most residual moisture of bricks. Fourth, the bricks are fired in the tunnel kiln and then cooled. Finally, the bricks are dehacked, classified according quality, stacked on pallets and wrapped with plastic bands and shrink film.

A reduced layout of the real brick production plant is shown in Figure 1. The grinding section has been excluded since it is not part of the simulation. The main components are briefly described next.

1. Extruders. There are two extrusion lines, the main one and a lower production line for special formats production.
2. Unit cutter. It cuts the extruded bar into units to the required thickness.
3. Stillage loader: transfer cut green ware on grids and these ones on stillages.
4. Dryer: chamber set up where stillages moves through multiple temperature and humidity zones for green ware drying.
5. Stillage unloader: unloading machine for grids and units in opposite sequence to stillage loader.
6. Grid storage: zone for storage of grids.
7. Setting machine: equipment for setting units on kiln cars.
8. Pre-kiln: chamber for removing most of residual moisture of units coming from the

dryer.

9. Tunnel kiln: chamber for firing units.
10. Dehacking machine: equipment for dehacking the fired ware.
11. Packaging line: system for pack-forming.
12. Water repellent treatment line: system for optional silicone application.
13. Storage area for packs: zone for temporary storage.
14. Control room: area comprising equipment for the control and monitoring of the plant.

The most important piece of equipment in the plant is the kiln. The main features of the kiln are as follows: manufacturer, Sacmi Forni S.p.a.; construction date, 2005; fuel, natural gas; maximal thermal power, 20500 kW; working temperature, 1150 °C; maximal temperature, 1250 °C; maximal production, 21520 kg/h (\approx 6 kg/s).

A simplified diagram of the stream flow on the production plant is shown in Figure 2.

2.2 Considered scenarios

The base scenario considers the use of the production plant under standard conditions, with the RB mixture clay and 21% water. The RB mixture corresponds to a red firing clay body used to manufacture a high-density (HD) fired-clay masonry unit [2]. The additional scenarios under study differ on the flow and composition of the ceramic body feed stream. This flow is adjusted in order to produce a final fired product flow of 1 kg/s. The main features of the seven scenarios are summarized in Table 1.

Table 1. Different scenarios considered for the techno-economic simulation of a brick production plant including olive oil wastes

Scenario number	Scenario abbreviation	Description
1	RB (Base scenario)	Feeding of RB ceramic body and 21% water
2	OOW	Feed of ceramic body RB plus olive oil washing water OOW and water flow for mixing the same as for RB.
3	OP3	Feed of ceramic body RB with 3% olive oil pomace and water flow for mixing the same as for RB
4	OP6	Feed of ceramic body RB with 6% olive oil pomace and water flow for mixing the same as for RB
5	WA	Feed of ceramic body RB with 10% washed olive oil pomace ash and water flow for mixing the same as for RB
6	MW	Feeding of ceramic body RB and 23% mixing water
7	18CA	Feeding of ceramic body similar to RB but with different content of quartz (21% instead of the usual 30%) and calcite (18% instead of 9%), maintaining the rest of components. Mixing water is 21%.

2.3 Data collection

The operation data corresponding to the base scenario was obtained in November 2013 during the production of a HD fired-clay masonry unit according to EN 771-1 standard that is currently in commercialization. After its ceramic characterization, the RB clay mixture was the base for the study of addition of the three wastes from the olive oil industry that we have considered [2–4].

Data for temperature, moisture content of the air streams and clay units, mass flow, and gas consumption in different points of the plant were recorded. The main operational data are presented in Table 2. Using this data and the corresponding mass and energy balances, the required values of flow and composition of the streams were determined to simulate the base scenario. Once this simulation was verified, the remaining scenarios were studied.

Table 2. Main operation data in the plant

Data	Value	Unit
Production	24	cars/day
Brick units (239x116x50 mm)	9,072	units/car
Fired unit weight	1.585	kg/unit
Natural gas consumption	19,695	Nm ³ /day
Fired unit production	3.994	kg/s
Room temperature	10	°C
Room humidity	50	%
Room pressure	99,100	Pa
Dryer inlet temperature of units	18	°C
Dryer outlet temperature of units	36	°C
Dryer inlet moisture of units	21.0	%
Dryer outlet moisture of units	2.5	%
Dryer inlet air temperature	140	°C
Dryer outlet air temperature	38	°C
Dryer outlet air humidity	85	%
Pre-kiln inlet air temperature	100	°C
Pre-kiln outlet air temperature	45	°C
Pre-kiln inlet temperature of units	10	°C
Pre-kiln outlet temperature of units	65	°C
Pre-kiln outlet moisture of units	0.5	%
Firing temperature	1,020	°C
Kiln outlet temperature of units	70	°C

2.4 ASPEN Plus process diagram and assumptions

The ASPEN Plus flow diagram is shown in Figure 3. It corresponds to the real ceramic industrial plant whose main equipment units, e.g., mixer, extruder, dryer, pre-kiln, and kiln, have been represented as different ASPEN blocks. Because ASPEN Plus does not contain the exact blocks describing those equipment pieces, the study has been performed using different options. For example; ideal units for stream mixing and stream split (mixer, mixer of air and fuel, fume, etc.), user models for the dryer and the pre-kiln by means of spreadsheets, and a combination of several block types to simulate the kiln.

The model is based on the following assumptions:

1. Steady and isothermal state at each of the process steps
2. Near atmospheric working pressure, constant along the installation
3. Ideal behavior of gases
4. The steps of water evaporation, pyrolysis and combustion of organic matter, combustion of natural gas, and formation of mineral phases from the mineral raw materials are instantaneous
5. The composition of chlorine and sulfur of the raw materials is null
6. Heat streams are used to simulate the heat transfer between gas streams and solid products
7. Heat losses of equipment units are the same in the different scenarios
8. Electric work for gas and solid transport throughout the installation was neglected

The ASPEN Plus flow diagram includes a main section composed of 16 blocks, from the feed of raw materials (00BODMIX-block) to the final product exit (15KCOOL). In addition, several secondary sections are included for fuel and air feeding, fume recirculation, heat transfer among the different diagram blocks, and some blocks that are unassigned.

For a better visualization, mass streams are showed as solid lines with a color code as follows: black, solid phase; green, liquid water or vapor; purple, stoichiometric mixture of air and fuel; and brown, fume. Heat streams are represented by means of dotted lines with different colors.

Table 3 summarizes a brief description of the main blocks and sections appearing in the ASPEN Plus flow diagram. For an easier visualization, the diagram has been split into four figures (Figures 4 to 7) and the location of blocks and units in Table 3 are also identified in these more detailed figures.

Table 3. Description and location of blocks and sections on Aspen Plus flow diagram

Block/Section	Description	Figure
Main section		
00BODMIX	Stream mixer for raw materials like water (00WATMIX), clay mixture (00CLYMIX), olive oil washing water (00OOW), olive pomace (00OP), and olive pomace washed ash (00WA). This block includes the clay mixer, extruder and piece cutter.	4
01DRYER	User model carried out in a spreadsheet to simulate the dryer. The feeding streams are the units 0001DIB entering the dryer in their stillages and the drying air 10001DA. The output streams are the same units almost completely dried 0102DOB in stillages and the wet air leaving the dryer 0100DA.	4
02PREKLIN	User model to simulate the pre-kiln. Input streams are the units in the stillages issued from the dryer 0102DOB and the drying air 20002PKA of the pre-kiln. Output streams are the dried and hot units 0203PKOB from the pre-kiln in the kiln cars and the pre-kiln extracted air 0200PKA.	4
03WATSPL	Stream splitter and first block for kiln simulation. It splits the streams entering the kiln into two sub-streams, one for the residual moisture entering the kiln WATOUTCO, and one for the solids which constitutes the ceramic body 0304SOLI.	4
04KLPRHT	Heater for the ceramic body. It represents the first zone of the kiln, the preheating up to 500°C.	4
05SSPLIT	Sub-stream splitter block to separate conventional components CONHOT (water, ceramic body compounds and, eventually, washed olive oil pomace ash) from NC ones 0506NC (dry matter of olive pomace, and olive oil washing water).	4
100HDIA	Heater for heating dryer inlet room air	4
200HPKIA	Heater for heating pre-kiln inlet room air	4
WATHEAT	Heater for heating residual moisture entering the kiln	4
06DECOMP	Yield reactor for decomposing the non-conventional components (NCC) olive oil washing water and olive pomace into H ₂ O, C, H ₂ , N ₂ , Cl ₂ , S, and ashes.	5
07COMBU	Gibbs reactor, where the combustion of NCC with the gases from the preheating zone takes place. When the ceramic body includes NCC, heat transfer Q-DECOMP between the blocks 06DECOMP and 07COMBU is needed to decompose such components.	5
08PRKSPL	Separator for the combustion gas stream of NCC, NCGASHOT	5
09CNCMIX	Mixer for the stream CONHOT (consisting of the residual moisture vapor entering the kiln and the ceramic body conventional components), and the stream 0809NCAS (combustion ashes of NCC).	5
10KLFSLH	Flash that removes the residual moisture vapor into the stream KLVAPOR from the stream 0910MIFL.	5
11KCEPHT	Heater for temperature adjusting of units 1011KPOB in the middle zone of kiln preheating.	5
12KCEIHT	Heater block for raising the temperature of units 1112KCEI up to set firing temperature. The required	5

	heat KPKCEIHT for raising temperature comes from combustion gas cooling in the kiln roof zone. In this block an auxiliary heat stream KCEIHTLS is used to reach neutral heat balance.	
13KCEIRE	Gibbs reactor where ceramic body mineral phases decompose and react to yield the fired clay phases and gas emissions. The output stream is 1314KROB.	5
14KCEFLA	Flash that separates gas phase KCEIHTF (vapor and carbon dioxide from ceramic body decomposition) from solid phases 1415KFOB of fired units.	5
15KCOOL	Cooler block for fired units from set firing temperature up to kiln outlet temperature 1500KOB.	5
<i>Kiln preheating burners' section</i>		
PKGASCON	The upper left corner of the diagram comprises the kiln preheating burners' process section, consisting of a heater block, gas conditioner PKGASCON, and a Gibbs reactor, PRKILBUR, where the stoichiometric combustion of the fuel takes place. The combustion fumes FUMENT are mixed with the other fumes FUMEHT in the block 1000FLTH.	6
PRKILBUR		
1000FLTH		
<i>Kiln roof burners' section</i>		
700KIGAC	This section, connected to block 07COMBU, is composed by a heater gas conditioner 700KIGAC; a Gibbs stoichiometric combustion reactor, 710KILBU; a heater and a feeder of excess combustion air, 720KIBUM; a combustion fume and excess combustion air mixer, 721KICEH; a cooler of the previous stream, 730KHEX; and a mixer 740PKCM of fumes from this section with the issued gases from the reactor 13KCEIRE. Before the aforementioned mix, a splitting heat block KHSPLT takes out the heat KCEIHEAT out of the fume KHEX-IF, a fraction of which KCEIREHT is used for the reactor 13KCEIRE.	6
710KILBU		
720KIBUM		
721KICEH		
730KHEX		
740PKCM		
KHSPLT		
<i>Combustion fume cooling section</i>		
1030FM	This section appears in the upper right corner of the diagram. It is composed of a mixer 1030FM for fume NCGASCOL and vapor KLVAPOR; a cooler for high temperature fume, 1020FHTH; a cooler 1010FMTH for medium temperature fume; a low temperature fume cooler 1000FLTH (Figure 6); and finally a stack-fume heat splitter, HTSTSPL.	7-6
1020FHTH		
1010FMTH		
1000FLTH		
HTSTSPL		
<i>Heat transfer blocks</i>		
HEATSPL	It transfers heat to the units in the preheating zone of the kiln, e.g., heat from the combustion fume of the preheating burners, PKHEAT; combustion heat from the dry residue of olive oil washing water or olive pomace, NCGASHEA; and heat from cooling of clay decomposition emissions, KCEIHT.	6
HTSTSPL	It removes the heat excess from the kiln by the flow of heat STACKHT, to cool the chimney fume to its outlet temperature. Heat flow STCKHTRC includes partly uncontrolled heat losses from the kiln.	6
1500CHS	It splits the heat flow COLHEAT from the ceramic units in the cooling zone of the kiln into the dryer inlet air KDRHTREC, the pre-kiln KPKHTREC and outside HTLOSREC (heat unassigned and heat loss).	4

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Solid streams

The biomass streams (olive oil washing water and olive pomace) have been defined in the simulation environment as non-conventional compound streams, with their correspondent elemental and proximate analysis, as shown in Table 4. The lower heating value of the biomass was estimated by using the models HCOALGEN and DCOALIGT, which allow also the formation enthalpy to be determined, as well as the heat capacity and density from proximate and elemental analysis.

Table 4. Composition of the biomass dry residues

Parameter	Olive oil washing water	Olive pomace
Proximate analysis	%	%
Moisture	0	0
Fix carbon	22.03	22.1
Volatile material	70.00	74.2
Ash	7.97	3.7
Elemental analysis		
Ash	7.97	3.7
Carbon	47.53	46.07
Hydrogen	5.77	7.17
Nitrogen	0.73	0.3
Oxygen	38.00	42.76
Sulfur species analysis		
Piritic	0	0
Sulfate	0	0
Organic	0	0

The washed olive pomace ash, which is constituted of crystalline (detectable by X-ray) and amorphous (cannot be assigned to compounds by X-ray) phases, has been considered as a mixture of conventional compounds actually present, and a substitutive conventional, inert compound taking part only in the heating and cooling processes but not in the chemical reactions. The substitutive selected compound was albite. Table 5 summarizes the specified composition of olive pomace ash.

Table 5. Composition (%) of washed olive pomace ash

Crystalline phases 45	Kaolinite, 15	Amorphous phase 55	SiO ₂ , 11.5
	Calcite, 5		Al ₂ O ₃ , 2.0
	Apatite, 15		K ₂ O, 11.5
	Magnesite, 7.5		CaO, 26.5
	Hematite, 2.5		MgO, 3.5

Table 6 shows the data for the flow and composition entering the plant. The total flow is increasing slightly from RB to OOW, OP3 and OP6 if the final fired product is to be obtained at a constant rate of 1 kg/s. The inlet flow for scenario WA is the base case, while in scenarios MW and 18CA the total inlet flow is higher because of either the higher level of process water (MW) or the higher weight loss in the kiln (18A).

Table 6. Characterization of plant feed

Parameter	Scenario							Unit
	RB	OOW	OP3	OP6	WA	MW	18CA	
Total flow	1.3201	1.3242	1.3334	1.3467	1.320	1.3419	1.3798	kg/s
Water flow	0.2291	0.2291	0.2291	0.2291	0.229	0.2509	0.2395	kg/s
Dry OOW flow	-	4.05E-3	-	-	-	-	-	kg/s
Dry pomace flow	-	-	1.33E-02	2.66E-02	-	-	-	kg/s
Mass fraction of inorganic components								
Kaolinite	0.20	0.20	0.20	0.20	0.195	0.20	0.20	-
Pyrophyllite	0.03	0.03	0.03	0.03	0.027	0.03	0.03	-
Muscovite	0.32	0.32	0.32	0.32	0.286	0.32	0.32	-
Calcite	0.09	0.09	0.09	0.09	0.086	0.09	0.18	-
Quartz	0.30	0.30	0.30	0.30	0.268	0.30	0.21	-
Iron oxide	0.06	0.06	0.06	0.06	0.056	0.06	0.06	-
Magnesite	-	-	-	-	0.008	-	-	-
Apatite	-	-	-	-	0.016	-	-	-
Amorphous phases	-	-	-	-	0.058	-	-	-

The mineral composition is the same in the scenarios RB, OOW, OP3, OP6 and MW. The main components from higher to lower content are muscovite, quartz, kaolinite, iron oxide and pyrophyllite. In addition, the ceramic body composition includes biomass in the scenarios OOW (olive oil washing water), OP3 and OP6 (olive pomace).

3.2 Gaseous streams

3.2.1 Fuel, combustion air and excess air

There are two types of burner groups associated to the kiln, the preheating burners and the roof burners, which have been simulated by reactors PRKILBUR and 710KILBU respectively. The input stream to these reactors consists of a stoichiometric mixture of natural gas and air. The percentage volume composition of the natural gas was methane (85.2), ethane (13.6), propane (0.4), and nitrogen (0.8), while that of the air was considered as nitrogen (79%) and oxygen (21%). For convenience, the moisture of the air was considered as an auxiliary stream.

The excess combustion air with which the kiln is operating was introduced as an auxiliary stream. Here, it was mixed together with the combustion fume coming from the roof burners, KGBOMX.

3.2.2 Dryer streams

The dryer inlet air from the recovery zone of the kiln is charged with the evaporation of most of the mixing water of the units up to residual moisture of 2.5 %. Subsequently, this moisture is reduced in the pre-kiln to 0.5 %. See Table 7 for details.

The energy balance applied to the dryer for RB scenario using the user model leads to a loss of enthalpy flow, difference between inflows and outflows, of 8.8 %, which is close to the average value 7 % in the fired clay materials sector [17]. In the remaining scenarios similar heat losses are considered when applying the user model.

Three scenarios, RB, MW and 18CA are analyzed in Table 7. Also the OOW, OP3 and OP6 scenarios are taken into account under the scenario RB, because the mixing water flow is the same and substantially equal flow of ceramic body. In the MW scenario, the percentage of mixing water is 2% higher in absolute value. On scenario 18CA, mixing water is 21 % but the mass flow of the paste is higher, which means a greater flow of mixing water.

Table 7. Characterization of inlet and outlet dryer air

Parameter	Inlet air			Outlet air			Unit
	RB	MW	18CA	RB	MW	18CA	
Total flow	6.154	6.666	6.451	6.355	6.890	6.662	kg/s
Temperature	10			38			°C
Relative humidity	50			85.0	85.3	83.5	%
Molar fraction							
H ₂ O	0.0061	0.0061	0.0061	0.0556	0.0567	0.0555	-
N ₂	0.7852	0.7852	0.7852	0.7461	0.7452	0.7462	-
O ₂	0.2087	0.2087	0.2087	0.1983	0.1981	0.1983	-
Mass fraction							
H ₂ O	0.0039	0.0039	0.0039	0.0355	0.0362	0.0354	-
N ₂	0.7641	0.7641	0.7641	0.7399	0.7393	0.7399	-
O ₂	0.2320	0.2320	0.2320	0.2246	0.2245	0.2247	-

For practical purposes, the differences in flow rates of water to be evaporated in the dryer determine higher input air flow in the dryer for scenarios MW and 18CA to maintain constant the moisture content of the air leaving the drier, about 85 %. To evaporate additional water from the base RB scenario, the airflow input to the dryer is to be increased approximately 8% and 5% for MW and 18CA scenarios, respectively.

3.3 Heat losses in the kiln

The kiln is the piece of equipment where most heat losses are produced, mainly due to the greater the temperature difference between inside and outside. To estimate the heat losses by convection and radiation (excluding floor losses because no data are available), the data presented in Table 8 are taken into account.

Table 8. Data and results of heat loss in the kiln

Parameter					
Casing of a kiln car module	Length	Height	Width	Unit	
	4.8	3.5	7.2	m	
Lateral area of one module	33.60				m ²
Roof area of a module	34.56				m ²
Room temperature	10				°C
Kiln zone	Inlet	Preheating	Roof	Cooling	
Number of modules	5	7	8	14	
Average lateral temperature	11	23	28	21	°C
Average roof temperature	12	27	50	36	°C
Lateral area	168.00	235.20	268.80	470.40	m ²
Roof area	172.80	241.92	276.48	483.84	m ²
Heat loss					
Convection	0.3	10.7	18.4	17.4	kW
Radiation	4.9	68.0	96.6	56.9	kW
Total convection	46.9				kW
Total radiation	226.5				kW
Total	273.4				kW

Furthermore, the following equations are considered.

$$\Delta H_p = q_{conv} \cdot A_{conv} + q_{rad} \cdot A_{rad} \quad [\text{Ec.4. 1}]$$

$$q_{conv} = C_c \cdot (T - T_{amb})^{1.25} \quad [\text{Ec.4. 2}]$$

$$q_{rad} = \mathcal{E} \cdot C_R \cdot \left[\left(\frac{T}{100} \right)^4 - \left(\frac{T_{amb}}{100} \right)^4 \right] \quad [\text{Ec.4. 3}]$$

where

- ΔH_p : heat loss by radiation and convection (W)
- q_{conv} : heat flow density by convection (W/m²)
- A_{conv} : heat loss area by convection (m²)
- q_{rad} : heat flow density by radiation (W/m²)

- A_{rad} : heat loss area by radiation (m^2)
- C_c : heat transfer coefficient by convection
 - vertical surface: $1.85 J/(m^2sK^{1.25})$
 - horizontal surface: $2.50 J/(m^2sK^{1.25})$
 - floor: $1.31 J/(m^2sK^{1.25})$
- T : mean surface temperature
- T_{amb} : room temperature

- ε : hot surface emissivity. Estimated value 0.95
- C_R : heat transfer coefficient by radiation [$5.67 J/(m^2sK^4)$]

The results in Table 8 indicate that the biggest estimated heat loss in the kiln occurs by radiation and a large portion of it in the roof zone, as is expected from its higher temperature.

3.4 Heat flows and energy balance

The data relating to the main heat streams in the dryer and in the kiln of the ASPEN diagram are shown in Table 9. The reference temperature for the calculation of enthalpy is 0 °C.

Table 9. Heat streams and energy balance

Parameter	Scenario							Unit
	RB	OOW	OP3	OP6	WA	MW	18CA	
Dryer inlet enthalpy flow	971	971	971	971	971	983	978	kW
Dryer inlet enthalpy flow loss	85.6	85.6	85.6	85.6	85.6	85.6	85.6	kW
Additional dryer heat flow	0	0	0	0	0	70.1	32.6	kW
Percentage of enthalpy flow lost in dryer	8.8	8.8	8.8	8.8	8.8	8.7	8.8	%
Heat flow KDRHTREC	815	815	815	815	815	815	813	kW
Heat flow KPKHTREC	121	121	121	121	121	121	76	kW
Heat flow HTLOSREC	33	33	33	34	34	33	9	kW
Heat flow ADHTSOL	0	4	14	27	-2	0	21	kW
Heat flow ADHTVAP	0	0	0	0	0	0	1	kW
Heat flow STCKHTRC	460	465	474	489	467	461	483	kW
Heat flow HTB: Heat Transfer Balance	493	494	493	496	503	494	470	kW
Heat flow KCEIREHT	241	241	241	241	241	241	287	kW

The enthalpy flow of the streams entering the dryer is in the range 970-980 kW. In the MW scenario, the inlet enthalpy flow is greater because of the higher water flow rate. The same, although to a lower extent, is true for the case of 18CA scenario, due to a higher mass flow of clay.

The percentage of enthalpy flow lost in the dryer is around 9%. For the MW scenario, additional inlet heat flow is required to evaporate the additional 2% water of the body. This heat flow is estimated at 70 kW over the RB base case. For the 18CA scenario, a higher water flow rate for clay mixing is required since the clay mass flow is greater to produce the same amount of fired product. Therefore, about 32 kW of additional heat flow is required in the dryer to evaporate water.

Regarding the heat flows primarily from the kiln and of the flue, HTB heat flow comprises heat flow not consumed in the installation which corresponds to heat losses and unallocated heat. It is calculated from the following expression

$$HTB = STCKHRC + HTLOSREC - ADHTSOL - ADHTVAP \quad [\text{Ec.4. 4}]$$

Where,

- o STCKHRC: Stack heat recovery
- o HTLOSREC: Heat loss of recovery
- o ADHTSOL: Additional heat to solids
- o ADHTVAP: Additional heat for vaporization

HTB heat flow is about 495 kW, except for the 18CA scenario, where it is 470 kW.

3.5 Gas consumption

The process of ceramic firing is associated to fuel consumption to perform ceramic reactions. For the base case (RB), the gas consumption was 2.55 mol/s, which represents 2.55 mol/kg of product for a production of 1 kg/s of fired product. The introduction of organic matter (and its associated heating value), or the change in the composition of the body, modifies the heat required for firing and, as a result, the gas consumption.

As can be seen in Table 10, the gas consumption is reduced as the content of organic matter in the body increased (scenarios OOW, OP3 and OP6). Gas consumption is reduced between 14 and 84%, based on preheating consumption, and between 2.9 and 18%, based on total consumption. It is important to note that olive oil washing water (scenario OOW) produced significant savings in preheating. Moreover, the introduction of 6% olive pomace almost covered scenario OP6 heat demand during preheating. Therefore, a greater amount of olive pomace is not recommended because it would render firing control more difficult.

Table 10. Gas consumption as a function of scenario

Kiln operation parameter	Scenario							Unit
	RB	OOW	OP3	OP6	WA	MW	18CA	
Preheating gas	0.532	0.458	0.310	0.087	0.532	0.532	0.584	mol/s
Roof gas	2.016							mol/s
Total gas	2.558	2.474	2.326	2.103	2.558	2.558	2.600	mol/s
Preheating savings versus RB	0	14	42	84	0	0	-9.8	%
Total gas savings versus RB	0	2.9	8.7	18	0	0	-2.1	%

For the WA scenario, the gas consumption as shown in Table 10 is similar, although as shown in Table 9 the heat balance is slightly greater (503 kW) than the baseline scenario (493 kW), so there is a slight excess heat which, if properly harnessed, can lead to a small gas saving. Moreover, more mixing water is not reflected in the data in Table 9 because it would affect the operation of the dryer, with the need for additional inlet heat as mentioned above.

In the scenario of the body with a content of 18% calcite (18CA scenario), changing firing reactions resulted in higher heat demand, which represents about 2% of the total gas consumption.

In the case of scenarios OOW, OP3 and OP6, the clay bodies present higher heating values of 73, 255, and 520 kJ/kg clay, respectively [3]. The above heating values represent 2.4–7.3%, 8–25%, and 17–52% of the heating requirements for clay masonry unit manufacturing, respectively [18]. The total gas savings predicted by the simulation for scenarios OOW, OP3 and OP6 (2.9%, 8.7% and 18%, respectively) fall in their respective estimated range and it locates near to the lower limit of each range.

Finally, a further reduction of gas consumption at any stage could be achieved by reducing the exit temperature of the fumes and using a lower flow of excess air, ie, by a greater heat utilization [19]. However, this option has the disadvantage of temperature reaching possibly the dew point in the flue gas and an inefficient heat transfer between fume and the ceramic charge when varying the flow of gases.

3.6 Kiln emissions

Kiln emission, fume flow and fume composition, depends on the characteristics of the ceramic body and operation of the system, and are determined by gas consumption. Table 11 shows the molar/mass flow and composition. There is a variation of both the flow and composition of the fumes when considering the different scenarios.

Table 11. Characterization of the kiln emissions

Kiln operation parameter	Scenario							Unit
	RB	OOW	OP3	OP6	WA	MW	18CA	
Fume mass flow	3.466	3.505	3.750	4.030	3.466	3.466	3.593	kg/s
Fume molar flow	121.9	123.2	131.6	141.2	121.8	121.9	125.8	mol/s
Mass fraction								
H ₂ O	0.0441	0.0434	0.040	0.038	0.043	0.044	0.043	-
N ₂	0.7352	0.7350	0.735	0.736	0.735	0.735	0.725	-
O ₂	0.1715	0.1719	0.174	0.177	0.171	0.171	0.169	-
CO ₂	0.0492	0.0496	0.048	0.047	0.049	0.049	0.061	-
Molar fraction								
H ₂ O	0.0696	0.0686	0.064	0.060	0.068	0.069	0.069	-
N ₂	0.7462	0.7465	0.748	0.750	0.746	0.746	0.739	-
O ₂	0.1524	0.1529	0.155	0.158	0.152	0.152	0.151	-
CO ₂	0.0318	0.0321	0.031	0.031	0.032	0.031	0.039	-
t CO ₂ ^{biomass} /t product	0	0.007	0.022	0.044	0	0	0	-
t CO ₂ ^{total} /t product	0.171	0.174	0.182	0.193	0.173	0.171	0.220	-

Increasing the organic matter in the body results in an increased flow of fumes and a decrease in CO₂ content as long as the excess air is adjusted to maintain an O₂ content in the fume of 15-16%.

In the 18CA scenario, a higher fume mass flow compared to that in the RB scenario is obtained and higher molar fraction of CO₂, (0.0398), or what is the same 3.98% (v/v) in wet fumes.

The moisture content of the flue gases is reduced as either organic matter is introduced in the body, or the content of calcite is increased. Organic matter is poorer in hydrogen than natural gas, and calcite increases the proportion of CO₂ emissions by decomposition of the ceramic body and decreases the proportion of H₂O from the decomposition of phyllosilicates.

Regarding the CO₂ emission rate (t CO₂/t fired product) the value ranges between 0.170 and 0.220 t CO₂/t fired product. This number increases with organic matter content of the body, and gets the highest value at the scenario using 18% calcite. In the ICE inventory [20], for fired clay products, Hammond and Craig report a value of 0.230 t CO₂/t fired product for the CO₂ emission rate.

CO₂ from combustion of organic matter or biomass is counted as zero in terms of communication of emissions of greenhouse gases. The value of the CO₂ emission rate of biomass origin can be calculated from the composition of the 0607NC stream. The actual emission rate, discounting the emission of biomass, decreases to 0.149 t CO₂/t fired product for the OP6 scenario, which represents a reduction of 13% compared to the base scenario RB.

3.7 Fired body characterization

The chemical and mineralogical composition of the fired product is determined by the

composition of the body and the firing conditions. The scenarios can be classified in three groups depending on the characterization of the body. The first one comprises the RB, OOW, OP3, OP6 and MW scenarios. The second group is formed by the WA scenario and the third one by the 18CA scenario. In the first group, the scenarios are equal in composition of conventional components but the scenarios differ in presenting or not a biomass waste type (non-conventional components in the simulation). The three groups of scenarios present different composition of conventional components.

Considering that there is no reaction between the body and the biomass ashes (solid products of biomass decomposition), the biomass ashes will appear in the fired products. The equilibrium in the 13KCEIRE reactor, which is represented by a minimum of the Gibbs free energy, determines the composition of the fired bodies. The composition of the three groups of scenarios and the mass flow rate of fired product is presented in Table 12. Because of no reaction of biomass ashes, the composition of conventional compounds of fired bodies in RB, OOW, OP3, OP6 and MW groups is common to all of them. The major mineral phase is quartz (30%), followed by anorthite (27%), sanidine (24%), mullite (12%) and hematite (6.5%). The corresponding biomass ash within this group appears for OOW, OP3 and OP6 scenarios.

Table 12. Characterization of the fired bodies

Fired body	Scenario							Unit
	RB	OOW	OP3	OP6	WA	MW	18CA	
Total mass flow	0.9999	1.0003	1.0004	1.000	0.9998	0.9999	1.0000	kg/s
Mass fraction								
Quartz	0.300	0.300	0.300	0.300	0.264	0.300	0.150	-
Sanidine	0.244	0.244	0.244	0.244	0.218	0.244	0.255	-
Anorthite	0.273	0.273	0.273	0.273	0.237	0.273	0.484	-
Mullite	0.118	0.118	0.118	0.118	0.119	0.118	0	-
Gehlenite	0	0	0	0	0	0	0.043	-
Hematite	0.065	0.065	0.065	0.065	0.061	0.065	0.068	-
Calcium phosphate	0	0	0	0	0.016	0	0	-
Diopside	0	0	0	0	0.022	0	0	-
Amorphous phases	0	0	0	0	0.063	0	0	-
Flow of non-conventional components								
Olive oil washing water ash	0	3.23E-4	0	0	0	0	0	kg/s
Olive pomace ash	0	0	4.21E-4	9.82E-4	0	0	0	kg/s

In the WA scenario (body with washed pomace ash), the composition of the fired product is slightly modified and new phases appeared, although the order of most of the phase content is not modified. The most abundant mineral phases are quartz (26%), anorthite (24%), sanidine (22%), mullite (12%), hematite (6%) and diopside (2.2%), followed, with a minor content, by calcium phosphate (1.65%) and amorphous phases (6.3%).

Finally, the greatest variation in the composition of the fired product appeared in the scenario 18CA (body with 18% calcite). In this case, the main phase is anorthite (48%), followed by sanidine (26%), quartz (15%), hematite (7%) and gehlenite (4%) as a new phase. Mullite does not appear in this scenario and formed phases are rich in calcium oxide.

4. CONCLUSIONS

The main objective of the present work was to know the influence of the addition of wastes of the olive oil industry on the production of fired clay units. The objective has been reached by the simulation of the ceramic plant that has been accomplished by Aspen Plus.

The following conclusions can be drawn from these results:

- Operation of the dryer. An additional amount of heat flow (70 kW) and drying air flow (about 8%) is required in the dryer when the mixing water is increased from 21 to 23% (scenario MW).
- Operation of the pre-kiln. No significant changes in the operation provided that the units get to the pre-kiln with the same level of moisture content.
- Operating the kiln.
 - ✓ Most of the heat loss occurs by radiation.
 - ✓ Biomass introduction results in a reduction of gas consumption in the preheating zone ranging from 14% (2.9% of the total) for the OOW scenario (body with olive oil washing water) to 84% (18% total) for the OP6 scenario (body with 6% of olive pomace).
 - ✓ The flow of fumes increases slightly in scenarios of ceramic body with biomass, from 3.47 kg/s in the RB scenario to 4.03 kg/s for scenario OP6.
 - ✓ Similarly, the higher the content of biomass is, the higher the CO₂ emissions rate: 0.171, 0.174, 0.182, 0.193 t CO₂/ t fired product for RB, OOW, OP3 and OP6 scenarios. However, the actual emission rate is lower due to the CO₂ of biomass origin, with 0.007, 0.022 and 0.044 t CO₂/ t fired product.
 - ✓ An increase of carbonate content in the body from 9 to 18% has a greater effect on the rate of emissions (0.220 t CO₂/t fired product) than the introduction of 6% olive pomace (0.193 t CO₂/ t fired product).
- Composition of the fired product.
 - ✓ It is the same regarding the conventional components for the scenarios RB, OOW, OP3 and OP6. The appearing phases in descending order of content are the following: quartz (30%), anorthite (27%), sanidine (24%), mullite (12%) and hematite (6.5%). Additionally, in the fired product for OOW and OP3/OP6 scenarios appear the non-conventional components oil washing water ash or olive pomace ash, respectively.

- ✓ In the scenario with olive pomace ash (WA), calcium phosphate, diopside and amorphous phases were also present.
- ✓ The scenario 18CA, body with 18% calcite, differs from all other scenarios. In the scenario 18CA no mullite is present and gehlenite appears in the fired product.

As a final conclusion, although the introduction of wastes of oil industry modified various operating variables and properties of the end product, the new values are within the normal range for these parameters. Also an important fuel savings can be attained on scenarios considering washing water and olive pomace. For the production of low-density (LD) fired-clay masonry units, the achievement of both important gas savings and reduction of CO₂ emission rate, the best scenario is OP6. In this case, it is only recommended not to exceed the 6% of olive oil pomace, because of the associated heat value. The scenario OOW due to energy and environmental benefits is recommended for the production of HD units, and of LD units, in this later case with the addition of other pore-forming agents.

Future work will focus on simulation including minor components of the paste as soluble salts and additives (barium carbonate, plasticizers etc.), considering the incomplete combustion of biomass, the interaction of biomass ash with mineral phases of raw materials, etc.

Acknowledgments

José A. de la Casa is grateful to the University of Jaén (Plan de Apoyo) for partial financing of this work.

REFERENCES

- [1] Monteiro SN, Vieira CMF. On the production of fired clay bricks from waste materials: A critical update. *Constr Build Mater* 2014;68:599-610. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.07.006>.
- [2] De la Casa JA, Lorite M, Jiménez J, Castro E. Valorisation of wastewater from two-phase olive oil extraction in fired clay brick production. *J Hazard Mater* 2009;169:271-8. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.03.095>.
- [3] De la Casa JA, Romero I, Jiménez J, Castro E. Fired clay masonry units production incorporating two-phase olive mill waste (alperujo). *Ceram Int* 2012;38:5027-37. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.03.003>.
- [4] De la Casa JA, Castro E. Recycling of washed olive pomace ash for fired clay brick manufacturing. *Constr Build Mater* 2014;61:320-6. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.03.026>.

- [5] Abbakumov VG, Mociu EF. Mathematical model, computation method and insurance of the temperature distributions in the firing zone of a tunnel kiln. *Refractories* 1981;2:19-25.
- [6] Yu B. Dynamic modeling of a tunnel kiln. *Heat Transf Eng* 1994;15:39-52.
- [7] Santos GM. Thermal behavior of a tunnel kiln applied in a structural ceramic industry. Ph. D. dissertation. Universidade Federal de Santa Catarina, 2001.
- [8] De Paulo V, Pedro A. Numerical and experimental thermal analysis of a tunnel kiln in ceramic production. *J Brazilian Soc Mech Sci Eng* 2009;XXXI:297-304.
- [9] Mançuhan E, Küçükada K, Alpman E. Mathematical modeling and simulation of the preheating zone of a tunnel kiln. *Isi Bilim ve Tek Derg J.of Therm Sci Tecnol* 2011;31:79-86.
- [10] Kaya S, Küçükada K, Mançuhan E. Model-based optimization of heat recovery in the cooling zone of a tunnel kiln. *Appl Therm Eng* 2008;28:633-41.
- [11] Andersson B, Andersson R, Hakansson L, Mortensen M, Sudiyo R, Wachem B. *Computational Fluid Dynamics for Engineers*. New York: Cambridge University Press; 2012.
- [12] Jamaledine TJ, Raya MB. Application of computational fluid dynamics for simulation of drying processes: A review. *Dry Technol An Int J* 2010;28:120-54.
- [13] Hauck. Optimizing Burner Placement. Published in *Ceramic Industry Magazine*, August 2005. <http://www.ceramicindustry.com/articles/87513-brick-clay-record-optimizing-burner-placement> 2005.
- [14] García C, Sánchez F, Pirajan C. Simulation and flow analysis for a brick furnace. *Electron J Environ Agric Food Chem* 2006;5:1500-8.
- [15] Meng P. Solid-solid recuperation to improve the energy of tunnel kiln. Ph. D. dissertation. Otto von Guericke University. Maderburg, 2011.
- [16] Tehzeeb AH. Evaluation of brick kiln performances using Computational Fluid Dynamics (CFD). Ph. D. dissertation. RMIT University, 2013.
- [17] Álvarez J, Sáez V, Jiménez J, Cintas JM, Laguna JA. *Herramientas para la optimización energética en la fabricación de materiales cerámicos*. Bailén (Jaén): Fundación Innovarcilla, Centro Tecnológico de la Cerámica; 2012.
- [18] Rentz O, Schmittinger A, Jochum R, Schultmann F. Exemplary Investigation into the State of Practical Realisation of Integrated Environmental Protection within the Ceramics Industry under Observance of the IPPC-Directive and the Development of BAT Reference Documents, French-German Institute for Environmental Research, University of Karlsruhe; 2001:44-52.

- [19] Márquez Martínez M. Combustión. Combustión y Quemadores, Barcelona: MARCOMBO S.A.; 2005, p. 21-38.
- [20] Hammond G, Craig J. Inventory of Carbon & Energy (ICE) version 2.0. University of Bath. <http://web.mit.edu/2.813/www/readings/ICEv2.pdf.old>. 2011.

Figure 1. Brick production plant layout: 1) Extruders, 2) Unit cutter, 3) Stillage loader, 4) Dryer, 5) Stillage unloader, 6) Grid storage area, 7) Setting machine, 8) Pre-kiln, 9) Tunnel kiln, 10) Deheacking machine, 11) Packaging line, 12) Water repellent treatment line, 13) Temporary storage area for packs and 14) Control room.

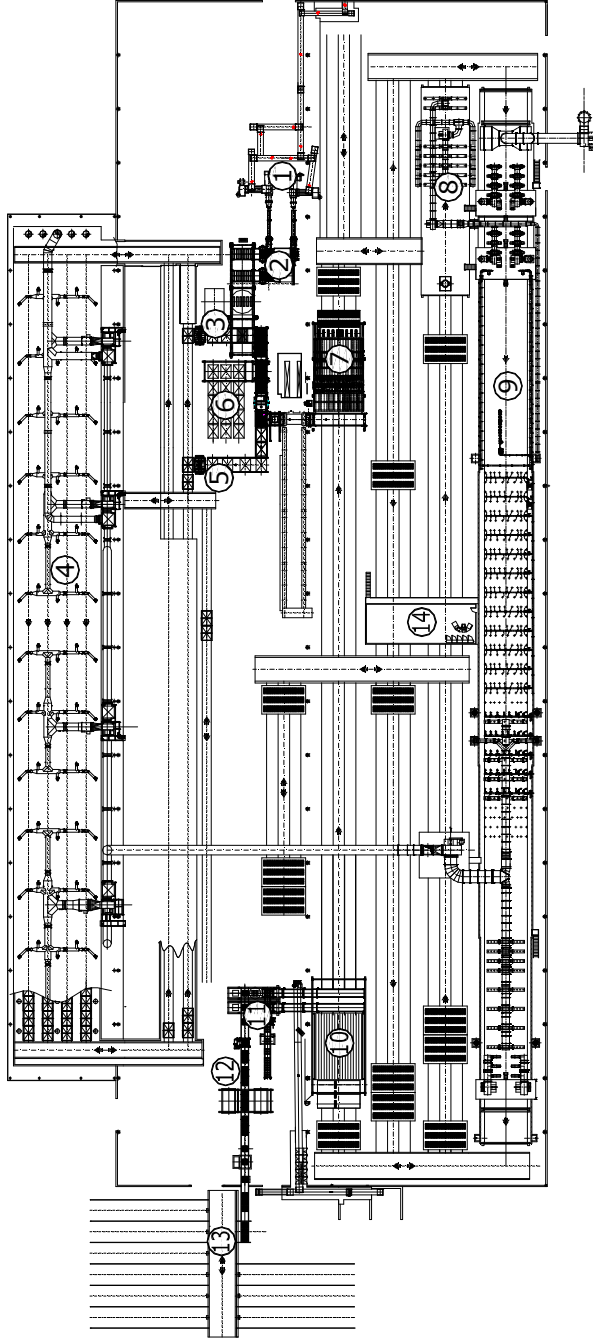


Figure 2. Simplified stream flow diagram

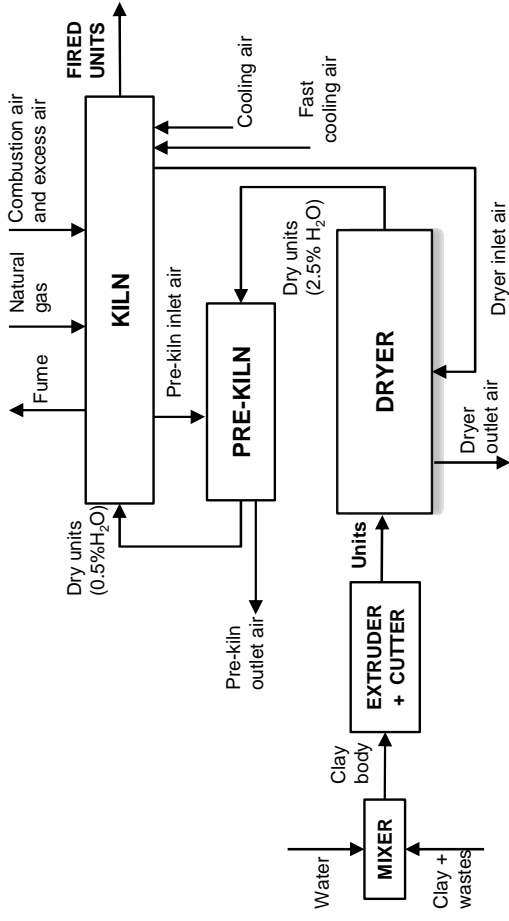


Figure 4. Lower left lateral section of ASPEN Plus flow diagram

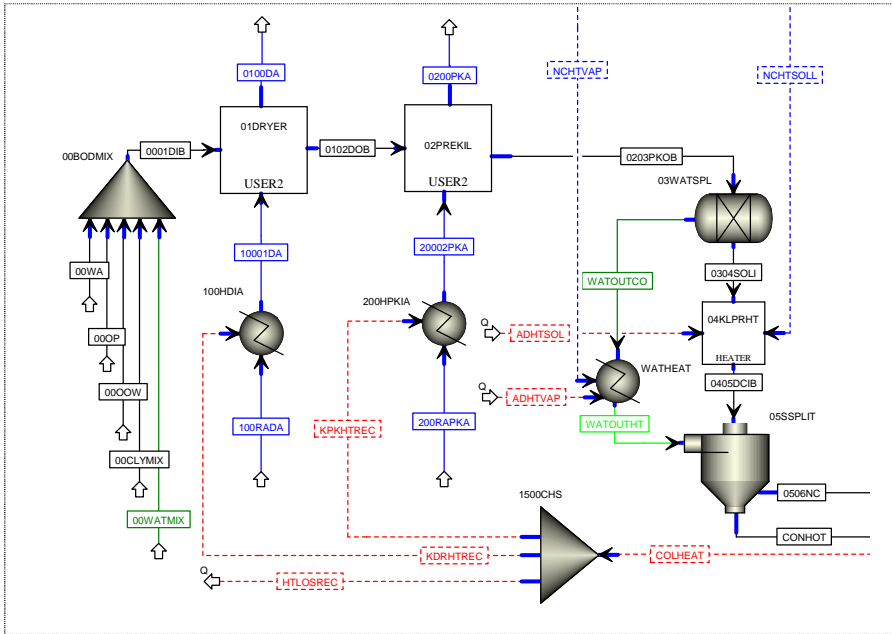
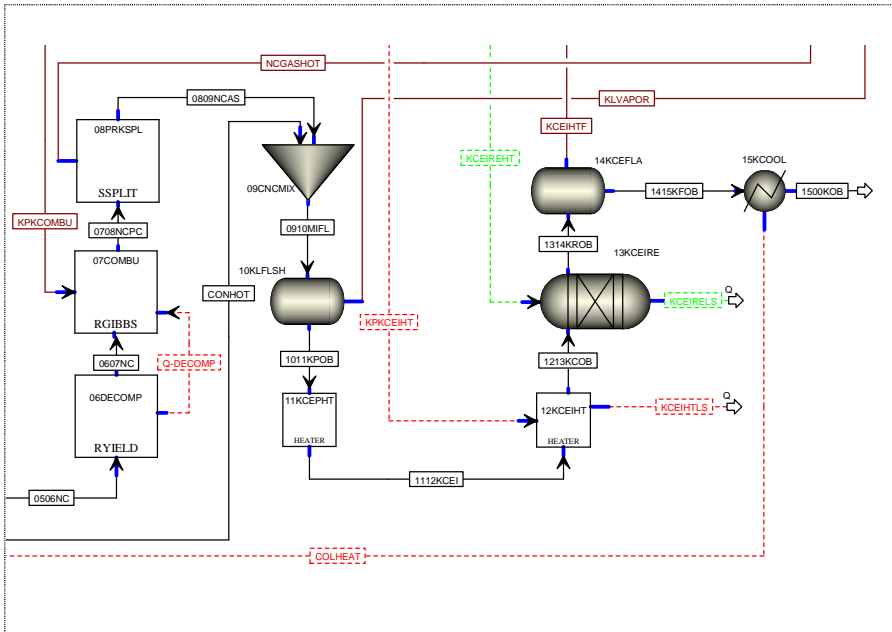


Figure 5. Lower right lateral section of ASPEN Plus flow diagram



Patentes

Título: Proceso de tratamiento previo de cenizas de alperujo y uso de dichas cenizas de alperujo en productos cerámicos.

Inventor/es: Castro Galiano, Eulogio / de la Casa Hernández, José Antonio.

Titular/es: Universidad de Jaén (100%).

Número de patente o CCP: ES 2 445 017 B1.

Número de solicitud: P201331763 (8).

Fecha de publicación de la concesión: 11/12/2014.

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11) Número de publicación: **2 445 017**

21) Número de solicitud: 201331763

51) Int. Cl.:

C04B 33/135 (2006.01)

C04B 18/06 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22) Fecha de presentación:

03.12.2013

43) Fecha de publicación de la solicitud:

27.02.2014

Fecha de la concesión:

03.12.2014

45) Fecha de publicación de la concesión:

11.12.2014

73) Titular/es:

UNIVERSIDAD DE JAÉN (100.0%)
Campus Las Lagunillas, s/n
23071 Jaén (Jaén) ES

72) Inventor/es:

CASTRO GALIANO, Eulogio y
DE LA CASA HERNÁNDEZ, José Antonio

54) Título: **Proceso de tratamiento previo de cenizas de alperujo y uso de dichas cenizas de alperujo en productos cerámicos**

57) Resumen:

Proceso de tratamiento previo de cenizas de alperujo que comprende molienda y tamizado; lavado con agua y agitación; filtración, secado y, opcionalmente, molienda adicional, para obtener un producto seco a base de cenizas de alperujo lavadas que presenta una fracción de un 23% con tamaño de partícula de menos de 0,063 mm y, opcionalmente, cenizas de alperujo lavadas más finas, con una fracción de un 98% con tamaño de partícula de menos de 0,063 mm; uso de cenizas de alperujo en composiciones para fabricar productos cerámicos de arcilla cocida para albañilería y una composición cerámica que comprende cenizas de alperujo lavadas.

ES 2 445 017 B1

DESCRIPCIÓN

Proceso de tratamiento previo de cenizas de alperujo y uso de dichas cenizas de alperujo en productos cerámicos

Campo de la invención

- 5 La presente invención se refiere a un tratamiento previo de cenizas de alperujo y uso de dichas cenizas previamente tratadas en la fabricación de productos cerámicos.

La invención se dirige al sector de los productos cerámicos de arcilla cocida para albañilería y, al mismo tiempo, está relacionada con la gestión medioambiental de residuos provenientes de las plantas de producción de calor y de energía eléctrica.

- 10 Antecedentes de la invención

En la fabricación de aceite de oliva se producen residuos concentrados procedentes de las almazaras, que siguen un sistema de moliuración en diversas fases, tales como, orujos, alpechín y alperujos, y residuos dispersos por el suelo agrario.

- 15 Específicamente, el alperujo es una mezcla semi-sólida de hueso, resto de pulpa y agua vegetal, que tiene como características una humedad elevada (65-70%), un bajo contenido de azufre y, por tanto, menor impacto medioambiental desde el punto de vista de emisión de gases perjudiciales (SO₂) y un poder calorífico de 17.807 MJ/kg. Fundamentalmente, este residuo es utilizado como combustible, tras un proceso de secado que logre la eliminación o reducción significativa de la humedad.

- 20 Por ello, una vez reducida o eliminada su humedad, grandes cantidades de alperujo se destinan a plantas productoras de energía eléctrica o también a plantas de cogeneración, precisamente, para aportar el calor suficiente a los procesos de secado necesarios para lograr una biomasa apta para su utilización como biocombustible. Así, se logra un aprovechamiento de un residuo inevitable de la industria aceitera.

- 25 Sin embargo, como consecuencia de su utilización como combustible en la generación de electricidad, se producen enormes cantidades de cenizas de alperujo. Por lo tanto, grandes extensiones de tierra, cual vertederos, han de ser destinadas a almacenar esas cenizas de alperujo. Cualquier experto conoce los perjuicios que, para el suelo, provocan estos residuos.

Descripción de la invención

- 30 La presente invención se refiere a un uso de las cenizas de alperujo en la producción de materiales cerámicos que se considera novedosa. En este caso, en la fabricación de productos cerámicos de arcilla cocida para albañilería, tales como ladrillos, bloques, etc.

- 35 Sin embargo, para hacer viable dicho uso, las cenizas de alperujo procedentes de las plantas cogeneradoras y eléctricas han de ser tratadas previamente debido a sus características intrínsecas de elevada alcalinidad (pH aproximado de 13) y su notable contenido de sales solubles, por ejemplo, cloruros y sulfatos, las cuales constituyen desventajas técnicas. Se sabe que esas características son perjudiciales, ya que representan un riesgo medioambiental elevado.

- 40 Desde el punto de vista tecnológico, la presencia de esas sales afecta muy negativamente a los productos cerámicos fabricados con las cenizas que las contienen y a la propia tecnología de fabricación de tales productos. Así, por ejemplo, el contenido de sulfatos y cloruros en las materias primas para los productos cerámicos de arcilla cocida causará defectos en éstos: velos de secado, esto es decoloración o blanqueamiento de la superficie (el término inglés es scumming), efluorescencias, entre otros.

Por tanto, para superar esas desventajas, es necesario realizar un proceso previo de tratamiento de las cenizas de alperujo para su inclusión en las composiciones dirigidas a la fabricación de productos cerámicos.

- 45 Según un primer aspecto, se desarrolla un proceso de tratamiento previo de cenizas de alperujo con el fin de evitar las desventajas técnicas citadas arriba y, así, poder usarlas e incorporarlas en la fabricación de productos cerámicos. Novedosamente, este proceso consigue valorizar las cenizas de alperujo, que de otro modo permanecen en extensiones de tierra contaminando el medio ambiente.

- 50 El proceso de tratamiento previo de cenizas de alperujo comprende las siguientes etapas: molienda y tamizado de las cenizas de alperujo, lavado consistente en mezclado con agua y agitación; filtración y secado de las cenizas lavadas a una temperatura de 40° a 110°C hasta obtener un producto a base de cenizas de alperujo lavadas. Este producto obtenido presenta un contenido de humedad apto para su posterior

ES 2 445 017 B1

almacenamiento, dosificación, mezcla y, en su caso, incluso una disminución adicional del tamaño de partícula del orden de las micras (conocido en la técnica como 'micronización').

Además, el proceso aquí descrito también logra un producto lixiviado rico en potasio, que se puede destinar a la fabricación de fertilizantes.

- 5 Opcionalmente, tras el secado de las cenizas de alperujo lavadas, se puede incorporar una etapa de molienda adicional con el fin de lograr una disminución del tamaño de partícula de las cenizas lavadas y obtener un producto más fino ('micronización').

En adelante, las cenizas de alperujo procesadas según el tratamiento descrito aquí serán citadas como cenizas de alperujo lavadas.

- 10 En primer lugar, la molienda de las cenizas de alperujo se realiza mediante cualquiera de los dispositivos de trituración, molienda y tamizado que se conocen comúnmente en la técnica, para lograr un tamaño de partícula deseado.

A continuación, se procede a un lavado de las cenizas de alperujo molidas, que consiste en mezclar con agua y agitar durante un tiempo, a fin de obtener una suspensión de cenizas/agua, según una proporción en peso comprendida en el intervalo 1:3 a 1:10 (p/p), preferentemente 1:4.

- 15

Posteriormente, se realiza una filtración de la suspensión cenizas/agua. Por un lado, se obtiene una torta húmeda, o sea, cenizas de alperujo lavadas y, por otro, un lixiviado o filtrado líquido. Este último presenta una elevada alcalinidad (pH de aproximadamente 13) y es rico en potasio. Las condiciones de obtención del lixiviado (proporción cenizas:aguas, nº de operaciones de lavado, uso de lavado en contracorriente, etc.) se deben adecuar a las características de las cenizas.

- 20

Las cenizas de alperujo lavadas (torta húmeda) se someten a secado, para obtener finalmente un producto con un contenido de humedad adecuado a base de cenizas de alperujo lavadas.

Según una realización opcional, con el objetivo de disminuir aún más el tamaño de partícula del producto seco a base de cenizas de alperujo lavadas y conseguir un producto de tamaño de partícula más fino, del orden de las micras, se incorpora una etapa de molienda adicional ('micronización') después del secado.

- 25

Según un segundo aspecto, se proporciona un uso de las cenizas de alperujo lavadas, como una materia prima en composiciones destinadas a fabricar productos cerámicos de arcilla cocida para albañilería. Según este uso, las cenizas de alperujo lavadas se incorporan entre 0,5 y 10%, en peso, en la composición cerámica.

- 30 Según otro aspecto, se proporciona una composición cerámica a base de arcilla y cenizas de alperujo procesadas según el tratamiento previo descrito arriba, que incorpora entre 0,5 y 10%, p/p, de dichas cenizas lavadas.

A continuación se describen ejemplos del procesamiento previo de las cenizas de alperujo lavadas antes de su uso en composiciones y de los usos de las mismas.

- 35 Ejemplos de realización

Ejemplo 1

Se destinan 100 kg de cenizas de alperujo provenientes de plantas eléctricas, que utilizan el alperujo como material combustible, al procesamiento previo de la presente invención, con el fin de hacerlas viables como materia prima en composiciones para fabricar productos cerámicos. De otra forma, esas cenizas irían a vertederos.

- 40

Primeramente, se realiza una molienda en molino de martillos de dicha materia prima. El molino cuenta con un tamiz de malla redonda de 1mm.

A las cenizas tamizadas, se añaden 400 kg de agua. Se mezclan y se agita durante 1 hora, y a una temperatura entre 30 y 80°C, preferiblemente, a temperatura constante de 45°C, para obtener una suspensión.

- 45

Dicha suspensión se somete a filtración en un filtro de los que se conocen normalmente en la técnica, a fin de obtener por una parte un filtrado líquido y, por otra, una torta húmeda. El filtrado líquido obtenido es un producto rico en potasio, que se destinará como materia prima a la producción de fertilizantes para la agricultura.

ES 2 445 017 B1

Las cenizas de alperujo lavadas (torta húmeda) se someten a secado, en un secadero a 110°C, hasta lograr un producto seco de cenizas de alperujo lavadas, en el que la fracción con menos de 0,063 mm alcanza un 23%.

Ejemplo 2

- 5 En este caso, se describe un procesamiento que, partiendo de la misma materia prima y realizando las etapas descritas en el ejemplo 1, ahora incorpora opcionalmente una molienda adicional. El objetivo es lograr un producto seco con un tamaño más fino (tamaño de partícula del orden de las micras, 'micronización'). Por tanto, tras el secado en secadero a 110°C, el producto seco de cenizas de alperujo lavadas se introduce en un molino de carburo de tungsteno durante 4 minutos, a 1400 rpm, para obtener un producto de cenizas de alperujo lavadas en el que la fracción con menos de 0,063 mm representa un 98%.

Ejemplo 3

Uso de cenizas de alperujo lavadas en composiciones de partida para fabricar productos cerámicos de arcilla cocida para albañilería.

- 15 A una mezcla arcillosa usualmente destinada a fabricar estos productos, que proviene de una etapa de molienda y tamizado, se añaden cenizas de alperujo lavadas según el ejemplo 1. En este ejemplo, se incorporan, en un caso, 5% (p/p) y, en otro, 10% (p/p) de cenizas de alperujo lavadas. Se observaron las siguientes características técnicas de los productos cerámicos, para los respectivos porcentajes empleados:

- consistencia: 3,2 kg/cm² utilizando un penetrómetro de 6,35 mm de diámetro.
- humedad: 22,0 y 23,4%, respectivamente. Comparativamente, en un producto normal de referencia se observa un contenido de humedad de un 21% y una consistencia de 2,4 kg/cm².
- valores de contracción lineal de secado más bajos (1% aproximadamente, en valores absolutos) respecto de los productos normales (sin cenizas de alperujo lavadas). Pero, en la práctica, los valores son similares en unos y otros productos.
- pérdida de masa: valores ligeramente mayores para las composiciones de arcillas de este ejemplo respecto de un producto normal de referencia.
- absorción de agua: a la temperatura de 1025°C, 11 y 14%, para 5% (p/p) y 10% (p/p) de cenizas de alperujo lavadas, respectivamente. En un producto normal de referencia, la absorción es de un 8%. Se aprecia una mayor absorción de agua a cualquier temperatura de cocción.
- densidad aparente en cocido: a la temperatura de 1025°C, una disminución de 150 y 210 kg/m³ para 5% (p/p) y 10% (p/p) de cenizas, respectivamente, frente a un producto normal de referencia.
- resistencia a flexión en cocido: de 10 a 14 N/mm² para todas las composiciones y temperaturas de cocción desde 1000°C a 1050°C, excepto para la adición de 10 % (p/p) de cenizas y 1050°C de cocción donde la resistencia es 9,4 N/mm².
- conductividad térmica: disminución de 0,16 W/mK para la composición con 10% (p/p) de cenizas, con relación al producto normal (sin cenizas de alperujo lavadas).

Ejemplo 4

Uso de cenizas de alperujo lavadas y sometidas a una molienda adicional ('micronización'), en composiciones de partida para fabricar productos cerámicos de arcilla cocida.

- 40 A una mezcla arcillosa usualmente destinada a fabricar estos productos, que proviene de una etapa de molienda y tamizado, se añade un 5% (p/p) de cenizas de alperujo lavadas y que se muelen adicionalmente según el ejemplo 2. Se obtienen unos productos finales con las siguientes características esenciales:

- densidad aparente en cocido: a la temperatura de 1025°C, una disminución de 190 kg/m³ y 40 kg/m³, en comparación con un producto sin cenizas y un producto con cenizas sin molienda adicional.
- conductividad térmica: disminución de 0,13 W/mK, con relación al producto normal.

45

ES 2 445 017 B1

REIVINDICACIONES

1. Proceso de tratamiento previo de cenizas de alperujo caracterizado por comprender las siguientes etapas: molienda y tamizado de las cenizas; lavado consistente en mezclado con agua y agitación; filtración y secado de las cenizas las cenizas lavadas a una temperatura de 40 a 110°C, a fin de obtener un producto a base de cenizas de alperujo lavadas.
- 5 2. Proceso de tratamiento previo según la reivindicación 1, caracterizado por comprender además una molienda adicional, tras el secado, para disminuir el tamaño de partícula y obtener un producto más fino.
3. Proceso de tratamiento previo según la reivindicación 1, caracterizado por realizar el lavado de las cenizas según una proporción, en peso, cenizas-agua de 1:3 a 1:10, preferiblemente 1:4.
- 10 4. Proceso de tratamiento previo según las reivindicaciones 1 y 3, caracterizado por obtener un producto seco a base de cenizas de alperujo lavadas que presenta una fracción de un 23% con tamaño de partícula de menos de 0,063 mm.
5. Proceso de tratamiento previo según la reivindicación 2, caracterizado por obtener un producto más fino que presenta una fracción de un 98% con tamaño de partícula de menos de 0,063 mm.
- 15 6. Uso de cenizas de alperujo lavadas obtenidas según un proceso de tratamiento previo definido en las reivindicaciones 1-5 como materia prima en composiciones para fabricar productos cerámicos de arcilla cocida para albañilería.
7. Uso de cenizas de alperujo lavadas según la reivindicación 6, caracterizado porque las cenizas se incorporan entre 0,5 y 10%, p/p, en una composición para fabricar productos cerámicos de arcilla cocida para albañilería.
- 20 8. Composición cerámica a base de arcilla y cenizas de alperujo previamente tratadas según el proceso de la reivindicación 1 para la fabricación de productos cerámicos, caracterizada por comprender entre 0,5 y 10%, p/p, de cenizas.

