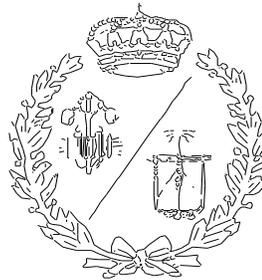


ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS
INDUSTRIALES Y DE TELECOMUNICACIÓN

UNIVERSIDAD DE CANTABRIA



Proyecto Fin de Carrera

**OPTIMIZACIÓN MATEMÁTICA DE LA
INCORPORACIÓN DE RESIDUOS EN LA
ELABORACION DE PIEZAS DE ARCILLA COCIDA**

**MATHEMATICAL OPTIMIZATION OF THE
INCORPORATION OF WASTE MATERIALS IN
THE MANUFACTURE OF CERAMIC BODIES**

Para acceder al Título de

INGENIERO QUÍMICO

Autor: Laura Tregallo Alonso
JULIO 2013

Planteamiento

1. Introducción.....	6
1.1. Objetivos.....	7
1.2. El sector cerámico.....	8
1.3. El proceso de fabricación de piezas de arcilla cocida.....	20
1.4. Reutilización de residuos industriales en los productos cerámicos.....	25
1.4.1. Arenas de fundición. Arenas verdes y arenas de machería.....	26
1.4.2. Sedimentos.....	28
1.5. Optimización de procesos.....	30
1.5.1. Optimización, concepto y aplicabilidad.....	30
1.5.2. Requisitos para la aplicación de la optimización.....	32
1.5.3. Características de los problemas de optimización.....	33
1.5.4. Clasificación de los problemas de optimización matemática.....	37
1.6. Modelos de optimización y modelado.....	41
1.7. Lenguajes de modelado.....	44
1.8. Estructura de GAMS.....	49
1.8.1. Características del sistema.....	49
1.8.2. Modelos soportados en GAMS.....	51
1.8.3. Principales solvers contenidos en GAMS.....	51
1.9. El problema no lineal (NLP).....	53
1.9.1. Concepto y generalidades.....	53
1.9.2 Solvers disponibles en GAMS para la resolución de problemas de programación no lineal.....	55
2. Materiales y métodos.....	58
2.1. Residuos estudiados, características y procedencia.....	59
2.1.1. Arenas verdes.....	59
2.1.2. Arenas de machería.....	60
2.1.3. Sedimentos marinos dragados.....	61
2.2. Propiedades tecnológicas y medioambientales.....	64
2.3. Datos experimentales previos.....	70
2.4. Desarrollo del modelo matemático.....	75
2.4.1. Ajuste matemático de las propiedades.....	75
2.4.2. Ecuaciones de coste.....	81
2.4.3. Límite de propiedades e inicialización de variables... 85	
2.4.3.1. Límite de propiedades.....	85
2.4.3.2. Inicialización de variables.....	91
3. Resultados.....	95
3.1. Optimización matemática de la mezcla arcilla/arena verde tipo 1 (AV1).....	98
3.2. Optimización matemática de la mezcla arcilla/arena verde tipo 2 (AV2).....	100

3.3. Optimización matemática de la mezcla arcilla/arena de machería (AM).....	102
3.4. Optimización matemática de la mezcla arcilla/sedimentos marinos, pieza seguidamente prensada (SP).....	104
3.5. Optimización matemática de la mezcla arcilla/sedimentos marinos, pieza seguidamente extrusionada (SE).....	105
3.6. Otras alternativas de proceso para la optimización de la mezcla arcilla/sedimento marinos dragado. Tratamiento químico de sedimentos y empleo de sedimentos de otros puertos españoles	108
4. Conclusiones.....	119
5. Bibliografía.....	122
6. Anexos.....	128

1. INTRODUCCIÓN

1. INTRODUCCIÓN

1.1. OBJETIVOS

El objetivo principal de este proyecto es determinar el porcentaje óptimo de los residuos cuando son incorporados en la elaboración de piezas de arcilla cocida. La cantidad de residuos a incorporar está limitada por aspectos tecnológicos y medioambientales.

Los residuos estudiados en este trabajo son arenas verdes y arenas de machería procedentes del proceso de fundición de piezas férreas y sedimentos marinos procedentes de operaciones de dragado.

Se consideran dos criterios de rendimiento para la determinación de la cantidad de residuo a incorporar:

- Minimización del coste de la pieza arcilla/residuo.
- Maximización de la cantidad de residuo a incorporar en la pieza.

Los aspectos tecnológicos y medioambientales que limitarán la optimización de la mezcla arcilla-residuo serán establecidos a largo del desarrollo del proyecto de acuerdo a los datos experimentales de partida ⁽⁴⁵⁾ y los casos de estudio que ocuparán este trabajo. Este coste se comparará con el coste de fabricación de una pieza cerámica con contenido de residuo nulo (pieza blanco).

1.2. EL SECTOR CERÁMICO

La cerámica es una de las actividades más antiguas realizadas por el hombre. Fue la primera industria y ha perdurado a lo largo de los siglos constituyendo en España una actividad industrial de primera magnitud. El sector cerámico está constituido por un gran número de empresas que se han asociado en la denominada Asociación española de fabricantes de ladrillos y tejas, Hyspalit⁽¹⁾ es la referencia fundamental en lo que respecta al sector cerámico. El gremio cerámico ha incorporado a sus procesos, recientemente, la más moderna tecnología, aún a pesar del elevado carácter artesanal que siempre la acompaña⁽²⁾.

No obstante, las modernas técnicas de construcción exigen, cada vez más, unas cualidades técnicas más rigurosas a los productos cerámicos. Por tanto, ya no es posible utilizar cualquier tipo de arcilla, sino que es necesario, y cada vez más, un profundo conocimiento, por una parte, de la materia prima empleada, y por otra, de cuáles son los procesos que tienen lugar durante la elaboración de las piezas. En líneas generales, la caracterización mineralógica de las arcillas cerámicas presenta como principales componentes al cuarzo (alrededor del 25%) y a los carbonatos (20%), integrados como calcita y en cantidad muy inferior por dolomita. Además es frecuente la presencia de plagioclasas sódicas (5-12%), illitas (20-30%) y como componentes minoritarios: montmorillonita, caolinita, feldespatos potásicos, hematites e hidróxidos aluminicos. En lo que a composición química se refiere, los porcentajes en sílice superan el 50%, 15% de alúmina, hasta un 20% en carbonatos cálcicos y magnésicos, alrededor del 5% en óxidos de hierro y 2-4% en óxidos alcalinos.

Un material cerámico es el resultado de la acción del calor sobre compuestos inorgánicos no metálicos, mayoritariamente silicatos. Sin embargo, en

la actualidad, el concepto de cerámica ha sido ampliado con el uso de nuevos componentes como materias primas (óxidos, carburos, compuestos orgánicos, etc.). En la nueva ciencia de los materiales, se divide a la cerámica en dos grupos o categorías: cerámica tradicional y nuevos productos cerámicos.

En lo que respecta a la cerámica tradicional, existen diversas clasificaciones diferentes de los productos existentes dentro de la misma. Una de las clasificaciones más simples de los productos cerámicos tradicionales, se realiza tomando como criterio una única propiedad del producto ya acabado, su porosidad en cocido, que se encuentra íntimamente relacionada con la temperatura de cocción e influye de forma notable en las propiedades tecnológicas (propiedades físicas, químicas y mecánicas) y medioambientales.

Existe otro tipo de clasificación de los productos cerámicos tradicionales que hace referencia al empleo y temperatura de cocción de los productos cerámicos obtenidos por sinterización. Dicha clasificación se encuentra recogida en la tabla 1.

Tabla 1. Clasificación de productos cerámicos tradicionales

CLASE	VARIEDAD	REVESTIMIENTO	TEMPERATURA	PRODUCTOS COMUNES
Alfarería	Ladrillos Tejas	NO	900-1000°C	Ladrillo hueco y macizo, tejas Adornos arquitectónicos, estatuas y bajorrelieves
Refractarios	Silicatos	NO	1450°C	Ladrillos y piezas perfiladas para plantas industriales
	Silicoaluminosos		1200-1250°C	
	Aluminosos		1400-1700°C	
	Aislantes		-	
	Magnesíticos		<1700°C	
	Cromomagnesíticos		<1700°C	
	Dolomíticos		<1700°C	
	Cromáticos		1450-1500°C	
	De carbono		1450°C	
De grafito	3000°C			
Abrasivos		NO	1000-1300°C	Muelas y esmeril
Mayólica	Barnizada	SI	920-980°C	Vajillería, utensilios de cocina para uso doméstico y ornamental. Baldosas de pavimento y revestimiento
	Engobada			
	Esmaltada			
Loza	Loza técnica	NO	1200-1250°C	Materiales para la construcción de estufas
	Loza tierna	NO	1250°C	Vajillas porosas, filtros depuradores para uso eléctrico o químico
	Loza fuerte	NO	900-1050°C 1250- 1280°C	Vajillería, utensilios de cocina. Baldosas pavimento
Gres industrial	Gres rojo	NO	950-1100°C	Materiales para pavimento interno y externo
	Clinker	NO	1150-1250°C	Materiales resistentes a los ácidos
	Gres salado	NO	1200-1250°C	Materiales resistentes a los ácidos
Gres fino	Gres de pavimento	SI	1130-1200°C	Pavimento de alta resistencia a la abrasión
	Gres doméstico	SI	1100-1200°C	Vajillas para uso doméstico, botellas, etc.
	Gres de artesanía	SI	1200-1280°C	Vajillas para uso doméstico, etc

En lo que respecta a los nuevos productos cerámicos, de acuerdo a Hispalyt ⁽¹⁾, los productos cerámicos pueden englobarse en siete familias:

- Ladrillos
 - Perforado caravista.
 - Clinker o gres.
 - Esmaltado.

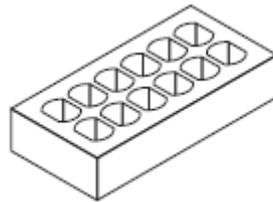


Figura 1. Ladrillo perforado caravista

- Macizo.
 - Aplantillado-prensado.
 - Rústico manual (tejar).
 - Rústico mecánico.

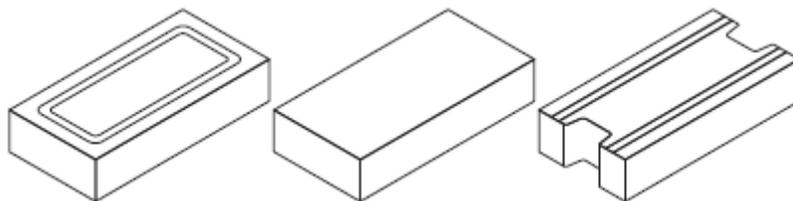


Figura 2. Distintos modelos de ladrillo macizo caravista

- Tabiques.
 - Ladrillo hueco.
 - Ladrillo hueco gran formato.
 - Ladrillo perforado no visto.
 - Ladrillo perforado de alto aislamiento acústico.

- Ladrillo macizo no visto.
- Bloque perforación.
 - Vertical.
 - Vertical aligerado.
 - Horizontal

- Tableros
 - Tablero.
 - Tablero aislante.

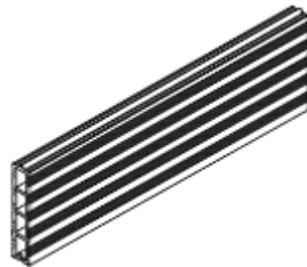


Figura 3. Tablero aislante

- Adoquines.
 - Adoquín.
 - Adoquín clinker o gres.

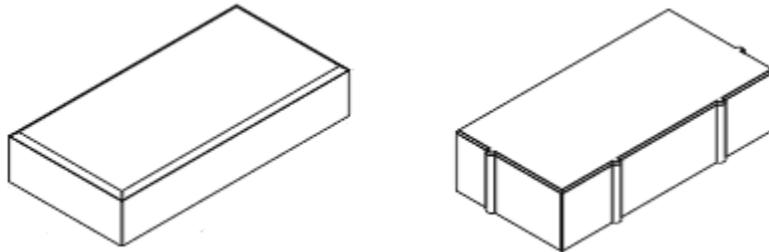


Figura 4. Adoquines cerámicos

- Forjados.
 - Bovedilla.
 - Bovedilla curva.
 - Casetones cerámicos.
 - Placa cerámica pretensada.
- Bloques de termoarcilla.
- Tejas.
 - Ventilada.
 - Curva.

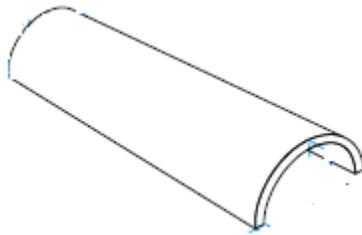


Figura 5. Teja cerámica curva.

- Esmaltada.
 - Mixta.
 - Plana.
-
- Otros.
 - Conductos de extracción.

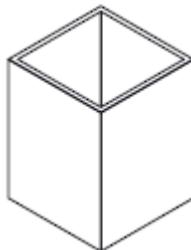


Figura 6. Conducto individual.

- Revestimientos para suelos y fachadas.

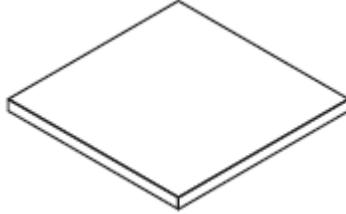


Figura 7. Revestimiento discontinuo para suelos.

- Aislamientos térmicos.
- Láminas impermeables.
- Bandas resilentes.
- Barreras de vapor.

De acuerdo a los datos suministrados por Hispalyt ⁽¹⁾, la producción cerámica se centra fundamentalmente en la producción de tabiques y muros (véase Figura 8).

En el gráfico de sectores, figura 8 se muestra el porcentaje de producción correspondiente a cada una de las familias de productos cerámicos.

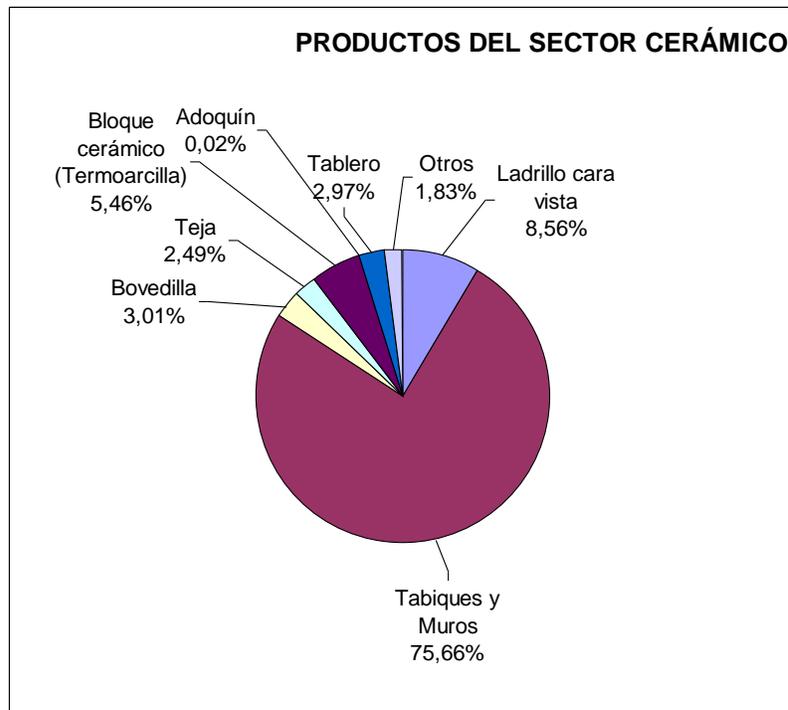


Figura 8. Porcentajes de producción española correspondientes a las principales familias de productos del sector de ladrillos y tejas en los últimos años (fuente: www.Hispalyt.es, 2010)

Dentro de la clasificación nacional de actividades económicas (CNAE) ⁽³⁾ el sector cerámico de ladrillos y tejas, se encuentra contemplado dentro de la siguiente categoría:

26: Fabricación de productos minerales no metálicos.

264: Fabricación de ladrillos, tejas y productos de tierras cocidas para la construcción.

2640: Fabricación de ladrillos, tejas y productos de tierras cocidas para la construcción.

Cabe destacar el hecho de que el sector cerámico de los ladrillos y tejas es un sector con una importante actividad económica, que ha sufrido importantes fluctuaciones en los últimos años (véase Figura 9) ⁽¹⁾.

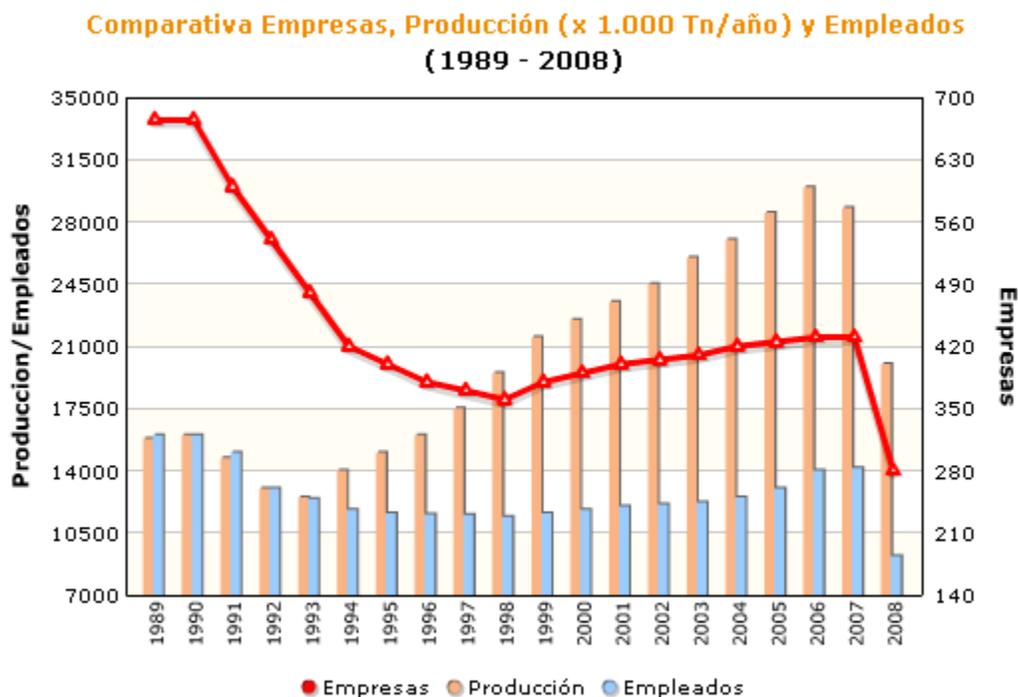


Figura 9. Evolución económica (empresas, producción y trabajadores) del sector de ladrillos y tejas en España durante los últimos años (fuente: www.Hispalyt.es, 2010)

Como puede observarse en el gráfico, el sector cerámico de ladrillos y tejas ha sufrido un gran impulso en los últimos años, de forma que a pesar de haber disminuido tanto del número de trabajadores como el de industrias, la producción global se ha incrementado notablemente.

Es importante señalar el efecto de la crisis económica que nace en el año 2008. Esta recesión económica provoca un agudo descenso tanto de la producción como del número de empresas y trabajadores del sector cerámico.

Cabe también señalar el hecho de que el sector cerámico se encuentra sometido a la “Prevención y Control Integrado de la Contaminación” ⁽⁴⁾, estando ésta orientada hacia la búsqueda de soluciones integradas para prevenir y controlar las consecuencias sobre el medio ambiente.

La directiva IPPC pretende ser una sistema integrado de control de la contaminación y por ello abarca desde emisiones de contaminantes a la atmósfera, al suelo o al agua, hasta otros aspectos medioambientales como los ruidos o vibraciones, rendimientos energéticos, minimización de consumos y contaminación o accidentes medioambientales.

Esto quiere decir que deben considerarse todas y cada una de las implicaciones ambientales de las grandes instalaciones industriales y que la administración fijará las condiciones ambientales que deben cumplir dichas instalaciones a través de la llamada “Autorización Ambiental Integrada”, para alcanzar el alto nivel de protección medioambiental perseguido por la IPPC. Estas condiciones se basan en la utilización de las “Mejores técnicas disponibles”, que equilibran los costes funcionamiento con las ventajas medioambientales y que se encuentran recogidas en los documentos BREF⁽⁶⁾.

El sector cerámico se engloba en la categoría 3.5 de la IPPC para la Prevención y Control Integrado de la Contaminación ⁽⁴⁾.

3. Industrias minerales.

3.5. Instalaciones para la fabricación de productos cerámicos mediante horneado, en particular tejas, ladrillo, refractarios, azulejos, o productos cerámicos ornamentales o de uso doméstico, con una capacidad de producción superior a 75 Toneladas por día, y/o una

capacidad de horneado de más de 4 m³ y de más de 300 Kg/m³ de densidad de carga por horno.

Las plantas que fabrican productos de arcilla cocida generan emisiones al aire y tierra, así como olores desagradables. El tipo y la cantidad dependen de diversos parámetros: materias primas usadas, agentes auxiliares empleados, combustibles usados y métodos de producción. Es por ello que cabe destacar:

- Emisiones al aire. Emisiones gaseosas como flúor, cloro dióxido de azufre, contenidos en las materias primas, y trazas de NO_x, CO y metales pesados.
- Emisiones al agua. El agua residual de este tipo de procesos contiene principalmente componentes minerales (partículas insolubles) y también en menores cantidades materia inorgánica, materia orgánica y algunos metales pesados.
- Residuos generados. Consisten principalmente en diversas clases de lodo, productos rotos, moldes de yeso usados, agentes absorbentes usados, residuos sólidos (polvo, cenizas) y de basuras de empaquetado.

Una vez que se han considerado los contaminantes que se generan en el sector cerámico, hay que seguir una serie de criterios para la selección de las “Mejores técnicas disponibles” ⁽⁵⁾. Dichos criterios consisten en:

- Reducción del consumo de energía, mediante la optimización del rendimiento energético. Para ello, los factores clave a tener en cuenta son la fuente de energía y el método de recuperación de calor.
- Reducción de las emisiones de polvo y materia particulada.
- Reducción de la entrada del precursor para prevenir las emisiones de los agentes contaminantes al aire.

- Reducción del agua residual, mediante medidas de optimización del proceso y con sistemas de tratamiento de aguas residuales.
- Disminución de la generación de residuos, mediante el reciclado de las sustancias generadas y utilizadas en el proceso y de los residuos si procede.

Como ejemplo de `Mejores Técnicas Disponibles´ se pueden citar la retroalimentación de materias primas, reutilización de moldes de yeso procedentes de otras industrias, reutilización de productos defectuosos o reemplazo de moldes metálicos.

Es importante destacar que en el texto de “Mejores técnicas disponibles en la industria cerámica” ⁽⁵⁾ no se hace referencia a la posible utilización de residuos como materias primas alternativas en el proceso de fabricación de productos cerámicos de arcilla cocida.

1.3. PROCESO DE FABRICACIÓN DE PIEZAS DE ARCILLA COCIDA

El proceso de fabricación de productos cerámicos está constituido por diversas etapas, esquematizadas en la siguiente figura;

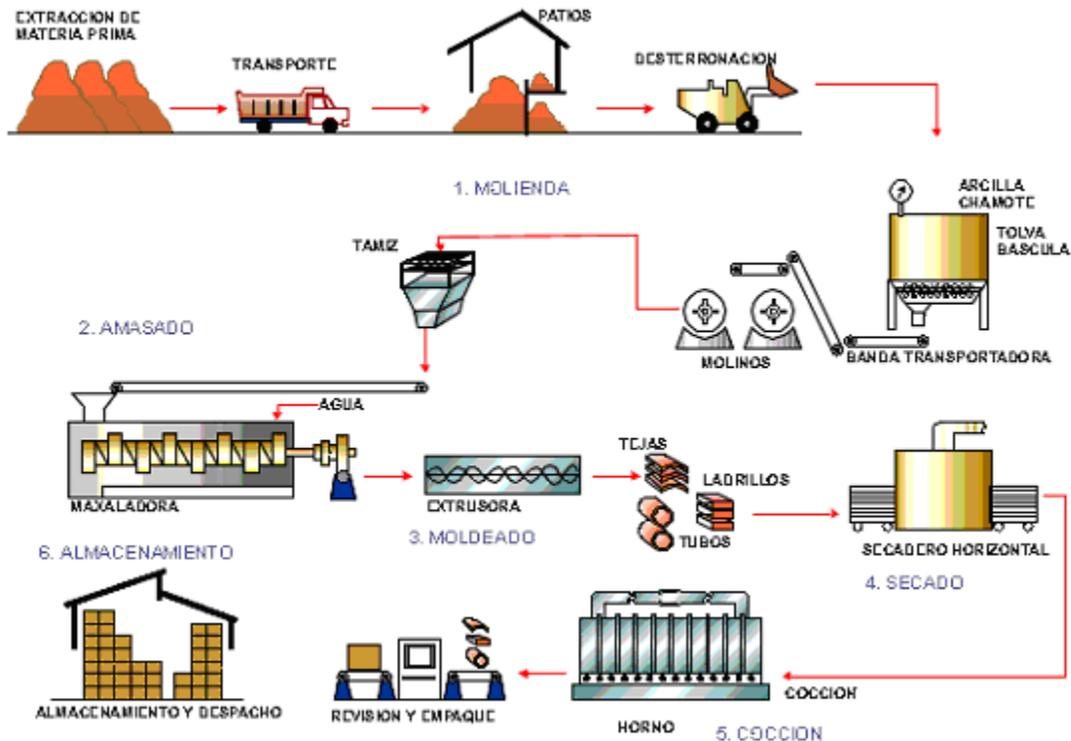


Figura 10. Diagrama de fabricación de ladrillos y derivados de arcilla

Una vez seleccionado el tipo de arcilla el proceso puede resumirse en 7 etapas:

- Maduración.

Antes de incorporar la arcilla al ciclo de producción, hay que someterla a ciertos tratamientos de trituración, homogeneización y reposo en acopio, con la finalidad de obtener una adecuada consistencia y uniformidad de las características físicas y químicas deseadas.

El reposo a la intemperie tiene, en primer lugar, la finalidad de facilitar el desmenuzamiento de los terreros y la disolución de los nódulos para

impedir las aglomeraciones de las partículas arcillosas. La exposición a la acción atmosférica (aire, lluvia, sol, hielo, etc.) favorece, además, la descomposición de la materia orgánica que pueda estar presente y permite la purificación química y biológica del material. De esta manera se obtiene un material completamente inerte y poco dado a posteriores transformaciones mecánicas o químicas.

- Tratamiento mecánico previo

Después de la maduración que se produce en la zona de acopio, sigue la fase de pre-elaboración que consiste en una serie de operaciones que tienen la finalidad de purificar y refinar la materia prima. Los instrumentos utilizados en la pre-elaboración, para un tratamiento puramente mecánico suelen ser:

- ♦ Rompe-terrones: como su propio nombre indica, sirve para reducir las dimensiones de los terrones hasta un diámetro de entre 15 y 30 mm.
- ♦ Eliminador de piedras: está constituido, generalmente, por dos cilindros que giran a diferentes velocidades, capaces de separar la arcilla de las piedras o chinós.
- ♦ Desintegrador: se encarga de triturar los terrones de mayor tamaño, más duros y compactos, por la acción de una serie de cilindros dentados.
- ♦ Laminador refinador: está formado por dos cilindros rotatorios lisos montados en ejes paralelos, con separación, entre sí, de 1 a 2 mm, espacio por el cual se hace pasar la arcilla sometiéndola a un aplastamiento y un planchado que hacen aún más pequeñas las partículas. En esta última fase se consigue la eventual trituración de los últimos nódulos que pudieran estar, todavía, en el interior del material.

- Depósito de materia prima procesada.

A la fase de pre-elaboración, sigue el depósito de material en silos especiales en un lugar techado, donde el material se homogeniza definitivamente tanto en apariencia como en características físico químicas.

- Humidificación.

Antes de llegar a la operación de moldeo, se saca la arcilla de los silos y se lleva a un laminador refinador y, posteriormente a un mezclador humedecedor, donde se agrega agua para obtener la humedad precisa.

- Moldeado.

Existen dos opciones para llevar a cabo el proceso de moldeo: la extrusión y el prensado.

La extrusión consiste en hacer pasar la mezcla de arcilla a través de una boquilla al final de la extrusora. La boquilla es una plancha perforada que tiene la forma del objeto que se quiere producir.

El prensado se lleva a cabo mediante la compactación de las muestras de sedimentos en forma de polvo mediante una prensa uniaxial. El moldeo, normalmente, se hace en caliente utilizando vapor saturado aproximadamente a 130 °C y a presión reducida. Procediendo de esta manera, se obtiene una humedad más uniforme y una masa más compacta, puesto que el vapor tiene un mayor poder de penetración que el agua.

- Secado

El secado es una de las fases más delicadas del proceso de producción. De esta etapa depende, en gran parte, el buen resultado y calidad del material. El secado tiene la finalidad de eliminar el agua agregada en la fase de moldeo para llevar a cabo la cocción.

Esta fase se realiza en secaderos mediante la circulación de corrientes de aire o mediante la circulación del producto en el interior del secadero. Lo más habitual es que la eliminación del agua se lleve a cabo insuflando aire caliente en el secadero. Eso permite evitar golpes termohigrométricos que puedan producir una disminución de la masa de

agua a ritmos diferentes en distintas zonas del material y, por lo tanto, a producir fisuras localizadas.

- Cocción

La cocción constituye la fase más importante y delicada del proceso de fabricación. En esta etapa se confiere a la pieza las propiedades deseadas, al mismo tiempo que pone de manifiesto si las etapas precedentes, preparación, moldeo y secado se han llevado correctamente o no.

Los materiales que son sometidos a cocción pasan durante este proceso por diversos estados, ocurriendo complejas reacciones, regidas por su composición mineralógica, química y granulométrica.

Cuando el mineral arcilloso ha alcanzado temperaturas entre 150 y 200 °C, el agua ligada desaparece totalmente, empezando la descomposición de los hidratos de silicio de hierro, al igual que los silicatos de alúmina. Al alcanzar la arcilla una temperatura entre 450 y 550 °C comienza a perder el agua combinada, la arcilla se descompone y la materia orgánica se quema; entre 700 y 800 °C se forma una pasta (mezcla de sílice, alúmina, óxidos de hierro, calcio y magnesio). Desde los 800 °C hasta 1000 - 1100 °C tiene lugar la cochura propiamente dicha.

Las fases de la cochura del horno son tres: caldeo, cocción y enfriamiento. En la primera se elimina paulatinamente el agua higroscópica, el agua es removida por aire continuamente renovado y aumentando constantemente la temperatura. El caldeo se considera terminado cuando toda la masa alcanza los 1000 °C.

Se realiza en hornos de túnel, que en algunos casos pueden llegar a medir hasta 120 m de longitud. En la cocción se completan las reacciones químicas, los materiales sufren una ligera contracción y adquieren una

estructura característica que da fuerza al material terminado. La temperatura de cocción oscila entre 1000 y 1100 °C.

En el interior del horno, la temperatura varía de forma continua y uniforme. El material secado se coloca en carros especiales, en paquetes estándar y alimentado continuamente por una de las extremidades del túnel (de dónde sale por el extremo opuesto una vez que está cocido).

Es durante la cocción donde se produce la sinterización, de manera que la cocción resulta una de las instancias cruciales del proceso en lo que a la resistencia del ladrillo respecta.

Se le denomina vitrificación al proceso cerámico por el cual los materiales silicoaluminosos se sinterizan formando una capa superficial dura, brillante y generalmente transparente. Los productos vitrificados (tubos), son impermeables, resistentes al rayado, inertes químicamente y en general son productos más agradables al tacto y a la vista. La sinterización es la reacción entre partículas sólidas, para dar un producto menos poroso. Muchos óxidos son formadores de vidrio, los más comunes son el B_2O_3 , SiO_2 y P_2O_5 , que con frecuencia vitrifican por enfriamiento. La estructura cristalina del SiO_4 tiende a estar presente en el líquido, en el cual una polimerización temporal da lugar a grupos irregulares que la hacen muy viscosa. Al estos enfriarse no se reagrupan en la estructura cristalina regular, sino que permanecen como polímeros irregulares que posteriormente formaran la capa vítrea. El óxido bórico tiene alta tendencia a formar el estado vítreo, la incorporación de B_2O_3 a la sílice, viene acompañada de una disminución del punto de fusión y de una estabilización del estado vítreo. La vitrificación se produce al agregar sal y bórax al horno, cuando este ha dado una temperatura de (1050 °C). Este tipo de recubrimiento es aplicable específicamente a los tubos.

Después de la cocción los materiales toman una coloración que es muy variable, dependiendo de: los componentes de la arcilla y tipo de atmósfera, bien sea oxidante o reductora. Generalmente en los materiales estructurales prima los colores rojizos propios de los óxidos férricos.

1.4. REUTILIZACIÓN DE RESIDUOS INDUSTRIALES EN LOS PRODUCTOS CERÁMICOS

La materia prima utilizada en la fabricación de ladrillos cerámicos se extrae fundamentalmente de los depósitos de arcilla situados en las inmediaciones de los respectivos centros de producción.

Sin embargo, la creciente demanda en la calidad de los productos, el deseo de ampliar la gama productiva respecto a las posibilidades tradicionales y el gran número de directivas surgidas en materia de protección medioambiental, han generado en muchos casos la necesidad de incorporar aditivos a la pasta arcillosa en calidad de “materias primas” auxiliares, o como un posible remedio para acrecentar las ya de por sí amplias propiedades del ladrillo cerámico. Todas estas cuestiones, han conllevado en los últimos años la puesta a disposición del sector cerámico de un sinnúmero de nuevos aditivos, no solo materiales naturales, sino también materiales residuales y subproductos procedentes de otras industrias.

Por otro lado, la gestión sostenible de los residuos está fundamentada en la jerarquía Reducir, Reutilizar y Recuperar, en orden descendente de prioridad. La utilización de residuos industriales, urbanos y agrícolas en la fabricación de ladrillos consigue todos estos objetivos de forma simultánea, puesto que no solamente se resuelve el problema de deposición de los residuos por parte de las empresas generadoras de los mismos sino que también se reducen los consumos de materias primas y energía, con el consiguiente ahorro de recursos. De este modo se lleva a cabo la aplicación de la simbiosis industrial, uno de los conceptos en los que se basa la Ecología Industrial, cuyo objetivo es la generación de un

nivel cero de residuos a través del uso de los residuos de una empresa como materia prima de otra ⁽⁷⁾. Además, se ha observado que la incorporación de residuos en la fabricación de ladrillos puede tener efectos positivos en las propiedades mecánicas, físicas o químicas del producto. En muchas ocasiones los residuos actúan como desengrasantes, sustituyendo de esta manera a la arena empleada generalmente con tal fin. Los residuos también pueden tomar el papel de fundentes favoreciendo así el proceso de sinterización.

De este modo, en las últimas décadas diversos tipos de materiales de desecho han sido valorizados como materias primas alternativas en la industria de la fabricación de ladrillos. Algunos de los residuos investigados son: sedimentos ^{(8,9) (10,11) (12,13)}, polvo de piedra caliza y serrín ⁽¹⁴⁾, residuo de piedra natural ⁽¹⁵⁾, material residual de molienda de granito ^(16,17,18), lodos y cenizas de depuradora ^{(19,20),(21,22,23)}, cenizas volantes ^{(24,25) (26,27,28)}, ⁽³¹⁾, residuos de boro ^(29,30,31), residuo de pasta de papel ⁽³²⁾, residuos petrolíferos, cristal reciclado de pantalla de televisión y ordenador ⁽³³⁾, aguas residuales de molienda de aceituna, fangos galvánicos, lodos de curtiduría, escorias de acería y arenas de fundición combinadas con lodos galvánicos ^{(34,35)(36,37)}.

En este proyecto se estudiará la incorporación de residuos procedentes de fundición férrea (arenas verdes y arenas de machería) y sedimentos marinos dragados, planteando la optimización de la mezcla arcilla-residuo en distintos escenarios bajo criterios tecnológicos, medioambientales, con el mínimo coste económico.

1.4.1. ARENAS DE FUNDICIÓN. ARENAS VERDES Y ARENAS DE MACHERÍA

La fundición es un sector de fuerte arraigo en España y que tiene un importante peso en la estructura industrial española tanto en términos de empleo como en la generación de valor añadido.

La mayor parte de las empresas del sector realizan el proceso de fundición con moldes y machos (elementos internos del molde) de arena que tras su utilización son desechados. Esta técnica se denomina de moldes perdidos y genera gran cantidad de residuos de arena, aproximadamente el 95% de todos los residuos generados en las fundiciones, siendo su destino más habitual la deposición en vertederos, previa solidificación/estabilización con aglomerantes como el hidróxido cálcico.

Habitualmente los fundiciones generan entre 0,2 y 0,3 Kg de arena/Kg de fundición siendo muy poco el porcentaje de arena usada que se valoriza.

Dependiendo del origen las arenas de fundición pueden clasificarse en dos grandes grupos. Por un lado las arenas verdes, las cuales resultan de la ruptura de los moldes. Por otra parte se encuentran las arenas de machería, que proceden de los machos. Las arenas verdes están compuestas principalmente por sílice, bentonita y carbón. Por su parte, la composición de las arenas de machería está constituida por sílice, compuestos orgánicos aglutinantes y catalizadores.

Debido a su composición las arenas verdes pueden ser reutilizadas en la propia fundición, en tanto que las arenas de machería, por sus elevados contenidos en compuestos orgánicos y catalizadores deben ser depuestos tras un único uso.

Ambos residuos han sido clasificados como materiales peligrosos de acuerdo con el Catálogo Europeo de Residuos (código100907) ⁽³⁸⁾ debido a que estos pueden contener metales pesados así como compuestos orgánicos contaminantes.

Estas arenas de fundición se han identificado como el principal problema que se encuentra en las fundiciones. Los elevados costes de deposición en

vertederos, así como el creciente interés en la sostenibilidad hace necesaria la evaluación de otras opciones de gestión.

En cuanto a las vías de valorización de las arenas de fundición cabe destacar:

- Valorización en la fabricación de cemento.
- Valorización como material en contacto con el suelo y mezclas asfálticas.
- Valorización en la fabricación de productos de construcción.
- Valorización en otros sectores.
 - Fundición secundaria de cobre.
 - Recuperación pirometalúrgica de polvos de acería y fundición con alto nivel de zinc.
 - Valorización metalúrgica de arena procedente del granallado.
 - Incorporación como materia prima en la elaboración de piezas de arcilla cocida

1.4.2. SEDIMENTOS

Los sedimentos marinos están constituidos fundamentalmente por material insoluble depositado en el suelo marino tras su transporte desde las áreas terrestres, materia orgánica en diferentes estados de descomposición y restos de organismos marinos acumulados en el fondo.

Los sedimentos son un sumidero de contaminantes, pudiendo ser la fuente de esta contaminación los océanos y la biota. Es por ello que los sedimentos pueden ser empleados como indicadores del grado de contaminación de una determinada zona.

De acuerdo al Catálogo Europeo de Residuo ⁽³⁸⁾, los sedimentos marinos contaminados son considerados como un material residual. Cuando los sedimentos presentan altos niveles de contaminación su vertido al mar no es admisible y por tanto requieren alguna vía para su gestión.

Dentro de las posibles vías de gestión para sedimentos contaminados, se pueden distinguir:

- No actuar: recuperación natural.
- Recubrimientos in-situ.
- Tratamientos in-situ.
- Tratamientos ex-situ.
- Usos beneficiosos. En cuanto a los posibles usos beneficiosos de los sedimentos contaminados cabría destacar los usos a nivel ingenieril, en agricultura y fabricación de productos o en la mejora del medioambiente.
- Deposito confinado.

La selección de la vía de gestión se lleva a cabo en función de la carga contaminante y su capacidad para asimilarse al medio.

En base a estudios previos el material dragado presenta atributos para ser utilizados en la fabricación de productos de arcilla cocida ^{(8,9) (10,11) (12,13)}.

Estos estudios demuestran la viabilidad de la introducción de los sedimentos en matrices cerámicas, no sólo desde el punto de vista tecnológico sino también medioambiental. El tratamiento térmico ha demostrado su eficacia en la reducción del riesgo medioambiental de los sedimentos siendo inmovilizados los contaminantes presentes en los sedimentos en el proceso cerámico.

Es asimismo importante destacar la heterogeneidad de los sedimentos, lo que conlleva a la caracterización exhaustiva de los sedimentos previa incorporación en el producto cerámico.

1.5. OPTIMIZACIÓN DE PROCESOS

1.5.1. OPTIMIZACIÓN, CONCEPTO Y APLICABILIDAD

La optimización se puede definir como la búsqueda de la mejor solución posible entre muchas alternativas potenciales de un problema dado, en términos de algún criterio de rendimiento. La optimización consiste en el uso de unos métodos específicos para determinar la solución eficiente de un problema o diseño de proceso. Es un concepto inherente a toda la investigación operativa, sin embargo determinadas técnicas propias de la investigación operativa se recogen bajo el nombre de optimización o programación matemática. Además de las técnicas de optimización, la investigación operativa incluye también otras como la teoría de la decisión, de juegos, de grafos o de colas.

La técnica de la optimización es una de las principales herramientas cuantitativas utilizadas en la toma de decisiones en el ámbito industrial. La optimización está presente en el campo de la ciencia, la ingeniería y los negocios. Una amplia variedad de problemas relativos al diseño, construcción, operación y análisis de plantas químicas, así como otros procesos industriales, pueden ser resueltos a través de la optimización.

El proceso de optimización cae en la base de la ingeniería química ya que la función clásica de un ingeniero es diseñar nuevos, mejores y más eficientes sistemas al menor coste o diseñar procedimientos para mejorar las operaciones ya existentes. Además su utilización ha aumentado mucho en los últimos veinte años, debido a los cambios que ha sido necesario llevar a cabo en la industria de

procesos, provocados por el incremento del coste energético, las regulaciones medioambientales y la globalización de la economía.

Un problema típico de ingeniería se plantearía como un proceso representado por unas cuantas ecuaciones o bien, simplemente por un conjunto de datos experimentales. Se dispondría además de un criterio de diseño o función objetivo, el cual habría que satisfacer, que en la mayoría de los casos será el mínimo coste. El modelo o proceso junto con el criterio de diseño constituirían el problema de optimización.

En gran número de ocasiones, los problemas relacionados con el diseño de procesos u operaciones en planta en el campo de la ingeniería química presentan muchas soluciones posibles. La optimización se encarga de, entre todas, seleccionar la mejor solución a través del uso de eficientes métodos cuantitativos. El poder de los métodos de optimización para determinar el mejor caso sin probar todos los casos posibles viene a través del uso de niveles modestos de matemáticas y al coste de utilizar cálculos numéricos iterativos usando procedimientos lógicos o algoritmos.

Las herramientas informáticas son imprescindibles para conseguir soluciones factibles. Aparte de la disponibilidad de herramientas informáticas, para lograr obtener una información útil, se requiere un análisis crítico del proceso o diseño, habilidad para establecer el objetivo a satisfacer y el conocimiento y aplicabilidad de la experiencia ingenieril.

La aplicación de métodos de optimización en ingeniería presenta una serie de ventajas frente a la toma de decisiones intuitivamente. La optimización es extremadamente útil para identificar sistemáticamente el objetivo, condiciones y grados de libertad de un proceso o planta, y constituye de esta manera la vía más rápida y fiable para la toma de decisiones.

1.5.2. REQUISITOS PARA LA APLICACIÓN DE LA OPTIMIZACIÓN

A continuación citan las cuestiones que deben considerarse a la hora de aplicar la teoría de optimización a un problema de ingeniería:

- Definir los límites del sistema.
- Elegir un criterio cuantitativo para medir el alcance del sistema, es decir, un índice que permita identificar el mejor diseño, entre ellos destacan:
 - ◆ Factor económico: Capital total, costo anual, retorno sobre la inversión, relación costo-beneficio, etc.
 - ◆ Factor tecnológico: Tiempo de producción mínimo, velocidad de producción máxima, utilización de energía mínima.
- Seleccionar las variables del sistema que servirán para caracterizar y/o identificar a las alternativas candidatas.
 - ◆ Variables independientes del sistema.
 - ◆ Parámetros del sistema.
- Definir un modelo matemático que exprese la forma en que las variables están relacionadas.

Por su parte, los aspectos a considerar en el modelado son:

- Ecuaciones de balances de materia y de energía.
- Relaciones de diseño.
- Ecuaciones que describen el fenómeno físico.
- Inecuaciones que definen los rangos de operación permitidos, especifican los requerimientos de alcance máxima o mínima y/o fijan los límites en las disponibilidades de los recursos.

1.5.3. CARACTERÍSTICAS DE LOS PROBLEMAS DE OPTIMIZACIÓN

La formulación de un problema de optimización está basada en expresiones matemáticas, las cuales no necesariamente deben de ser muy complejas. Una amplia variedad de problemas de optimización presentan una estructura muy similar, lo cual ha permitido el reciente progreso de las técnicas de optimización.

Por tanto, se puede decir que todo problema de optimización, independientemente de la complejidad que presente, está compuesto de tres categorías esenciales, que son:

- Al menos una función objetivo a optimizar (ecuación de beneficio, coste, etc.).
- Ecuaciones, procedentes de regresiones lineales que describen el comportamiento tecnológico y medioambiental.
- Inecuaciones, para expresar los límites de propiedades.

A continuación se muestra la notación matemática general de un problema de optimización:

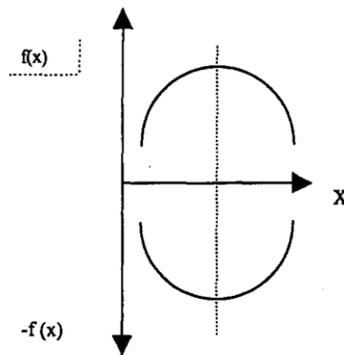
Minimizar:	$f(x)$
Sujeto a:	$h(x)= 0$ $g(x)\geq 0$
con $x \in R^n$	

Donde:

- $f(x)$ representa la función objetivo.
- $h(x)$ es un vector de ecuaciones de dimensión m_1 .
- $g(x)$ es un vector de inecuaciones de dimensión m_2 .

- $h(x)$ y $g(x)$ constituyen las restricciones del problema
- x es un vector de n variables (x_1, x_2, \dots, x_n) .

Los problemas de optimización en general se plantean en términos de minimización, porque si el objetivo es maximizar $f(x)$, esto es análogo a minimizar $(-f(x))$. Como se observa en la figura el máximo de $f(x)$ coincide con el mínimo de $-f(x)$.



A la hora de resolver un problema de optimización, dado que el número de ecuaciones no tiene por qué coincidir con el número de variables a determinar, sino que en general el número de ecuaciones es menor que el número de variables, el conjunto de ecuaciones $h(x)$ y el de inecuaciones $g(x)$, define lo que se conoce como región de factibilidad. La solución del problema de optimización debe encontrarse dentro de la llamada región de factibilidad.

La región de factibilidad es el conjunto de valores de las variables independientes que satisfacen simultáneamente las restricciones de igualdad y de desigualdad.

Una y sólo una de las soluciones factibles será la solución óptima, la que proporcionará el mínimo valor de la función objetivo.

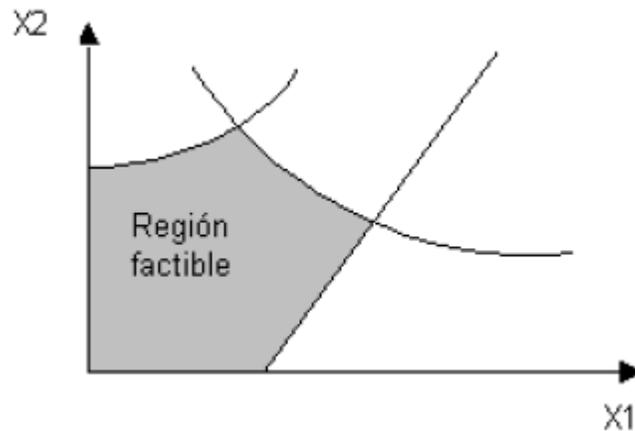


Figura 11. Región factible de un problema de optimización que involucra a 2 variables

Se puede decir que los problemas de optimización se componen generalmente de estos tres ingredientes:

- Función objetivo.

La función objetivo es la medida cuantitativa del funcionamiento del sistema que se desea optimizar (maximizar o minimizar). Como ejemplo de funciones objetivo se pueden mencionar: la minimización de los costes variables de operación de un proceso, la maximización de los beneficios netos de venta de ciertos productos, la minimización del material utilizado en la fabricación de un producto, etc.

- Variables.

Representan las decisiones que se pueden tomar para afectar el valor de la función objetivo. Desde el punto de vista funcional se pueden clasificar en variables independientes o principales o de control y variables

dependientes o auxiliares o de estado, aunque matemáticamente son todas iguales.

- Restricciones.

Representan el conjunto de relaciones (expresadas mediante ecuaciones e inecuaciones) que ciertas variables están obligadas a satisfacer. Cabe destacar que los problemas de optimización también se pueden clasificar según la presencia o ausencia de restricciones. Se distinguen entonces, problemas restringidos y problemas no restringidos.

Por tanto, se podría decir resolver un problema de optimización consiste en encontrar el valor que deben tomar las variables para hacer óptima la función objetivo satisfaciendo el conjunto de restricciones. No obstante, existen algunos tipos de problemas que alteran ligeramente este esquema:

- Sistemas de ecuaciones lineales-no lineales.

No existe una función objetivo como tal. Únicamente interesa encontrar una solución factible a un problema con un conjunto de restricciones.

- Optimización sin restricciones.

Se trata de encontrar el conjunto de valores de las variables que determinan el mínimo/máximo de una función.

- Optimización multiobjetivo.

En este caso en existe más de una función objetivo. El problema que se plantea es cómo tratar funciones objetivo a la vez, teniendo en cuenta que el óptimo para un objetivo no lo es para otro, son objetivos en conflicto entre sí.

Los métodos de optimización los podemos clasificar en:

- Métodos clásicos

Estos métodos son los que habitualmente se explican en los libros de optimización. Dentro de este grupo se encuentra la optimización lineal, lineal entera mixta, no lineal, estocástica, dinámica, etc.

- Métodos metaheurísticos.

En este segundo grupo se incluyen los algoritmos evolutivos, el método simulated annealing o las búsquedas heurísticas.

De forma muy general y aproximada se puede decir que los métodos clásicos buscan y garantizan un óptimo local mientras que los métodos metaheurísticos tienen mecanismos específicos para alcanzar un óptimo global aunque no garantizan su alcance.

1.5.4. CLASIFICACIÓN DE LOS PROBLEMAS DE OPTIMIZACIÓN MATEMÁTICA.

Los problemas de optimización matemática se pueden clasificar de acuerdo al tamaño de dichos problemas o bien en cuanto a la naturaleza de los elementos que participan en él.

Según el tamaño de los problemas se distinguen tres categorías:

- Problemas de pequeña escala.
 - ◆ Menos de 5 variables incógnitas.
 - ◆ Menos de 5 restricciones.
 - ◆ Enfoque de resolución: Solución numérica computacional basada en conceptos de la teoría de optimización multiplicadores de Lagrange, teoremas de Kuhn-Tucker, etc.
- Problemas de escala intermedia.

- ◆ Número de variables incógnitas: 5 a 100.
- ◆ Número de restricciones: 5 a 100.
- ◆ Enfoque de resolución: Técnicas de búsqueda computacional a través del espacio de soluciones factibles y para cada punto mejorado.
- ◆ PNL (programación no lineal): 100 a 200 variables.
- ◆ PL (programación lineal): 400 restricciones y 1000 variables.
- Problemas de gran escala.
 - ◆ Del orden de 1000 variables y restricciones.
 - ◆ Enfoque de resolución: Técnicas de resolución que utilizan estructuras especiales del problema de programación en gran escala.

Como se ha señalado, los problemas se distinguen también por el carácter de las funciones que intervienen (lineales o no lineales) y de las variables (reales/continuas o enteras/discretas). La forma de resolver los problemas de programación matemática depende de la estructura de estos problemas.

A continuación se muestran las principales características de cada uno de estos problemas:

- Problemas lineales (LP):

El término LP define un tipo particular de problema de optimización en el cual tanto las restricciones como la función objetivo son funciones lineales de las variables de diseño.

Los algoritmos de resolución de problemas LP están basados en el método Simplex y en el método del Punto interior. Como principales características de los problemas lineales se deben destacar las siguientes:

- ✓ En un problema lineal es indispensable escribir las restricciones, $g(x)$ y $h(x)$, puesto que sino establecemos restricciones no alcanzamos el mínimo ya que $df/dx = \text{cte}$.
 - ✓ Los problemas LP presentan poca dependencia de los valores iniciales que se asignen a las variables.
 - ✓ En un problema LP, siempre y cuando el modelo este bien formulado, se encontrara el óptimo.
 - ✓ En un problema lineal, la solución óptima siempre se encuentra en la frontera de la región de factibilidad, nunca en su interior.
- Problemas no lineales (NLP):

El término NLP define un tipo particular de problema de optimización en el cual la función objetivo o alguna/todas de las restricciones no son lineales, siendo todas las funciones continuas.

Los *solvers* para problemas no lineales se basan en el método del gradiente reducido, en los métodos de penalización y barrera, en el método de búsqueda directa y en la programación cuadrática sucesiva.

A continuación se muestran los aspectos más importantes de los problemas NLP:

- ✓ No es indispensable escribir las restricciones para alcanzar la solución óptima, df/dx no constante, si bien es cierto que el hecho de escribirlas favorece que dicha solución se obtenga.
- ✓ Los nlp's son problemas fuertemente dependientes del valor inicial de las variables, por lo que será esencial inicializar las variables de la forma más adecuada.
- ✓ En los problemas nlp no siempre se encuentra el óptimo, hay dificultad para alcanzar el óptimo global. Los métodos de resolución de los problemas no

lineales garantizan que se encontrará el óptimo si se trata de un problema convexo, es decir, si tanto la función objetivo como las restricciones son convexas, ya que en este tipo de problemas un mínimo local es siempre un mínimo global. Mientras, si se está manejando un problema no convexo, muy frecuentes en ingeniería química, no se puede garantizar que el óptimo que se alcance sea el óptimo global, puesto que son problemas en los que aparecen numerosos mínimos locales.

- ✓ El óptimo puede estar en la región de factibilidad o en su interior.
- Problemas de mezcla entera, MIP: éstos son problemas de optimización en los que junto las variables continuas aparecen variables discretas. Dentro de los problemas MIP se pueden encontrar dos tipos de situaciones:
 - ✓ Si $f(x)$, $h(x,y)$ y $g(x,y)$ son lineales se tratará de un problema lineal de mezcla entera (**MILP**). Los solvers destacados para solucionar los problemas MILP son el método Branch and Bound (ramificación y acotamiento), el método de los planos de corte, métodos 'especiales' para problemas de estructura particular y métodos basados en consideraciones lógicas.
 - ✓ Si $f(x)$, $h(x,y)$ y $g(x,y)$ son no lineales será un problema no lineal de mezcla entera (**MINLP**). Los solvers destacados para solucionar los problemas MINLP son métodos directos (Simulated annealing, algoritmos genéticos), la descomposición de Benders generalizada, el método de la aproximación exterior, el método del plano de corte generalizado y los métodos basados en consideraciones lógicas.

Este tipo de programación es de gran aplicación ingeniería química tanto en la etapa de diseño, como en operación y en planificación.

1.6. MODELOS DE OPTIMIZACIÓN Y MODELADO

Un modelo es una representación matemática simplificada de una realidad compleja. Un modelo es, en definitiva, una herramienta de ayuda a la toma de decisiones. En la siguiente figura se muestra la forma típica de un modelo.

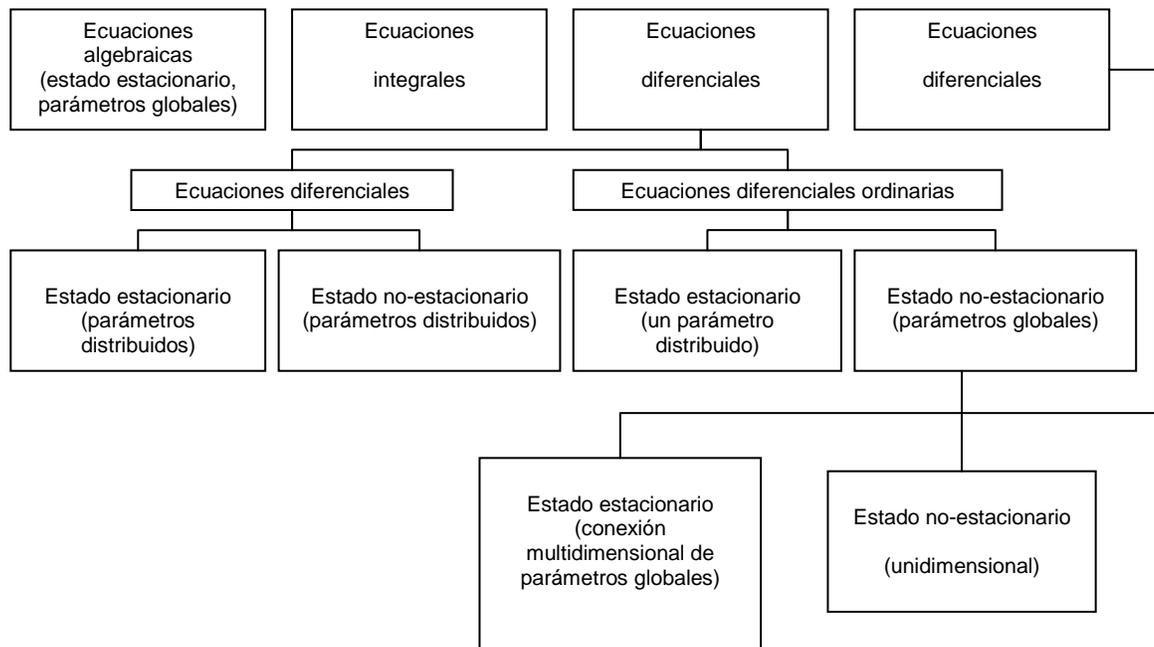


Figura 12. Forma típica de un modelo.

En el presente proyecto se tratará exclusivamente de modelos de optimización, es decir aquellos donde existe un conjunto de variables de decisión que deben maximizar/minimizar una función objetivo sometidas a un conjunto de restricciones.

El modelado consiste en el desarrollo de un modelo. Las etapas que componen el ciclo de vida de un modelo son las siguientes:

- Identificación del problema. Consiste en la recolección y análisis de la información relevante para el problema y en el establecimiento y documentación de los supuestos que en etapas posteriores deberán ser

validados. Esta etapa es fundamental para que las soluciones obtenidas sean útiles. Los datos suelen ser vitales para conseguir un realismo o aplicabilidad en las soluciones. A menudo representan el cuello de botella del proceso de modelado.

- Especificación matemática y formulación. En esta etapa se analiza el tamaño del problema, la estructura de la matriz de restricciones, su tipo (LP, MIP, NLP). Es una etapa en la que se debe prestar especial atención a la precisión en la formulación y a la escritura de las ecuaciones que describen el problema. Hay que tener en cuenta, además, que existen diversas alternativas de modelado (especialmente en programación entera) que afectan de manera fundamental en la resolución del mismo, existiendo un desarrollo cada vez mayor en la reformulación de los problemas. La caracterización de un problema LP según su tamaño resulta difícil y ha sufrido un gran cambio desde los recientes desarrollos de algoritmos simples mejorados. En lo referente a MIP o NLP ni siquiera se pueden dar criterios generales de tamaño ya que la dificultad de resolución no tiene por qué estar ligada al tamaño del problema, siendo incluso preferible reformular un problema aunque aumenten las dimensiones, para lograr una resolución más eficiente.
- Resolución. Se trata de implantar un algoritmo de obtención de la solución numérica (muy próxima a la matemática) óptima o cuasióptima. El algoritmo puede ser de propósito general (método simplex) o específico. Puede haber diferentes métodos de solución de un problema o diferentes implantaciones de un mismo método. El tiempo de resolución de un problema también puede depender drásticamente de cómo esté formulado.
- Verificación, validación y refinamiento. Esta etapa conlleva la eliminación de los errores en la codificación y la validación de las simplificaciones realizadas a través de los resultados obtenidos, incluso contrastando éstos con situaciones reales ya transcurridas.
- Interpretación y análisis de los resultados. Esta etapa consiste en proponer soluciones. Permite conocer en detalle el comportamiento del modelo al

hacer un análisis de sensibilidad en los parámetros de entrada, estudiar diferentes escenarios plausibles de los parámetros, detectar soluciones alternativas cuasióptimas pero suficientemente atractivas y comprobar la robustez de la solución óptima.

- Implantación, documentación y mantenimiento: difusión y aplicación.

En la figura 13 se muestran las principales labores a realizar en el desarrollo de un modelo.

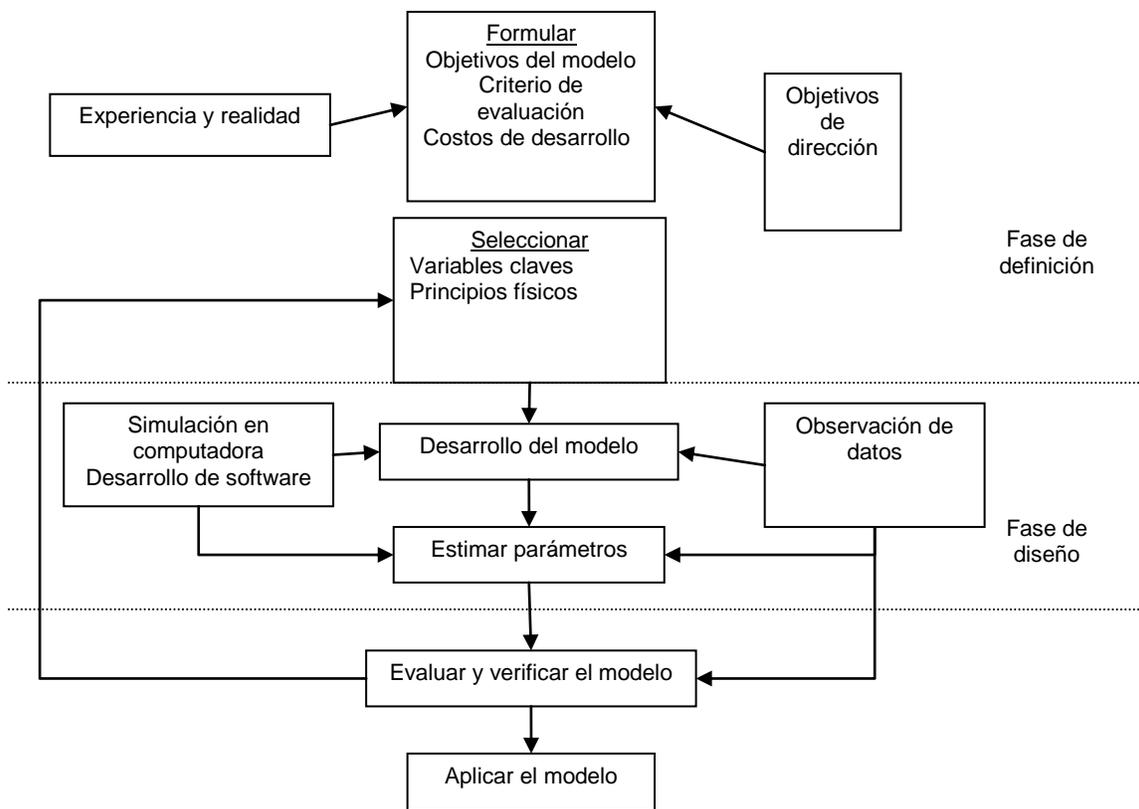


Figura 13. Principales actividades en el desarrollo de un modelo previo a su aplicación

1.7. LENGUAJES DE MODELADO

El método o algoritmo de optimización que se debe aplicarse a cada problema depende de:

- ◆ El carácter de la función objetivo.
- ◆ La naturaleza de las condiciones.
- ◆ El número de variables dependientes e independientes.

A continuación se muestran las 6 etapas genéricas a considerar en el análisis y resolución de los problemas de optimización:

- 1) Análisis del proceso: definir las variables y características específicas de interés. Realizar una lista de todas las variables que participan en el problema.
- 2) Establecer el criterio de optimización y construir la función objetivo expresándola en términos de las variables de proceso, conjuntamente con los coeficientes.
- 3) Desarrollo matemático del modelo, el cual relacionara variables de entrada-salida de proceso. Incluirá ecuaciones tanto de igualdad como de desigualdad. Estas expresiones matemáticas representaran propiedades físicas (balances de materia, balances de energía...), relaciones empíricas, conceptos ingenieriles y restricciones externas. Por otro lado, se deberán identificar las variables dependientes e independientes para determinar el número de grados de libertad que presenta el modelo.
- 4) Si la formulación del problema de optimización resulta demasiado extenso, se optará por llevar a cabo una división del modelo en partes manejables, o bien por simplificar la función objetivo y el modelo.
- 5) Aplicar una técnica de optimización adecuada a la formulación matemática del problema.

- 6) Chequear los resultados y estudiar la sensibilidad de estos frente a cambios en los coeficientes e hipótesis o suposiciones. Con esto se pretenderá constatar que el óptimo obtenido es el óptimo global.

Las principales alternativas actuales para el desarrollo de modelos de optimización suelen ser:

Lenguajes de programación de propósito general: C, C++, Java, Visual Basic, FORTRAN 90, que emplean una biblioteca de optimización.

Se usan cuando el tiempo de solución es crítico, el modelo es ejecutado con mucha frecuencia, se necesitan interfaces a medida para la entrada de datos o salida de datos, el modelo tiene que ser integrado en otra aplicación o se necesitan algoritmos de optimización específicos.

Sin embargo requieren un tiempo de desarrollo muy elevado y presentan gran dificultad y consumo de recursos para el mantenimiento del código.

Lenguajes o entornos de cálculo numérico o simbólico: hojas de cálculo, lenguajes para cálculo numérico intensivo (MATLAB) o para cálculo simbólico (Maple o Mathematica). Los lenguajes de cálculo numérico o simbólico no son específicos de problemas de optimización pero facilitan la manipulación numérica simbólica de matrices y vectores disponiendo de funciones de optimización. No obstante, son difícilmente utilizables cuando se plantean problemas de optimización de tamaño medio o superior.

Lenguajes algebraicos o de modelado: Son las alternativas más complejas y potentes por su capacidad de indexación de las variables y ecuaciones, permite modificar sin dificultad las dimensiones del modelo. Desde el punto de vista de modelado permiten la detección de errores de consistencia en la definición y

verificación del modelo, en tanto que desde el punto de vista del usuario simplifican drásticamente su mantenimiento.

Entre sus características y ventajas se destacan las siguientes:

- Proporcionan una formulación sencilla de modelos grandes y complejos.
- Facilitan sobremanera el ensayo de prototipos.
- Mejoran sustancialmente la productividad de los modeladores al permitir dedicar más tiempo al diseño, ejecución del modelo y análisis de los resultados y menos a la codificación del mismo.
- Estructuran los buenos hábitos de modelado al exigir una representación concisa y exacta de los parámetros/variables y sus relaciones.
- Recogen simultáneamente la estructura del modelo y su documentación.
- Separan de manera natural los datos de la estructura del modelo y ésta de los algoritmos de solución.
- La formulación del problema es independiente del tamaño. Permiten el uso de la estructura del modelo para diferentes casos.
- Los optimizadores pueden ser intercambiados sin dificultad, se pueden probar nuevos optimizadores, nuevos métodos o nuevas versiones. Por ejemplo, en el lenguaje GAMS se encuentran entre otros disponibles los optimizadores CPLEX, OSL, XA y XPRESS para problemas LP y MIP, MINOS y CONOPT para problemas NLP, DICOPT para problemas MINLP y MILES.
- Permiten la realización de cambios en el modelo de manera sencilla y segura, es decir, se puede afrontar un refinamiento continuo en la formulación del problema.
- Resulta muy fácil de implantar la formulación de cualquier tipo de problema de programación lineal, no lineal, flujos en redes o mixta complementaria.

- Permiten la implantación de algoritmos avanzados, que incluyan varias llamadas al optimizador o procedimientos específicos para el problema, como pueden ser los métodos de descomposición.
- Permiten la portabilidad de los modelos entre plataformas y sistemas operativos.

Como principales desventajas se pueden mencionar las siguientes:

- No son adecuados para la resolución de problemas de pequeño tamaño por parte de usuarios esporádicos por la barrera de entrada que supone el aprendizaje de un nuevo lenguaje.
- No pueden utilizarse para la resolución directa de problemas gigantescos (por ejemplo, a partir de un millón de restricciones y/o variables) cuya formulación completa incluso no se puede realizar.
- En la ejecución se incluye un tiempo de creación del modelo y de interfaz con el optimizador que ralentiza la obtención de la solución, por lo tanto no es recomendable cuando el tiempo de ejecución es un factor crítico.

Las tendencias o características más actuales en el desarrollo de lenguajes algebraicos se orientan hacia:

- Interfaces de entrada y salida de datos más estrechamente relacionados con bases de datos u hojas de cálculo.
- El desarrollo de interfaces gráficas que faciliten al usuario la formulación visual y el entendimiento de problemas de optimización.
- Interfaz con lenguajes de propósito general para la incorporación de funciones externas definidas por el usuario dentro de la optimización.
- En avance en las capacidades de resolución directa de problemas estocásticos (con adición de características específicas en el propio lenguaje y uso de algoritmos de descomposición en el optimizador) o problemas no lineales complejos.

- La posibilidad de ocultar el código fuente produciendo versiones ejecutables para usuarios finales.
- La selección automática del método y optimizador.

En lo que respecta a los lenguajes de modelos europeos GAMS es el lenguaje más ampliamente difundido comercialmente, con su propia lista de discusión de usuarios (gams-l@listserv.gmd.de) mientras que AMPL se está potenciando mucho en las universidades estadounidenses.

Cabe destacar que dentro de las herramientas comerciales de optimización utilizadas en la industria de proceso se pueden distinguir dos amplios grupos:

- Simuladores de procesos:
 - ASPEN PLUS.
 - ASPEN HYSYS.
 - Gproms.
 - SuperPRO-Designer.
- Paquetes de modelado y simulación y optimización:
 - GAMS.
 - Matlab-Simulink.
 - Rutinas FORTRAN y C++.

En este proyecto se usará el recurso de modelado GAMS ⁽³⁹⁾. Debido a sus características, resulta una herramienta de optimización muy versátil y potente.

1.8. ESTRUCTURA DE GAMS

1.8.1. CARACTERÍSTICAS DEL SISTEMA

El nombre de GAMS ⁽³⁹⁾ deriva de las iniciales General Algebraic Modeling System, que como su propio nombre indica es un lenguaje de modelización más que un programa para resolver problemas de optimización. Es un software comercial desarrollado por GAMS DEVELOPMENT CORPORATION.

El lenguaje GAMS posee diferentes versiones (estudiante, profesional, workstation, mainframe, etc.) que se diferencian básicamente en las posibilidades de resolución de problemas de diferente tamaño. Así por ejemplo en la versión básica de estudiante existen una serie de limitaciones en cuanto al tamaño del problema admite un tamaño máximo de mil elementos distintos de cero en los problemas lineales y no lineales, y de veinte variables enteras. Aunque, cabe decir, que estas limitaciones no son importantes para el modelo que se desarrollará en este proyecto.

Una de las grandes ventajas de GAMS es la facilidad de migrar a versiones superiores. Otra de las ventajas es la capacidad de resolver diferentes versiones de un mismo modelo, tanto como problema no lineal, lineal y entero, y el poder usar diferentes solvers. De entre ellos podemos citar los siguientes:

Problemas	Solvers
NLP	CONOPT, MINOS, etc.
LP	OSL, CPLEX, MINOS, BDMLP, XA, etc.
MIP	OSL, ZOOM, CPLEX, XA, etc.
MINLP	DICOPT.

La elección del solver se lleva a cabo solamente definiendo una línea dentro del fichero de datos, con lo cual no es necesario tener un conocimiento exhaustivo de cada uno de los diferentes solvers.

Es un sistema de modelado diseñado específicamente para optimización que proporciona una interface o base (módulo de modelización) con diferentes solvers (algoritmos de resolución de problemas). Se emplea en el modelado de problemas de optimización lineal, no lineal y de mezcla entera.

Los modelos son introducidos por el usuario a GAMS a través de un fichero de entrada (fichero gms) compuesto por ecuaciones algebraicas usando un lenguaje de alto nivel.

GAMS compila el modelo y la interface automáticamente con los solvers.

El modelo compilado así como la solución encontrada por el solver son devueltos en un fichero de salida (modelo.lst).



Figura 14. Flujo de información en GAMS

Este sistema es especialmente útil para el tratamiento de problemas complejos que comprenden un gran número de ecuaciones y variables.

Como aspectos más importantes del lenguaje GAMS se podrían destacar los siguientes:

- GAMS permite el usuario concentrarse en el modelado. Al eliminar la necesidad de reflexionar sobre los problemas puramente técnicos, tales como las tareas de almacenamiento, la vinculación de subrutinas y la entada-salida y control de datos.
- GAMS aumenta el tiempo disponible para conceptuar y ejecutar el modelo, así como para analizar los resultados.
- GAMS es un modelo que exige la especificación concisa y exacta de las entidades y las relaciones.
- El lenguaje GAMS es formalmente similar a los lenguajes de programación de uso común; por tanto, resulta familiar para cualquiera con experiencia en programación.
- GAMS es una herramienta flexible y potente, el cual facilita el análisis de sensibilidad. El usuario puede programar fácilmente un modelo para resolver los diferentes valores de un elemento y luego generar un informe de salida de las características para cada caso. Además permite al usuario introducir un texto explicativo, como parte de la definición de cualquier símbolo o ecuación.

1.8.2. MODELOS SOPORTADOS EN GAMS

Entre otros;

- LP (LINEAR PROGRAMMING): Solución exacta de un problema lineal.
- NLP (NON LINEAR PROGRAMMING): Optimización local sobre curvas suaves no lineales.
- MIP (MIXED INTEGER PROGRAMMING): Solución exacta de un problema lineal entero.
- MINLP (MIXED INTEGER NO LINER PROGRAMMING).

1.8.3. PRINCIPALES SOLVERS CONTENIDOS EN GAMS.

Entre otros;

- Solvers para problemas tipo LP: BDMLP, ZOOM, MINOS5, CONOPT, CONOPT2, CPLEX, OSL, XA
- Solvers para problemas tipo NLP:
 - ✓ KNITRO: Basado en tres tipos de algoritmos de punto interior (directo, CG y active set) lo cual permite afrontar casi cualquier tipo de problema no lineal.
 - ✓ CONPT: Especialmente ideado para problemas de gran dimensión y con restricciones que introducen una gran no linealidad. Basado en el algoritmo del gradiente reducido. Indicado cuando existe dificultad para hallar soluciones factibles.
 - ✓ MINOS: Minimiza las funciones sujetas a restricciones no lineales. Tiene su principal aplicación en problemas con pocos grados de libertad y con pocas restricciones no lineales.
- Solvers para problemas tipo MILP: ZOOM, CPLEX, OSL, XA.
- Solvers para problemas tipo MINLP:
 - ✓ DICOPT: Se basa en la división del problema general en varios subprogramas de tipo NLP y MILP. Aunque el algoritmo tiene en cuenta la existencia de no convexidades, no es posible asegurar siempre que se alcance el óptimo global.
 - ✓ BARON: Basado en el algoritmo branch and bound (BB). Permite obtener óptimos globales bajo ciertas condiciones formales del problema.
 - ✓ SBB: Combina algoritmos de tipo BB con solvers que resuelvan tipo NLP. Divide el problema global en varios subproblemas MINLP. Garantiza que se alcanza el mínimo global de la función objetivo solo si los subproblemas MINLP son convexos.

A continuación de muestra una tabla que refleja los solvers disponibles para la resolución de cada tipo de problema en GAMS.

Tabla 2. Solvers contenidos en GAMS

Solver/Model type availability - 23.3 November 1, 2009												
	LP	MIP	NLP	MCP	MPEC	CNS	DNLP	MINLP	QCP	MIQCP	Stoch.	Global
ALPHAECP								✓		✓		
BARON 9.0	✓	✓	✓				✓	✓	✓	✓		✓
BDMLP	✓	✓										
COIN	✓	✓										
CONOPT 3	✓		✓			✓	✓		✓			
CPLEX 12.1	✓	✓							✓	✓		
DECIS	✓										✓	
DICOPT								✓		✓		
GUROBI 2.0	✓	✓										
KNITRO 6.0	✓		✓				✓	✓	✓	✓		
LINDOGLOBAL 6.0	✓	✓	✓				✓	✓	✓	✓		✓
LGO	✓		✓				✓		✓			✓
MILES				✓								
MINOS	✓		✓				✓		✓			
MOSEK 6	✓	✓	✓				✓		✓	✓		
MPSGE												
MSNLP			✓				✓		✓			✓
NLPEC				✓	✓							
OQNLP			✓				✓	✓	✓	✓		✓
OSL V3	✓	✓										
OSLSE	✓										✓	
PATH				✓		✓						
SBB								✓		✓		
SNOPT	✓		✓				✓		✓			
XA	✓	✓										
XPRESS 20.00	✓	✓							✓			

1.9. EL PROBLEMA NO LINEAL (NLP)

1.9.1. CONCEPTO Y GENERALIDADES

La Programación no lineal (PNL) es el proceso de resolución de un sistema de igualdades y desigualdades sujetas a un conjunto de restricciones sobre un conjunto de variables reales desconocidas, con una función objetivo a maximizar, cuando alguna de las restricciones o la función objetivo no son lineales.

Los problemas de programación no lineal son en general más difíciles de resolver que los problemas de programación lineal, ya menudo la solución hallada es sólo un óptimo local. Los métodos de solución para los modelos de

programación no lineal variar, lo que puede dar lugar a resolver diferentes, obteniendo óptimos locales diferentes para el mismo problema.

El problema de programación no lineal puede enunciarse de una forma muy simple:

MAX $f(x)$ maximizar una función objetivo

o

MIN $f(x)$ minimizar una función objetivo

Donde

$f: \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$

$x \in \mathbb{R}$

Si la función objetivo f es lineal el problema es de programación lineal y puede resolverse utilizando alguno de los bien conocidos algoritmos de programación lineal.

Si la función objetivo es cóncava (problema de maximización), o convexa (problema de minimización) y el conjunto de restricciones es convexo, entonces se puede utilizar el método general de Optimización convexa.

Existe una variedad de métodos para resolver problemas no convexos. Uno de ellos consiste en utilizar formulaciones especiales de problemas de programación lineal. Otro método implica el uso de técnicas de Ramificación y poda, cuando el problema se divide en subdivisiones a resolver mediante aproximaciones que forman un límite inferior del coste total en cada subdivisión. Mediante subdivisiones sucesivas, se obtendrá una solución cuyo coste es igual o inferior que el mejor límite inferior obtenido por alguna de las soluciones

aproximadas. Esta solución es óptima, aunque posiblemente no sea única. El algoritmo puede ser parado antes, con la garantía de que la mejor solución será mejor que la solución encontrada en un porcentaje acotado. Ello se utiliza en concreto en problemas importantes y especialmente difíciles y cuando el problema cuenta con costes inciertos o valores donde la incertidumbre puede ser estimada en un grado de fiabilidad apropiada.

Las condiciones de Karush-Kuhn-Tucker (también conocidas como las condiciones KKT o Kuhn-Tucker) son condiciones necesarias y suficientes para que la solución de una programación no lineal sea óptima. Es una generalización del método de los Multiplicadores de Lagrange.

El método de diseño de algoritmos Ramificación y poda (también llamado Ramificación y Acotación) es una variante del Backtracking mejorado sustancialmente. El término (del inglés, Branch and Bound) se aplica mayoritariamente para resolver cuestiones o problemas de optimización.

La técnica de Ramificación y poda se suele interpretar como un árbol de soluciones, donde cada rama nos lleva a una posible solución posterior a la actual. La característica de esta técnica con respecto a otras anteriores (y a la que debe su nombre) es que el algoritmo se encarga de detectar en qué ramificación las soluciones dadas ya no están siendo óptimas, para «podar» esa rama del árbol y no continuar malgastando recursos y procesos en casos que se alejan de la solución óptima.

1.9.2. SOLVERS DISPONIBLES EN GAMS PARA LA RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS DE PROGRAMACIÓN NO LINEAL.

Son los siguientes;

CONPT: Es un multisolver eficaz para problemas no lineales a gran escala. Supone una alternativa a MINOS y a otros solvers no lineales de GAMS. CONPT

y otros solvers de GAMS se complementan entre sí. Si un programa de solución falla a menudo uno de los otros será capaz de resolver el modelo. Si ninguno de los solvers puede resolver el problema NLP esto será una buena indicación de que el modelo es muy complicado o que está mal escalado. En este será necesaria la intervención manual de un modelador con experiencia.

El sistema GAMS contiene varias versiones de CONOPT: CONOPT1, CONOPT2, CONOPT3, siendo esta último la más actual. Todas estas versiones están siendo distribuidas bajo licencia común. Aunque la versión más actual es generalmente la más rápida, todavía hay algunos casos en que domina el uso de versiones anteriores. Los usuarios pueden seleccionar la versión específica de CONOPT añadiendo el número de versión con el nombre del solver.

OPCION NLP= CONOPT1.

MINOS: Su aplicación es adecuada en modelos con funciones objetivo no lineal y escasas restricciones lineales, aunque también se puede usar en el caso de gran número de restricciones lineales.

Las funciones no lineales deben ser suaves pero no necesariamente convexo. MINOS es el solver más antiguo de GAMS y sigue siendo el más utilizado.

Los modelos con restricciones no lineales se resuelven con un método que soluciona de forma iterativa subproblemas con limitaciones lineales. Este esquema iterativo implica que solo la solución óptima final es factible, en contraste con el método empleado por CONOPT.

MINOS y CONOPT son muy complementarios entre sí puesto que emplean algoritmos muy diferentes.

SNOPT: Este solver es especialmente eficaz para los problemas NLP's con funciones complicadas y difíciles de evaluar. La función no debe ser necesariamente convexa. Su empleo resulta óptimo para la resolución de problemas con funciones objetivo lineales y un gran número de restricciones lineales. Es un sistema de propósito general para problemas de optimización en los que existe la influencia de muchas variables y restricciones. SNOPT encuentra soluciones que son localmente óptimas, las cuales son a menudo óptimos globales.

CONOPT y SNOPT son generalmente más eficaces que MINOS, pero puede ser que MINOS sea más eficaz si el objetivo y sus gradientes son sencillos de evaluar.

KNITRO: Este paquete encuentra soluciones locales de continuo en problemas de optimización no lineales con o sin restricciones.

A pesar de que KNITRO ha sido diseñado para resolver problemas no lineales a gran escala es eficiente para resolver los siguientes tipos de problemas de optimización sin dificultades:

- ✓ Sin restricciones.
- ✓ De envoltura limitada.
- ✓ De igualdad limitada.
- ✓ Sistemas de ecuaciones no lineales.
- ✓ Problemas de mínimos cuadrados.
- ✓ Problemas LP.
- ✓ Problemas de programación cuadrática.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. RESIDUOS ESTUDIADOS, CARACTERÍSTICAS Y PROCEDENCIA

Como se ha citado anteriormente en este proyecto se estudiará la optimización de la incorporación de dos clases de residuos en la elaboración de piezas de arcilla cocida. Tales residuos son las arenas procedentes del sector de la fundición y los sedimentos marinos dragados.

Realmente en el proceso de elaboración de la pieza cerámica lo que se llevará a cabo será una sustitución de parte del contenido de arcilla por residuo. El origen y la naturaleza del residuo condicionarán la facilidad para ser incorporado en la mezcla arcillosa, así como las propiedades del elemento moldeado resultante. Además, el proceso de mezcla deberá cumplir una función objetivo (minimizar costes de fabricación con respecto a fabricación de piezas cerámicas sin contenido de residuo) y estará sujeto a restricciones de tipo tecnológico y medioambiental.

2.1.1. ARENAS VERDES

Las arenas verdes o arenas de moldeo son resultado de la rotura de los moldes de fundición.



Figura 15. Piezas moldeadas de arcilla y arena

Es este trabajo se ha estudiado la optimización de la incorporación en ladrillos de arcilla cocida de dos tipos de arenas verdes de fundición férrea procedentes de Cantabria (tipo 1 en adelante, AV1) y del País Vasco (en adelante tipo 2, AV2).

Las piezas de arcilla y arenas verdes tipo 1 y tipo 2 se obtendrán mediante extrusión a 1050°C y 850°C, respectivamente. En la tabla 3 se presenta la caracterización en óxidos de las AV1.

2.1.2. ARENAS DE MACHERÍA

Las arenas de machería estudiadas provienen de un proceso de fundición férrea semejante al correspondiente a las arenas verdes tipo1. Tales arenas de machería proceden de los machos de fundición de una empresa ubicada en Cantabria (en adelante, AM). En la tabla 3 se muestra la información del contenido en óxidos de las AV1, AM y la arcilla con la cual se ha llevado a cabo del moldeo de las piezas. Estos valores han sido obtenidos mediante fluorescencia de rayos X en estudios de investigación previos.

Tabla 3. Composición en óxidos en arenas verdes tipo 1 (AV1), arenas de machería (AM) y arcilla

Composition (%)	Clay	Green sand	Core sand
SiO ₂	63.6	85.4	79.9
Al ₂ O ₃	17.2	3.64	3.79
Fe ₂ O ₃	6.06	1.45	5.86
MnO	0.07	0.03	0.05
MgO	0.97	0.66	2.01
CaO	0.57	0.49	0.07
Na ₂ O	0.63	0.48	0.07
K ₂ O	3.08	0.38	0.33
TiO ₂	0.85	0.16	0.16
P ₂ O ₅	0.12	0.06	0.01
LOI (%)	6.03	6.87	2.23

Tal y como se observa en la tabla 3, el contenido en sílice es similar en los tres materiales. Esta información es de gran importancia ya que, como se ha comentado anteriormente, lo que se pretende es sustituir parte de la arcilla de la mezcla por residuo y un contenido en sílice similar favorecerá esta tarea.

De acuerdo a los valores de la tabla 3, a rasgos generales, se podría decir que son las arenas verdes tipo 1 las que más se aproximan en cuanto al contenido en óxidos a la arcilla.

En relación a las especies químicas lixiviadas la gran mayoría de los contaminantes estudiados se encuentran por debajo del límite de detección, ver Tabla 4. Cabe destacar que el contenido en cromo es similar en los tres casos, estando fuera de los límites legales de vertedero inerte (0.05 mg/l). Estos valores fueron a través de ensayos de lixiviación de acuerdo a la legislación vigente (norma UNE-EN 12457-2) ⁽⁴⁰⁾.

Tabla 4. Contenido de especies químicas lixiviadas (L/S=10) en arenas verdes tipo 1 (AV1), arenas de machería (AM) y arcilla

RESIDUO	L/S = 10 (mg/l)								
	Pb	Se	As	Sb	Cr	Zn	Cd	Mo	Cu
ARCILLA	0.205	< LD	< LD	< LD	0.717	< LD	< LD	< LD	< LD
AV1	0.33	< LD	< LD	< LD	0.7535	< LD	< LD	< LD	< LD
AM	< LD	< LD	< LD	< LD	0.6845	< LD	< LD	< LD	< LD

*LD: límite de detección

2.1.3. SEDIMENTOS MARINOS DRAGADOS

Las muestras de sedimento marino dragado (en adelante, SED) pertenecen a la Ría de San Martín de La Arena. La Ría de San Martín de la arena se sitúa en la zona central de la costa cantábrica, en la desembocadura de los ríos Saja y Besaya. El puerto más próximo a esta zona es el Puerto de Requejada.



Figura 16. Localización de la zona de muestreo de Cuchía en la Ría de San Martín (Cantabria)

En la tabla 5 se muestra el contenido en óxidos presente en los sedimentos marinos y en la arcilla. Dichos datos se obtuvieron mediante fluorescencia de rayos X en estudios previos a este proyecto.

Tabla 5. Composición en óxidos en sedimentos y arcilla

COMPONENTE	PORCENTAJE	
	ARCILLA	SEDIMENTO
SiO ₂	63.58	53.54
Al ₂ O ₃	17.16	8.43
Fe ₂ O ₃	6.06	4.50
MnO	0.07	0.03
MgO	0.97	2.36
CaO	0.57	7.48
Na ₂ O	0.63	1.51
K ₂ O	3.08	1.85
TiO ₂	0.85	0.55
P ₂ O ₅	0.12	0.17
LOI	6.03	19.35

Tal y como se observa en la tabla 5, el contenido en sílice de los sedimentos y la arcilla es similar, lo cual favorecerá el proceso de mezcla de ambas sustancias. Por otro lado, tanto el contenido en óxidos de magnesio, así como la pérdida de peso por ignición son tres veces menor en la arcilla.

En la tabla 6 se muestran los resultados del ensayo de lixiviación (obtenidos conforme a la norma UNE-EN 12457-2 en estudios de investigación anteriores a este proyecto) ⁽⁴⁵⁾ de la arcilla y los sedimentos.

Tabla 6. Contenido de especies químicas lixiviadas (L/S=10) en sedimentos y arcilla

COMPONENTE	ARCILLA	SEDIMENTO	LÍMITES DE ADMISION EN VERTEDERO INERTE L/S=10 (l/kg)
As	< 0,042	< 0,032	0,05
Ba	< 0,012	0,058	2
Cd	< 0,013	0,023	0,004
Cr	< 0,717	< 0,041	0,05
Cu	< 0,3	0,068	2
Hg	< 0,003	< 0,003	0,001
Mo	< 0,450	< 0,450	0,05
Ni	< 0,072	< 0,072	0,04
Pb	< 0,205	< 0,16	0,05
Sb	< 0,009	< 0,009	0,006
Se	< 0,0004	< 0,0004	0,01
Zn	< 0,017	1,466	0,4
Cl ⁻	2,671	824	80
F ⁻	0,381	0,638	10
SO ₄ ⁼	74	990	100

Como se puede observar en la tabla 6, en rasgos generales los sedimentos presentan mayores concentraciones de especies lixiviadas, excepto en el caso del arsénico en cuyo caso el contenido en arcilla y sedimentos es prácticamente el mismo. El contenido de zinc, cloruros y sulfatos en los sedimentos se encuentra fuera de los límites legales de vertedero inerte, siendo la concentración en el caso del cloro y de los sulfatos nueve veces superior al límite.

La mezcla de arcilla y sedimentos marinos se ha moldeado mediante dos técnicas a distintas temperaturas: prensado a 1125°C (SP, en adelante) y extrusión a 1050°C (SE, en adelante).



Figura 17. Piezas sedimento/arcilla prensadas y extruidas

2.2. PROPIEDADES TECNOLÓGICAS Y MEDIOAMBIENTALES

A continuación se definirá brevemente las propiedades tecnológicas estudiadas en este trabajo y el método empleado para su determinación en el laboratorio. Las propiedades tecnológicas son la densidad, la pérdida de peso por ignición, la contracción lineal, la absorción de agua y la resistencia a flexión. En adelante, DENS, LOI, CONTR, AA y RESIS, respectivamente. La propiedad medioambiental es el ensayo de lixiviación, con relación liquido/sólido (L/S) en base seca de 2 l/kg y 10 l/kg.

PROPIEDADES TECNOLÓGICAS

▪ Densidad (DENS.)

La densidad se define como,

$$\rho = \frac{\text{masa}}{\text{volumen}}$$

El valor de densidad de la pieza cerámica empleada en el proceso de optimización se determinó después de la etapa de cocción.

Este ensayo se ha realizado de acuerdo a los dictámenes de la norma UNE-EN 772-13 (UNE 2003) ⁽⁴¹⁾.

▪ Pérdida de peso por ignición (LOI)

La LOI, también llamado “Loss On Ignition”, se define como la pérdida de masa sufrida por la pieza cerámica a consecuencia del proceso de cocción en el horno.

El valor de la LOI se calcula en base a la siguiente expresión:

$$\% LOI = \left(\frac{M_o - M_f}{M_o} \right) \cdot 100$$

Donde M_o es la masa de la pieza obtenida por moldeo y M_f es la masa de dicha pieza una vez superada la etapa de cocción. Este ensayo se realiza de acuerdo a UNE-EN 12879 ⁽⁴²⁾.

▪ Contracción lineal (CONTR.)

Para conocer el grado de contracción lineal experimentado por la pieza cerámica se procede de la siguiente manera:

La pieza cerámica es introducida en la estufa durante 24 h a $105^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$. Posteriormente se marca con el calibre una longitud de 10 cm, L_i , y se introduce en la mufla con una determinada rampa de temperatura. Una vez se obtiene la

pieza cocido, se mide la longitud marcada previamente, L_f . La contracción lineal a cocción se define como la disminución de la longitud que experimenta el elemento durante esta etapa dividida entre la longitud inicial.

$$\% \text{Contracción} = \left(\frac{L_1 - L_2}{L_1} \right) \cdot 100$$

- **Absorción de agua (AA)**

La absorción de agua es un factor muy importante en cuanto a su relación con la vida útil de los ladrillos. Cuanta menos cantidad de agua absorba la pieza, mayor durabilidad presentará y más resistente será frente a los daños medioambientales.

La estructura interna del ladrillo debe ser lo suficientemente compacta como para evitar la intrusión de agua.

Para la determinación de la absorción de agua ensaya diez piezas de cerámica. Se necesita conocer la masa seca (m_d) de las piezas y la masa húmeda (m_w) de las mismas.

Para definir el valor de la masa seca (m_d) las piezas deberán secarse en un horno a 100°C hasta masa constante. Se considera que se ha obtenido la masa constante cuando la diferencia entre dos pesadas consecutivas es inferior al 0,1%. A continuación se procede a la inmersión de las piezas en agua a temperatura ambiente durante 24 horas. Seguidamente se secarán las piezas con un paño y se procederá a su pesada, determinando así su masa húmeda (m_w). El valor de la absorción de aguas de los elementos cerámicos se calculará en base a la siguiente expresión:

$$AA = \frac{m_w - m_d}{m_d} \times 100\%$$

Este ensayo se ha realizado de acuerdo a los dictámenes de la norma UNE-EN-771-1:2003 (UNE, 2003) ⁽⁴³⁾.

- **Resistencia a flexión**

La resistencia nominal a la flexión se determina según la norma UNE-EN 843-1(UNE, 1996) ⁽⁴⁴⁾. La resistencia nominal a flexión es la tensión nominal en el momento de la rotura del material en condiciones de carga elástica a flexión.

El ensayo a flexión se lleva a cabo a temperatura ambiente en probetas de sección rectangular de geometría específica. Puede realizarse a tres puntos, cuando se aplica la fuerza en la parte central de la probeta, y a cuatro puntos, cuando se aplica en dos posiciones simétricamente dispuestas respecto al punto medio de la distancia que separa los soportes. Para la caracterización del material se debe ensayar, como mínimo, diez probetas.

La resistencia nominal a flexión se calcula de acuerdo a las siguientes fórmulas:

Para la flexión a tres puntos:

$$\sigma_f = \frac{3F_m \cdot l}{2bh^2}$$

Para la flexión a cuatro puntos:

$$\sigma_f = \frac{3F_m \cdot d}{bh^2}$$

Donde,

σ_f es la tensión de rotura expresada en Nmm^{-2} (equivalente a MNm^{-2});

F_m es la fuerza máxima en el momento de la rotura, expresada en N;

b es la anchura de la probeta, expresada en mm, como media de tres determinaciones;

h es el espesor de la probeta, expresada en mm, como media de tres determinaciones;

l es la distancia entre los centros de los rodillos de soporte exteriores (flexión a tres puntos), expresada en mm;

d es el valor medio de la distancia entre los centros de los rodillos de carga y los rodillos de soporte (flexión a cuatro puntos), expresada en mm.

PROPIEDAD MEDIOAMBIENTAL

▪ ENSAYO DE LIXIVIACIÓN

Este ensayo se realiza de acuerdo a la norma UNE-EN 12457 (UNE, 2003)⁽⁴⁰⁾. Se define como el ensayo durante el cual un material se pone en contacto en un lixiviante y se extrae alguno de los constituyentes del material. Se aplica a residuos que tienen un tamaño de partícula inferior a 4 mm, con o sin reducción de tamaño.

El lixiviante es el líquido empleado para llevar a cabo la lixiviación. Para los propósitos de esta norma el lixiviante empleado es el agua. Se considera la liberación de constituyentes solubles, al poner en contacto con agua, como el principal mecanismo de liberación que puede originar un riesgo potencial para el medio ambiente durante la reutilización o eliminación de los residuos.

El procedimiento se basa en diferentes relaciones líquido/sólido (L/S). La relación (L/S) es la relación entre la cantidad total de líquido (L, en litros) que en un ensayo de lixiviación está en contacto con el residuo, y la masa seca de la muestra (S, en Kg de materia seca).

A continuación se muestran las ecuaciones necesarias para determinar la concentración de las especies lixiviadas ensayadas.

El contenido en material seco (DR) se calcula como se indica a continuación,

$$DR = 100 \cdot MD / MW$$

La tasa de contenido de humedad (MC, en %), se calcula como,

$$MC = 100 \cdot (MW - MD) / MD$$

L, el volumen de lixiviante que establece la relación (L/S) deseada durante la extracción, se calcula en base a la siguiente expresión,

$$L = (RELACION(L/S) - MC/100) \cdot MD$$

Donde,

MD, masa de la porción de ensayo después del secado (kg)

MW, masa de la porción de ensayo antes de secar (kg)

La cantidad de constituyente lixiviado del material (A, en mg/l), basándose en la materia seca del material original, se calcula como se indica a continuación,

$$A = C \cdot \left[\frac{L}{MD} \right] \cdot \left[\frac{100}{100 - MC} \right]$$

Donde,

L, es el volumen de lixiviante (l)

MD, masa de la porción de ensayo después del secado (kg)

MC, tasa de contenido de humedad (%)

En este trabajo se han analizado los siguientes componentes: K, Ca, V, Na, As, F⁻, Cl⁻, SO₄⁼, Cr, Ba, Zn.

2.3. DATOS EXPERIMENTALES PREVIOS

En este apartado se muestran los resultados experimentales de partida para llevar a cabo la optimización de las mezclas arcilla/residuo. Estos resultados pertenecen a un trabajo desarrollo dentro del presente grupo de trabajo ⁽⁴⁵⁾.

Los datos experimentales se corresponden con valores tecnológicos y medioambientales de piezas cerámicas con distintos contenidos de residuos (arenas de fundición y sedimentos marinos), a distintas temperaturas y mediante diferentes técnicas de moldeo (prensado y extrusión). A continuación se exponen los distintos casos de estudio y sus correspondientes resultados experimentales.

- **Cuerpos cerámicos arcilla/arena verde tipo 1 (AV1).**

Tabla 7. Resultados experimentales correspondientes a las propiedades tecnológicas de un ladrillo de arcilla cocida con distintos contenido de arena verde tipo 1 (AV1) (T cocción= 1050°C, piezas extrusionadas)

% AV1	DENS (g/cm ³)	LOI (%)	AA (%)	CONTR (%)	RESIS (Mpa)
0	2088,8	4,92	5,53	6,98	16,5
10	2060,1	5	4,82	6,27	15,5
20	2005,9	5,06	5,8	5,84	14,4
30	1939,1	5,2	6,22	5,36	11,4
40	1898,7	5,37	7,98	4,87	7,9
50	1837,9	5,4	9,62	4,67	5,2

*DENS (DENSIDAD DESPUÉS DE COCCIÓN DE LA PIEZA), LOI (PÉRDIDA DE PESO POR INGNICIÓN), AA (ABSORCIÓN DE AGUA), CONTR (CONTRACCIÓN LINEAL), RESIS (RESISTENCIA A FLEXIÓN).

Tabla 8. Resultados experimentales correspondientes a la concentración de contaminantes lixiviados (L/S=10) de un ladrillo de arcilla cocida con distintos contenido de arena verde tipo 1 (AV1) (T cocción= 1050°C, piezas extrusionadas)

% AV1	K (mg/l)	Ca (mg/l)	V (mg/l)	Na (mg/l)	As (mg/l)	F ⁻ (mg/l)	Cl ⁻ (mg/l)	SO ₄ ⁻ (mg/l)	Cr (mg/l)
0	0,45	53,3	0,58	0,93	0,06	0,77	1,65	122,5	0,71
10	0,55	50,22	0,13	1,04	0,07	0,96	1,62	102,92	0,65
20	0,53	38,04	0,13	1,05	0,11	0,72	1,55	74,43	0,65
30	0,58	27,78	0,05	4,64	0,11	0,51	1,85	49,9	0,65
40	0,43	39,14	0,09	1,3	0,12	0,67	1,59	70,42	0,81
50	0,31	25,66	0,43	0,73	0,14	0,19	1,56	48,95	0,78

- **Cuerpos cerámicos arcilla/arena verde tipo 2 (AV2).**

Tabla 9. Resultados experimentales correspondientes a las propiedades tecnológicas de un ladrillo de arcilla cocida con distintos contenido de arena verde 2 (T cocción= 850°C, piezas extrusionadas)

% AV2	DENS (g/cm ³)	LOI (%)	AA (%)	CONTR (%)	RESIS (Mpa)
0	1378	18,96	26,55	3,16	7,17
10	1425	17,85	25,38	3,04	7,74
20	1450	15,57	23,96	2,88	3,82
25	1476	15,39	22,49	3,24	3,64
30	1503	14,31	20,82	2,2	4,07
35	1549	13,7	19,68	2,12	3,58

*DENS (DENSIDAD DESPUÉS DE COCCIÓN DE LA PIEZA), LOI (PÉRDIDA DE PESO POR INGNICIÓN), AA (ABSORCIÓN DE AGUA), CONTR (CONTRACCIÓN LINEAL), RESIS (RESISTENCIA A FLEXIÓN).

Tabla 10. Resultados experimentales correspondientes a la concentración de contaminantes lixiviados de un ladrillo de arcilla cocida con distintos contenido de arena verde tipo 2 (AV2) (T cocción= 850°C, piezas extrusionadas)

% AV2	Ba (mg/l)		Cr(mg/l)		F ⁻ (mg/l)		Cl ⁻ (mg/l)		SO ₄ ⁼ (mg/l)	
	L/S=2	L/S=10	L/S=2	L/S=10	L/S=2	L/S=10	L/S=2	L/S=10	L/S=2	L/S=10
0	0,2	0,14	0,67	0,23	0,205	0,81	52,775	35,67	1356,1	35,65
10	0,15	0,09	0,47	0,13	2,14	1,7	96,33	83,4	568,74	472,53
20	0,13	0,07	0,35	0,18	2,67	1,15	91,5	71,99	243,08	305,35
25	0,11	0,08	0,61	0,14	0,91	1,14	87,94	70,92	481,74	400,55
30	0,23	0,08	0,17	0,12	0,86	0,44	90,33	71,53	39,11	113,34
35	0,16	0,11	0,18	0,21	0,78	0,59	82,99	73,8	65,3	124,09

*L/S: RELACIÓN LÍQUIDO-SÓLIDO

- **Cuerpos cerámicos arcilla/arena verde machería.**

Tabla 11. Resultados experimentales correspondientes a las propiedades tecnológicas de un ladrillo de arcilla cocida con distintos contenido de arena de machería (AM) (T cocción= 1050°C, piezas extrusionadas)

% AM	DENS (g/cm ³)	LOI (%)	AA (%)	CONTR (%)	RESIS (Mpa)
0	2088,8	4,92	5,53	6,98	16,5
10	2093,9	4,79	6,87	6,06	15,5
20	2072,9	4,6	8,03	4,97	11,1
30	2057,8	4,5	8,47	4,27	9,1
40	2049,7	4,37	8,76	3,91	6,1
50	2009,8	4,23	10,02	3,25	3,2

*DENS (DENSIDAD DESPUÉS DE COCCIÓN DE LA PIEZA), LOI (PÉRDIDA DE PESO POR INGNICIÓN), AA (ABSORCIÓN DE AGUA), CONTR (CONTRACCIÓN LINEAL), RESIS (RESISTENCIA A FLEXIÓN).

Tabla 12. Resultados experimentales correspondientes a la concentración de contaminantes lixiviados (L/S=10) de un ladrillo de arcilla cocida con distintos contenido de arena de machería (AM) (T cocción= 1050°C, piezas extrusionadas)

% AM	K (mg/l)	Ca (mg/l)	V (mg/l)	Na (mg/l)	As (mg/l)	F ⁻ (mg/l)	Cl ⁻ (mg/l)	SO ₄ ⁼ (mg/l)	Cr (mg/l)
0	0,45	53,3	0,58	0,93	0,06	0,77	1,65	122,5	0,71
10	0,45	42,14	0,59	1,13	0,06	0,75	1,7	91,13	0,65
20	0,46	37,27	0,63	1,08	0,05	0,55	1,71	71,9	0,64
30	0,43	32,37	0,64	1,04	0,08	0,63	1,68	66,17	0,65
40	0,35	28,85	0,61	0,78	0,06	0,51	1,7	58,23	0,65
50	0,34	25,89	0,6	0,74	0,09	0,38	1,68	44,49	0,65

- **Cuerpos cerámicos prensados arcilla/sedimento.**

Tabla 13. Resultados experimentales correspondientes a las propiedades tecnológicas de un ladrillo de arcilla cocida con distintos contenido de sedimento (SP) (T cocción= 1125°C, piezas prensadas)

% SP	DENS (g/m ³)	LOI (%)	AA (%)	CONTR (%)
10	2220	8,65	1,74	2,06
20	2120	10,96	2,5	0,56
30	2130	13,12	2,38	0,96
40	1740	14,04	3,42	0,39
50	1770	15,94	2,87	0,5

*DENS (DENSIDAD DESPUÉS DE COCCIÓN DE LA PIEZA), LOI (PÉRDIDA DE PESO POR INGNICIÓN), AA (ABSORCIÓN DE AGUA), CONTR (CONTRACCIÓN LINEAL).

Tabla 14. Resultados experimentales correspondientes a la concentración de contaminantes lixiviados de un ladrillo de arcilla cocida con distintos contenido de sedimento (SP) (T cocción= 1125°C, piezas prensadas)

% SP	Zn (mg/l)		Ba (mg/l)		As (mg/l)		F ⁻ (mg/l)		Cl ⁻ (mg/l)		SO ₄ ⁼ (mg/l)	
	L/S=2	L/S=10	L/S=2	L/S=10	L/S=2	L/S=10	L/S=2	L/S=10	L/S=2	L/S=10	L/S=2	L/S=10
0	0,01	0,05	0,07	0,03	0,03	0,02	0,57	0,27	4,81	2,65	245,7	51,91
10	0,24	0,05	0,1	0,05	0,06	0,04	0,36	0,17	6,1	1,42	211,7	51,89
20	0,01	0,04	0,03	0,03	0,08	0,07	0,44	0,19	5,61	1,34	174,1	42,02
30	0,08	0,05	0,1	0,03	0,13	0,12	0,38	0,2	1,97	0,58	90,19	22,16
40	0,02	0,04	0,02	0,03	0,15	0,15	0,16	0,13	0,7	0,36	76,1	16,32
50	0,04	0,04	0,04	0,03	0,11	0,13	0,15	0,09	0,49	0,1	106,6	23,68

*L/S: RELACIÓN LÍQUIDO-SÓLIDO

- **Cuerpos cerámicos extruidos arcilla/sedimento.**

Tabla 15. Resultados experimentales correspondientes a las propiedades tecnológicas de un ladrillo de arcilla cocida con distintos contenido de sedimento (SE) (T cocción= 1050°C, piezas extrusionadas)

% SE	DENS (g/cm ³)	LOI (%)	AA (%)	CONTR (%)
10	2520	6,04	5,11	8,66
20	2340	7,35	7,42	7,18
30	2320	8,69	12,93	6,92
40	2180	9,78	15,59	6,28
50	2110	10,68	17,54	6,76

*DENS (DENSIDAD DESPUÉS DE COCCIÓN DE LA PIEZA), LOI (PÉRDIDA DE PESO POR INGNICIÓN), AA (ABSORCIÓN DE AGUA), CONTR (CONTRACCIÓN LINEAL).

Tabla 16. Resultados experimentales correspondientes a la concentración de contaminantes lixiviados de un ladrillo de arcilla cocida con distintos contenido de sedimento (T cocción= 1050°C, piezas extrusionadas)

% SE	Zn (mg/l)		Ba (mg/l)		As (mg/l)		F ⁻ (mg/l)		Cl ⁻ (mg/l)		SO ₄ ⁼ (mg/l)	
	L/S=2	L/S=10	L/S=2	L/S=10	L/S=2	L/S=10	L/S=2	L/S=10	L/S=2	L/S=10	L/S=2	L/S=10
0	0,04	0,05	0,08	0,03	0,05	0,03	1,41	0,28	12,03	4,29	614,3	129,8
10	0,06	0,05	0,09	0,03	0,07	0,05	0,89	0,42	15,25	3,55	529,5	129,7
20	0,05	0,04	0,07	0,03	0,09	0,08	1,1	0,48	14,03	3,46	435,2	105,1
30	0,08	0,06	0,09	0,03	0,19	0,16	0,95	0,5	4,91	1,44	227,3	55,41
40	0,04	0,06	0,04	0,03	0,22	0,18	0,39	0,32	1,75	0	190,3	10,91
50	0,03	0,06	0,07	0,03	0,2	0,16	0,38	0,23	1,15	0,25	266,7	59,22

*L/S: RELACIÓN LÍQUIDO-SÓLIDO

2.4. DESARROLLO DEL MODELO MATEMÁTICO

2.4.1. AJUSTE MATEMÁTICO DE LAS PROPIEDADES

Para llevar a cabo el proceso de optimización es necesario establecer una relación matemática entre las propiedades estudiadas y el porcentaje de residuo ensayado experimentalmente. Para el planteamiento de estas relaciones matemáticas o ecuaciones se han utilizado los datos experimentales previos y el recurso matemático kaleidagraph ⁽⁴⁶⁾.

El software Kaleidagraph es usado potencialmente en el ámbito ingenieril proporcionando multitud de prestaciones que van desde su uso como simple hoja de cálculo común hasta su utilidad en el ajuste de curvas de gran alcance, gestión, análisis y manipulación de datos así como exportación/importación de impresión.

Mediante la herramienta kaleidagraph se han expresado las distintas propiedades estudiadas como polinomios de grado n en x, siendo x el porcentaje de residuo introducido en el ladrillo.

La ecuación resultante para cada propiedad se expresa, de forma generalizada, mediante un polinomio de grado n:

$$\text{PROPIEDAD (PORCENTAJE DE RESIDUO, x)} = A + B \cdot X + C \cdot X^2 + D \cdot X^3 + \dots + Y \cdot X^n$$

Todas las regresiones matemáticas presentan coeficiente de regresión igual a la unidad.

En las tablas siguientes se presentan las ecuaciones de regresión de las propiedades de los cuerpos arcilla/residuo obtenidos experimentalmente mediante el software kaleidagraph.

Tabla 17. Coeficientes de propiedad de los cuerpos arcilla/ arenas verdes tipo 1 (AV1)

COEFICIENTE	A	B	C	D	E	F
PROPIEDADES TECNOLÓGICAS						
DENS	2,09E-04	-4,06E+00	3,94E-01	-3,70E-02	1,04E-03	-9,33E-06
LOI	4,92E+00	1,67E-02	-1,41E-03	6,29E-05	-8,75E-07	2,50E-09
AA	5,53E+00	-4,84E-01	7,00E-02	-3,60E-03	7,99E-05	-6,26E-07
CONTR	6,98E+00	-1,07E-01	5,20E-03	1,80E-04	2,46E-06	
RESIS	1,65E+01	-3,01E-01	3,69E-02	-2,06E-03	4,08E-05	-2,75E-07
PROPIEDADES MEDIOAMBIENTALES						
ENSAYO DE LIXIVIACIÓN						
L/S 10						
F ⁻	7,68E-01	3,45E-02	-1,13E-05	-2,42E-04	9,49E-06	-1,00E-07
Na	9,30E-01	1,18E+00	-2,27E-01	1,42E-02	-3,46E-04	2,86E-06
V	5,84E-01	-1,19E-01	1,15E-02	-4,93E-04	9,37E-06	-6,31E-08
Cl ⁻	1,65E+00	1,05E-01	-2,07E-02	1,27E-03	-3,05E-05	2,50E-07
K	4,47E-01	5,69E-02	-8,30E-03	4,62E-04	-1,07E-05	8,65E-08
Ca	5,33E+01	-1,20E+00	2,51E-01	-2,22E-02	6,60E-04	-6,24E-06
As	5,77E-02	-9,29E-03	1,73E-03	-8,85E-05	1,84E-06	-1,35E-08

*DENS (DENSIDAD DESPUÉS DE COCCIÓN DE LA PIEZA), LOI (PÉRDIDA DE PESO POR INGNICIÓN), AA (ABSORCIÓN DE AGUA), CONTR (CONTRACCIÓN LINEAL), RESIS (RESISTENCIA A FLEXIÓN)

*L/S: RELACIÓN LÍQUIDO-SÓLIDO

Tabla 18. Coeficientes de propiedad de los cuerpos arcilla/ arenas verdes tipo 2 (AV2)

COEFICIENTE	A	B	C	D	E	F
PROPIEDADES TECNOLÓGICAS						
DENS	1,38E+03	1,97E+01	-2,93E+00	1,91E-01	-5,35E-03	5,52E+00
LOI	1,90E+01	1,24E+00	-2,72E-01	1,82E-02	-5,11E-04	5,11E-06
AA	2,66E+01	-2,66E-01	2,60E-02	-1,23E-03	1,09E-05	1,31E-07
CONTR	3,16E+00	1,47E+00	-3,16E-01	2,30E-02	-6,91E-04	7,38E-06
RESIS	7,17E+00	-1,65E+00	2,49E-01	-1,59E-02	4,52E-04	-4,70E-06
PROPIEDADES MEDIOAMBIENTALES						
ENSAYO DE LIXIVIACIÓN						
L/S 2						
Cr	6,70E-01	7,53E-01	-1,65E-01	1,20E-02	-3,59E-04	3,81E-06
Ba	2,01E-01	-1,59E-01	3,30E-02	-2,43E-03	7,45E-05	-8,12E-07
F ⁻	2,05E-01	-2,01E+00	4,68E-01	-3,34E-02	9,64E-04	-9,82E-06
Cl ⁻	5,28E+01	4,58E+00	3,94E-01	-6,29E-02	2,41E-03	-2,93E-05
SO ₄ ⁼	1,36E+03	6,80E+02	-1,64E+02	1,21E+01	-3,64E-01	3,86E-03
L/S 10						
Cr	2,30E-01	-8,08E-02	1,28E-02	-7,38E-04	1,76E-05	-1,46E-07
Ba	1,42E-01	1,35E-02	-4,32E-03	3,34E-04	-1,02E-05	1,11E-07
F ⁻	8,10E-01	1,15E+00	-2,14E-01	1,47E-02	-4,32E-04	4,57E-06
Cl ⁻	3,57E+01	1,57E+01	-1,78E+00	8,61E-02	-1,93E-03	1,65E-05
SO ₄ ⁼	3,57E+01	5,81E+02	-1,09E+02	7,50E+00	-2,19E-01	2,29E-03

*DENS (DENSIDAD DESPUÉS DE COCCIÓN DE LA PIEZA), LOI (PÉRDIDA DE PESO POR INGNICIÓN), AA (ABSORCIÓN DE AGUA), CONTR (CONTRACCIÓN LINEAL).

*L/S: RELACIÓN LÍQUIDO-SÓLIDO

Tabla 19. Coeficientes de propiedad de los cuerpos arcilla/ arenas de machería (AM)

COEFICIENTE	A	B	C	D	E	F
PROPIEDADES TECNOLÓGICAS						
DENS	2,09E+03	3,47E+00	-3,95E-01	1,04E-02	-5,38E-05	-7,50E-07
LOI	4,92E+00	9,95E-03	-4,00E-03	2,12E-04	4,54E-06	3,42E-08
AA	5,53E+00	8,61E-02	9,22E-03	-5,31E-04	9,29E-06	-4,67E-08
CONTR	6,98E+00	-5,01E-02	6,37E-03	2,43E-04	-2,50E-06	
RESIS	1,65E+01	7,67E-01	-1,45E-01	7,26E-03	-1,53E-04	1,14E-06
PROPIEDADES MEDIOAMBIENTALES						
ENSAYO DE LIXIVIACIÓN						
L/S 10						
F ⁻	7,68E-01	7,51E-02	-1,37E-02	7,47E-04	-1,65E-05	1,27E-07
Na	9,30E-01	7,83E-02	-9,84E-03	5,14E-04	-1,19E-05	9,83E-08
V	5,84E-01	-2,33E-03	3,42E-04	-1,19E-06	-3,23E-07	4,63E-09
Cl ⁻	1,65E+00	3,89E-03	5,99E-04	-6,18E-05	1,76E-06	-1,58E-08
K	4,47E-01	1,81E-03	-3,80E-04	3,35E-05	-1,13E-06	1,15E-08
Ca	5,33E+01	-2,03E+00	1,40E-01	-5,89E-03	1,15E-04	-8,30E-07
As	5,77E-02	1,21E-02	-2,14E-03	1,24E-04	-2,90E-06	2,35E-08
SO ₄ ⁼	1,23E+02	-2,69E+00	1,46E-01	1,30E-02	-3,14E-04	2,43E-06
Cr	7,07E-01	-8,60E-03	3,41E-04	-2,00E-06	-1,03E-07	1,31E-09

*DENS (DENSIDAD DESPUÉS DE COCCIÓN DE LA PIEZA), LOI (PÉRDIDA DE PESO POR INGNICIÓN), AA (ABSORCIÓN DE AGUA), CONTR (CONTRACCIÓN LINEAL), RESIS (RESISTENCIA A FLEXIÓN)

*L/S: RELACIÓN LÍQUIDO-SÓLIDO

Tabla 20. Coeficientes de propiedad de los cuerpos arcilla/ sedimento, posteriormente prensados (SP)

PROPIEDADES TECNOLÓGICAS						
DENS	2,4000E+00	2,9900E-02	1,0017E-02	6,8542E-04	-1,7833E-05	1,5583E-07
LOI	7,0000E+00	1,8380E-01	-8,8916E-03	9,8208E-04	3,1083E-05	2,9917E-07
AA	1,3600E+00	-2,6730E-01	5,7033E-02	-3,3946E-03	8,1167E-05	-6,7417E-07
CONTR	2,8600E+00	3,7822E-01	-8,3196E-02	4,7146E-03	-1,0604E-04	8,3250E-07
PROPIEDADES MEDIOAMBIENTALES						
ENSAYO DE LIXIVIACIÓN						
L/S 2						
Zn	1,3000E-02	1,3558E-01	-1,8838E-02	9,3875E-04	-1,9771E-05	1,4900E-07
Ba	6,6000E-02	4,8375E-02	8,2212E-03	4,6612E-04	-1,0737E-05	8,6250E-08
As	3,0000E-02	9,9333E-03	-1,2500E-03	6,9583E-05	-1,5000E-06	1,0833E-08
F ⁻	5,6498E-01	-6,0011E-02	5,4981E-03	-1,7469E-04	1,7083E-06	
Cl ⁻	4,8120E+00	-2,7798E-01	8,7309E-02	-5,9877E-03	1,4386E-04	-1,1499E-06
SO ₄ ⁼	2,4570E+02	-1,4619E+01	2,1744E+00	-1,3439E-01	3,1635E-03	-2,5017E-05
L/S 10						
Zn	5,4000E-02	7,2800E-03	-1,3583E-03	7,7292E-05	-1,7667E-06	1,4083E-08
Ba	2,8000E-02	1,0000E-02	-1,2833E-03	5,9167E-05	1,1667E-06	8,3333E-09
As	1,8700E-02	4,8017E-03	-6,6618E-04	4,5210E-05	-1,0477E-06	7,7833E-09
F ⁻	2,6500E-01	-2,0648E-02	1,2796E-03	-1,5792E-05	-4,4583E-07	7,7500E-09
Cl ⁻	2,6460E+00	-4,1209E-01	4,8748E-02	-2,4674E-03	5,2867E-05	-4,0258E-07
SO ₄ ⁼	5,1910E+01	-1,0975E+00	2,6622E-01	-2,0347E-02	5,0879E-04	-4,0817E-06

*DENS (DENSIDAD DESPUÉS DE COCCIÓN DE LA PIEZA), LOI (PÉRDIDA DE PESO POR INGNICIÓN), AA (ABSORCIÓN DE AGUA), CONTR (CONTRACCIÓN LINEAL)

*L/S: RELACIÓN LÍQUIDO-SÓLIDO

**Tabla 21. Coeficientes de propiedad de los cuerpos arcilla/ sedimento,
posteriormente extrusionadas (SE)**

COEFICIENTE	A	B	C	D	E	F
PROPIEDADES TECNOLÓGICAS						
DENS	2,04E+00	1,66E-01	-1,89E-02	8,67E-04	-1,76E-05	1,31E-07
LOI	4,99E+00	9,29E-02	6,33E-04	8,65E-05	-3,43E-06	3,23E-08
AA	4,81E+00	4,58E-01	-9,33E-02	6,51E-03	-1,59E-04	1,29E-06
CONTR	7,50E+00	6,86E-01	-9,23E-02	4,42E-03	-9,17E-05	6,92E-07
PROPIEDADES MEDIOAMBIENTALES						
ENSAYO DE LIXIVIACIÓN						
L/S 2						
Zn	3,50E-02	1,78E-02	-2,89E-03	1,69E-04	-3,98E-06	3,25E-08
Ba	8,00E-02	2,03E-02	-3,47E-03	1,98E-04	-4,64E-06	3,79E-08
As	4,98E-02	2,26E-02	-3,79E-03	2,23E-04	-5,08E-06	3,94E-08
F ⁻	1,41E+00	-1,50E-01	1,37E-02	-4,36E-04	4,27E-06	
Cl ⁻	1,20E+01	-6,97E-01	2,19E-01	-1,50E-02	3,60E-04	-2,88E-06
SO ₄ ⁼	6,14E+02	-3,58E+01	5,30E+00	-3,28E-01	7,71E-03	4,61E-04
L/S 10						
Zn	4,60E-02	1,18E-02	-2,06E-03	1,17E-04	-2,65E-06	2,08E-08
As	2,66E-02	1,58E-02	-2,45E-03	1,47E-04	-3,39E-06	2,66E-08
F ⁻	2,78E-01	3,64E-02	-4,06E-03	2,35E-04	-5,98E-06	5,18E-08
Cl ⁻	4,29E+00	-4,50E-01	6,65E-02	-3,59E-03	7,52E-05	-5,40E-07
SO ₄ ⁼	1,30E+02	1,00E+00	-9,57E-02	2,72E-04	-9,97E-05	2,26E-06

*DENS (DENSIDAD DESPUÉS DE COCCIÓN DE LA PIEZA), LOI (PÉRDIDA DE PESO POR INGNICIÓN), AA (ABSORCIÓN DE AGUA), CONTR (CONTRACCIÓN LINEAL).

*L/S: RELACIÓN LÍQUIDO-SÓLIDO

2.4.2. ECUACIONES DE COSTE

Como se ha dicho en capítulos anteriores para llevar a cabo la optimización se necesita unas ecuaciones matemáticas que describan el proceso de elaboración de las piezas de arcilla cocida.

Una vez descritas las ecuaciones que describen el comportamiento de las propiedades de la pieza de acuerdo con el contenido de residuo, es esencial disponer de unas ecuaciones que describan los costes asociados al proceso de fabricación cerámico.

Tales costes serán los costes de materia prima (CMP), los costes vinculados al consumo energético de la fase de fabricación (CE), los costes de transporte de los residuos (CTRANS) y los costes de tratamiento químico (CTTO), en el caso de precisar del mismo. Todos los costes están expresados en euros por tonelada.

Por su parte, la sintaxis de la función objetivo o ecuación a optimizar será sencilla. Dicha ecuación será la suma de todos los costes asociados al proceso de elaboración del ladrillo y por tanto resultará diferente para la optimización de cada mezcla arcilla/residuo.

Para simplificar tanto el programa de optimización como los resultados todos los estudios se han planteado para una producción simbólica de una tonelada de pieza cerámica.

A continuación se muestra el desarrollo matemático las distintas ecuaciones de coste así como de la función objetivo.

- **Coste de materia prima.**

El coste de materia prima (CMP) engloba los costes derivados de la arcilla (CA) más los costes asociados a la adquisición del residuo (CR). Los costes de arcilla incluyen los costes de adquisición de la arcilla, su tratamiento, su transporte hasta la cerámica y todos aquellos gastos que sean necesarios para disponer de una arcilla óptima en el empleo del sector cerámico.

Coste de materia prima (CMP) = Coste de arcilla (CA) + Coste de residuo (CR)

$$\boxed{\text{Coste_de_materia_prima(CMP)} = \text{Coste_de_arcilla(CA)} + \text{Coste_de_residuo(CR)}}$$

El coste de arcilla se expresa mediante la siguiente ecuación,

$$\boxed{CA = C_{arcilla} \frac{\text{Euros}}{Tn_arcilla} \cdot \left(\frac{100-x}{100} \right) \frac{Tn_arcilla}{Tn_pieza} \cdot r \cdot \text{Producción (Toneladas_ladrillo)}}$$

Donde,

- ◆ x es el porcentaje de residuo incorporado en la pieza cerámica.
- ◆ $C_{arcilla}$, es el coste correspondiente a la compra de la arcilla en el mercado. El precio de la tonelada de arcilla se considera de 10 euros ⁽⁴⁷⁾. Como se ha comentado anteriormente este valor engloba todos aquellos gastos relacionados con la disposición de una arcilla de calidad adecuada para el sector cerámico.
- ◆ r, es la proporción en que se encuentra presente la arcilla en la pieza cerámica. Se conoce que por cada kilogramo de ladrillo que se quiera fabricar se debe incluir 1,25 kg de arcilla en la mezcla con la arena (relación establecida experimentalmente ⁽⁴⁵⁾).

Por su parte, se considera que el coste de residuo es nulo.

- **Costes Energéticos**

Los costes energéticos vinculados al proceso cerámico (CENER) se corresponden con costes de electricidad (CE), costes de gas natural (CGN) y costes de gasóleo (CG).

La ecuación empleada para describir los costes de energía es la que sigue;

$$\text{Coste}_{\text{energético}} = \text{Producción} \left(\text{toneladas}_{\text{ladrillo}} \right) \left[\text{CE} + \text{CGN} + \text{CG} \left(\frac{\text{Euros}}{\text{Tn}_{\text{ladrillo}}} \right) \right] - \text{AHORRO}$$

Donde,

- ◆ CE, es el coste asociado al consumo eléctrico, establecido de 2.5 euros/Tm pieza fabricada ⁽⁴⁷⁾.
- ◆ CGN el coste de consumo de gas natural, de 20.5 euros/ Tm pieza fabricada ⁽⁴⁷⁾.
- ◆ CG, coste de gasóleo. Se considera de 0,75 euros/ Tm pieza fabricada ⁽⁴⁷⁾.

Se sabe que introducir un residuo en el ladrillo supone un ahorro energético. En términos económicos, se sabe que dicho ahorro consiste en el hecho de que incorporar un kilogramo de residuo en la fabricación de ladrillos es equivalente al uso de medio kilogramo de arcilla (dato procedente de la experimentación ⁽⁴⁵⁾).

El ahorro vinculado se expresa matemáticamente a través de la ecuación:

$$AHORRO = \frac{x}{100} \left(\frac{Tn_residuo}{Tn_ladrillo} \right) \cdot \frac{0,5Tn_arcilla}{1Tn_residuo} \cdot \frac{1Tn_ladrillo}{1Tn_arcilla} \cdot (CE + CGN + CG) \left(\frac{Euros}{Tn_ladrillo} \right) \cdot Producción (Toneladas_ladrillo)$$

◆ Siendo x, el porcentaje de residuo incorporado en el ladrillo.

- **Costes de transporte**

Se puede presentar una ecuación general en función de la distancia a recorrer y de la cuantía de mercancía a transportar.

$$Coste_transporte_ (CTRANS) = C_{camión} \left(\frac{Euros}{Tm_mercancia \cdot Km} \right) \cdot distancia (Km) \cdot Cantidad_transportada \left(\frac{Tm_mercancia}{año} \right)$$

Siendo $C_{camión}$ los costes asociados al porte, considerados de 0,13 euros /tonelada mercancía*km⁽⁴⁷⁾.

Como se ha comentado al principio de este capítulo, la función objetivo a optimizar (FO, en adelante) será el sumatorio de los costes de proceso. Es decir, en líneas generales, la función objetivo se puede describir mediante la siguiente sintaxis:

FO= CMP+CENER+CTRANS+CTTO

Siendo, CTTO, los costes de tratamiento químico, que se sumarían al resto de costes de proceso en el caso de que existiera la necesidad de llevarse a cabo.

2.4.3. LÍMITE DE PROPIEDADES E INICIALIZACIÓN DE VARIABLES

2.4.3.1. LIMITE DE PROPIEDADES

En este capítulo se muestran los límites de las distintas propiedades que se han empleado para llevar a cabo el proceso de optimización. Desde el punto de vista tecnológico, se han planteado tres escenarios como caso de estudio.

Estos tres escenarios se corresponden con el $\pm 15\%$, $\pm 25\%$ y el $\pm 35\%$ de la propiedad tecnológica para la pieza con porcentaje de residuo nulo. Una vez obtenida y analizada la pieza blanca, se considera que estas desviaciones están dentro de las tolerancias aceptables desde el punto de vista tecnológico.

En el caso de las propiedades medioambientales, se aplicarán como los límites los valores de admisión en vertedero inerte (MA(V.I), en adelante) ⁽⁴⁸⁾ y el valor que presente el blanco de la propiedad correspondiente más el límite de admisión de la misma en vertedero inerte (MA (V.I+X0), en adelante).

En la tabla 22 se muestran las concentraciones máximas de lixiviado permitidas en vertedero de residuos inertes ⁽⁴⁸⁾.

**Tabla 22. Valores límite de lixiviados admitidos en vertedero de inerte
(relación L/S=2 mg/Kg y L/S=10 mg/Kg)**

Componentes	2 l/kg	10l/kg	C ₀
	mg/kg	mg/kg	mg/l
As	0,1	0,5	0,06
Ba	7	20	4
Cd	0,03	0,04	0,02
Cr total	0,2	0,5	0,1
Cu	0,9	2	0,6
Hg	0,003	0,01	0,002
Mo	0,3	0,5	0,2
Ni	0,2	0,4	0,12
Pb	0,2	0,5	0,15
Sb	0,02	0,06	0,1
Se	0,06	0,1	0,04
Zn	2	4	1,2
Cloruros	550	800	460
Fluoruros	4	10	2,5
Sulfatos	560	1.000	1.500
Índice de fenoles	0,5	1	0,3
DOC(Carbono org disuelto)	240	500	160
STD(sólidos. tot.disueltos)	2.500	4.000	---

*C₀, concentración umbral

A continuación se reflejan los límites de propiedad aplicados en la optimización de la pieza cerámica moldeada con cada uno de los residuos:

- Desde el punto de vista tecnológico:

Tabla 23. Límites de las propiedades tecnológicas aplicados en la optimización de la mezcla arcilla/arena verde tipo 1 (AV1)

AV1	DENS (Kg/m ³)		LOI (%)		AA (%)		CONTR (%)		RESIS (Mpa)	
	I	S	I	S	I	S	I	S	I	S
15%	1776	2400	4,2	5,7	4,7	6,4	6	8	14	19
25%	1567	2611	3,7	6,15	4,15	6,9	5,24	8,73	12,38	20,63
35%	1358	2820	3,2	6,6	3,6	7,5	4,5	9,4	10,7	22,3

*DENS (DENSIDAD DESPUÉS DE COCCIÓN DE LA PIEZA), LOI (PÉRDIDA DE PESO POR INGNICIÓN), AA (ABSORCIÓN DE AGUA), CONTR (CONTRACCIÓN LINEAL), RESIS (RESISTENCIA A FLEXIÓN)

*I: LÍMITE INFERIOR; S: LÍMITE SUPERIOR

Tabla 24. Límites de las propiedades tecnológicas aplicados en la optimización de la mezcla arcilla/arena verde tipo 2 (AV2)

AV2	DENS (Kg/m ³)		LOI (%)		AA (%)		CONTR (%)		RESIS (Mpa)	
	I	S	I	S	I	S	I	S	I	S
15%	1171,3	1584,7	16,12	21,8	22,57	30,53	2,69	3,63	6,09	8,25
25%	1033,5	1722,5	14,22	23,7	19,91	33,19	2,37	3,95	6,81	8,96
35%	895,7	1860,3	12,32	25,6	17,25	35,84	2,05	4,27	4,66	9,68

*DENS (DENSIDAD DESPUÉS DE COCCIÓN DE LA PIEZA), LOI (PÉRDIDA DE PESO POR INGNICIÓN), AA (ABSORCIÓN DE AGUA), CONTR (CONTRACCIÓN LINEAL), RESIS (RESISTENCIA A FLEXIÓN)

*I: LÍMITE INFERIOR; S: LÍMITE SUPERIOR

Tabla 25. Límites de las propiedades tecnológicas aplicados en la optimización de la mezcla arcilla/arena de machería (AM)

AM	DENS (Kg/m ³)		LOI (%)		AA (%)		CONTR (%)		RESIS (Mpa)	
	I	S	I	S	I	S	I	S	I	S
15%	1776	2400	4,2	5,7	4,7	6,4	6	8	14	19
25%	1567	2611	3,7	6,15	4,15	6,9	5,24	8,73	12,38	20,63
35%	1358	2820	3,2	6,6	3,6	7,5	4,5	9,4	10,7	22,3

*DENS (DENSIDAD DESPUÉS DE COCCIÓN DE LA PIEZA), LOI (PÉRDIDA DE PESO POR INGNICIÓN), AA (ABSORCIÓN DE AGUA), CONTR (CONTRACCIÓN LINEAL), RESIS (RESISTENCIA A FLEXIÓN)

*I: LÍMITE INFERIOR; S: LÍMITE SUPERIOR

Tabla 26. Límites de las propiedades tecnológicas aplicados en la optimización de la mezcla arcilla/ sedimento marino, pieza prensada (SP)

SP	DENS (Kg/m ³)		LOI (%)		AA (%)		CONTR (%)	
	I	S	I	S	I	S	I	S
15%	2,04	2,76	5,95	8,05	1,16	1,56	2,43	3,29
25%	1,8	3	5,25	8,75	1,02	1,7	2,15	3,58
35%	1,56	3,24	4,55	9,55	0,89	1,84	1,86	3,86

*DENS (DENSIDAD DESPUÉS DE COCCIÓN DE LA PIEZA), LOI (PÉRDIDA DE PESO POR INGNICIÓN), AA (ABSORCIÓN DE AGUA), CONTR (CONTRACCIÓN LINEAL)

*I: LÍMITE INFERIOR; S: LÍMITE SUPERIOR

Tabla 27. Límites de las propiedades tecnológicas aplicados en la optimización de la mezcla arcilla/ sedimento marino, pieza extruida (SE)

SE	DENS (Kg/m ³)		LOI (%)		AA (%)		CONTR (%)	
	I	S	I	S	I	S	I	S
15%	1,73	2,35	4,24	5,74	4,09	5,53	6,38	8,6
25%	1,53	2,55	6,24	3,74	3,61	6,01	5,62	9,38
35%	1,33	2,75	3,24	6,74	3,13	6,5	4,9	10,13

*DENS (DENSIDAD DESPUÉS DE COCCIÓN DE LA PIEZA), LOI (PÉRDIDA DE PESO POR INGNICIÓN), AA (ABSORCIÓN DE AGUA), CONTR (CONTRACCIÓN LINEAL)

*I: LÍMITE INFERIOR; S: LÍMITE SUPERIOR

- Desde el punto de vista medioambiental:

Tabla 28. Límite superior de las propiedades medioambientales, concentración de las especies químicas lixiviadas (L/S=10) aplicados en la optimización de la mezcla arcilla/arena verde tipo 1 (AV1)

As (mg/l)	F ⁻ (mg/l)	Cl ⁻ (mg/l)	SO ₄ ⁼ (mg/l)	Cr (mg/l)
0,11	1,77	81,65	222,5	0,76

Tabla 29. Límite superior de las propiedades medioambientales, concentración de las especies químicas lixiviadas (L/S=2 y L/S=10) aplicados en la optimización de la mezcla arcilla/arena verde tipo 2 (AV2)

Ba (mg/l)		Cr (mg/l)		F ⁻ (mg/l)		Cl ⁻ (mg/l)		SO ₄ ⁼ (mg/l)	
L/S=2	L/S=10	L/S=2	L/S=10	L/S=2	L/S=10	L/S=2	L/S=10	L/S=2	L/S=10
2	3,7	0,05	0,77	1	2,21	80	277,78	100	1636,1

Tabla 30. Límite superior de las propiedades medioambientales, concentración de las especies químicas lixiviadas (L/S=10) aplicados en la optimización de la mezcla arcilla/arena de machería (AM)

As (mg/l)	F ⁻ (mg/l)	Cl ⁻ (mg/l)	SO ₄ ⁼ (mg/l)	Cr (mg/l)
0,11	1,77	81,65	222,5	0,76

Tabla 31. Límite superior de las propiedades medioambientales, concentración de las especies químicas lixiviadas (L/S=2 y L/S=10) aplicados en la optimización de la mezcla arcilla/ sedimento marino, pieza prensada (SP)

Zn (mg/l)		Ba (mg/l)		As (mg/l)		F ⁻ (mg/l)		Cl ⁻ (mg/l)		SO ₄ ⁼ (mg/l)	
L/S=2	L/S=10	L/S=2	L/S=10	L/S=2	L/S=10	L/S=2	L/S=10	L/S=2	L/S=10	L/S=2	L/S=10
1	80,05	3,58	2,03	0,1	0,08	3,41	1,28	237,3	84,29	894,33	229,77

Tabla 32. Límite superior de las propiedades medioambientales, concentración de las especies químicas lixiviadas (L/S=2 y L/S=10) aplicados en la optimización de la mezcla arcilla/ sedimento marino, pieza extruida (SE)

Zn (mg/l)		Ba (mg/l)		As (mg/l)		F ⁻ (mg/l)		Cl ⁻ (mg/l)		SO ₄ ⁼ (mg/l)	
L/S=2	L/S=10	L/S=2	L/S=10	L/S=2	L/S=10	L/S=2	L/S=10	L/S=2	L/S=10	L/S=2	L/S=10
1,04	80,05	3,58	2	0,1	0,1	3,41	1,28	232,3	84,29	894,33	339,27

2.4.3.2. INICIALIZACIÓN DE VARIABLES

Los valores iniciales en los programas de optimización con GAMS son establecidos por el usuario. En este trabajo las ecuaciones son mayoritariamente de tipo no lineal por lo que el establecimiento de los valores iniciales es, si cabe, más crítico que en otro tipo de problemas. Por tanto, la determinación de los valores iniciales es crucial a la hora de alcanzar el resultado 'más óptimo' de los óptimos posibles, es decir el óptimo global entre los óptimos locales. El conocimiento del proceso a optimizar unido a la destreza del usuario en el campo de la optimización serán los dos factores fundamentales a la hora de obtener el óptimo global.

A continuación se presentan los valores iniciales utilizados en el proceso de optimización;

- Desde el punto de vista tecnológico

Tabla 33. Valores iniciales de las propiedades tecnológicas aplicados en la optimización de la mezcla arcilla/ arena verde tipo 1 (AV1)

DENS (Kg/m ³)	LOI (%)	AA (%)	CONTR (%)	RESIS (Mpa)
2050	5	5,3	6,1	15

*DENS (DENSIDAD DESPUÉS DE COCCIÓN DE LA PIEZA), LOI (PÉRDIDA DE PESO POR INGNICIÓN), AA (ABSORCIÓN DE AGUA), CONTR (CONTRACCIÓN LINEAL), RESIS (RESISTENCIA A FLEXIÓN)

Tabla 34. Valores iniciales de las propiedades tecnológicas aplicados en la optimización de la mezcla arcilla/ arena verde tipo 2 (AV2)

DENS (Kg/m ³)	LOI (%)	AA (%)	CONTR (%)	RESIS (Mpa)
1370	18	26	3	7

*DENS (DENSIDAD DESPUÉS DE COCCIÓN DE LA PIEZA), LOI (PÉRDIDA DE PESO POR INGNICIÓN), AA (ABSORCIÓN DE AGUA), CONTR (CONTRACCIÓN LINEAL), RESIS (RESISTENCIA A FLEXIÓN)

Tabla 35. Valores iniciales de las propiedades tecnológicas aplicados en la optimización de la mezcla arcilla/ arena de machería (AM)

DENS (Kg/m ³)	LOI (%)	AA (%)	CONTR (%)	RESIS (Mpa)
2093	4,7	6,8	6	15

*DENS (DENSIDAD DESPUÉS DE COCCIÓN DE LA PIEZA), LOI (PÉRDIDA DE PESO POR INGNICIÓN), AA (ABSORCIÓN DE AGUA), CONTR (CONTRACCIÓN LINEAL), RESIS (RESISTENCIA A FLEXIÓN)

Tabla 36. Valores iniciales de las propiedades tecnológicas aplicados en la optimización de la mezcla arcilla/ sedimento marino, pieza prensada (SP)

DENS (Kg/m ³)	LOI (%)	AA (%)	CONTR (%)
2220	8,6	1,7	2

*DENS (DENSIDAD DESPUÉS DE COCCIÓN DE LA PIEZA), LOI (PÉRDIDA DE PESO POR INGNICIÓN), AA (ABSORCIÓN DE AGUA), CONTR (CONTRACCIÓN LINEAL)

Tabla 37. Valores iniciales de las propiedades tecnológicas aplicados en la optimización de la mezcla arcilla/ sedimento marino, pieza extruida (SE)

DENS (Kg/m ³)	LOI (%)	AA (%)	CONTR (%)
2500	6	5	8

*DENS (DENSIDAD DESPUÉS DE COCCIÓN DE LA PIEZA), LOI (PÉRDIDA DE PESO POR INGNICIÓN), AA (ABSORCIÓN DE AGUA), CONTR (CONTRACCIÓN LINEAL)

- Desde el punto de vista medioambiental

Tabla 38. Valores iniciales de las propiedades medioambientales (L/S=10) aplicados en la optimización de la mezcla arcilla/ arena verde tipo 1 (AV1)

As (mg/l)	F ⁻ (mg/l)	Cl ⁻ (mg/l)	SO ₄ ⁼ (mg/l)	Cr (mg/l)
0,1	0,8	1,6	90	0,65

Tabla 39. Valores iniciales de las propiedades medioambientales (L/S=2 y L/S=10) aplicados en la optimización de la mezcla arcilla/ arena verde tipo 2 (AV2)

Ba (mg/l)		Cr (mg/l)		F ⁻ (mg/l)		Cl ⁻ (mg/l)		SO ₄ ⁼ (mg/l)	
L/S=2	L/S=10	L/S=2	L/S=10	L/S=2	L/S=10	L/S=2	L/S=10	L/S=2	L/S=10
0,2	0,14	0,67	0,23	0,2	0,8	52,8	35,6	1356	35,6

Tabla 40. Valores iniciales de las propiedades medioambientales (L/S=10) aplicados en la optimización de la mezcla arcilla/ arena de machería (AM)

As (mg/l)	F ⁻ (mg/l)	Cl ⁻ (mg/l)	SO ₄ ⁼ (mg/l)	Cr (mg/l)
0,06	0,75	1,7	91	0,65

Tabla 41. Valores iniciales de las propiedades medioambientales (L/S=2 y L/S=10) aplicados en la optimización de la mezcla arcilla/ sedimento marino, pieza prensada (SP)

Zn (mg/l)		Ba (mg/l)		As (mg/l)		F (mg/l)		Cl ⁻ (mg/l)		SO ₄ ⁼ (mg/l)	
L/S=2	L/S=10	L/S=2	L/S=10	L/S=2	L/S=10	L/S=2	L/S=10	L/S=2	L/S=10	L/S=2	L/S=10
0,24	0,05	0,1	0,05	0,06	0,04	0,35	0,15	6	1,4	211	51

Tabla 42. Valores iniciales de las propiedades medioambientales (L/S=2 y L/S=10) aplicados en la optimización de la mezcla arcilla/ sedimento marino, pieza extruida (SE)

Zn (mg/l)		Ba (mg/l)		As (mg/l)		F (mg/l)		Cl ⁻ (mg/l)		SO ₄ ⁼ (mg/l)	
L/S=2	L/S=10	L/S=2	L/S=10	L/S=2	L/S=10	L/S=2	L/S=10	L/S=2	L/S=10	L/S=2	L/S=10
0,06	0,05	0,09	0,03	0,07	0,05	0,89	0,42	15	3,5	529	129

3. RESULTADOS

3. RESULTADOS

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos en el proceso optimización de la mezcla arcilla-residuo. En base a los datos experimentales disponibles, se han determinado los máximos porcentaje de arenas de fundición y sedimentos marinos dragados que permitirán obtener cuerpos cerámicos arcilla/residuo que minimicen el coste fabricación con respecto a una pieza de cerámica sin contenido de residuo (blanco) y cumplan los requerimientos tecnológicos y medioambientales seleccionados. Por tanto, la optimización se llevará a cabo empleando dos funciones objetivo: minimización de los costes de fabricación (MIN COSTES) y maximizando el porcentaje de residuo a incorporar en la matriz (MAX X, siendo x el porcentaje óptimo de residuo). Cabe destacar que, en todos los casos de estudio, los resultados obtenidos en la minimización de costes y los alcanzados maximizando el porcentaje de residuo son iguales. Esto sucede porque, como se comentó en el capítulo de materiales y métodos, la incorporación de material residual en la elaboración de piezas cerámicas supone un ahorro en los costes de fabricación frente al coste vinculado a la fabricación del blanco (C=36.3 euros/Tm pieza cerámica). Este ahorro se experimenta desde el punto de vista de la materia prima y de los costes energéticos. A grandes rasgos y de acuerdo a los resultados obtenidos de la optimización en este trabajo, se puede decir que una mayor incorporación de residuo en el proceso cerámico da lugar a los menores costes de fabricación, y a la inversa. En las tablas de resultados no se especificará si el resultado corresponde a la función objetivo MIN COSTES o MAX x, dado que en ambos casos son iguales entre sí.

A continuación detalla la estructura de las tablas de resultados.

En una primera aproximación se ha llevado a cabo la optimización de la mezcla arcilla/residuo únicamente desde el punto de vista de las propiedades tecnológicas (véase en las tablas, **TECNO y TECNOLÓGICAS**). Los límites establecidos para estas propiedades se corresponden con el $\pm 15\%$, $\pm 25\%$, y \pm

35% de la propiedad física del blanco, denominando a los casos de estudios **TECNOLÓGICAS 15%**, **TECNOLÓGICAS 25%** y **TECNOLÓGICAS 35%**, respectivamente. Estos límites se establecen teóricamente considerando que, si la pieza blanco presenta unas características técnicas adecuadas, una variación del entorno del 15%, 25%, y 35% de las mismas serán a su vez admisibles.

A continuación, se incorpora al proceso de optimización las restricciones medioambientales **(MA)**. En primer lugar, se ha tomado como límite de las propiedades medioambientales los valores máximo de deposición de los contaminantes en vertedero inertes ⁽⁴⁸⁾ **(MA (V.I))**. Por otra parte, dado que ya solamente la arcilla presenta un alto contenido en ciertos contaminantes, se ha considerado que el límite superior de los contaminantes debería ser el límite correspondiente en vertedero inerte más el nivel de contaminante presente en el blanco **(MA (V.I + X0))**.

Por otro lado, se diferencian otros dos escenarios de estudio, considerando que los costes de transporte del residuo desde el origen de los mismos hasta la cerámica son nulos (en las tablas, **TRANSPORTE GRATUITO**) y otro caso atendiendo al coste que supone dicho transporte **(COSTE DE TRANSPORTE)** (véase capítulo de materiales y métodos, $C_{\text{camión}} = 0,13 \text{ Euros/Tm mercancía} \cdot \text{km}$ ⁽⁴⁷⁾).

En el contenido de la tabla de muestra el valor del porcentaje óptimo de residuo (**x**, %) y los costes asociados al proceso de elaboración del cuerpo cerámico (**C**, Euros /Tm pieza cerámica). Además se muestra la propiedad limitante, es decir, la característica que impide que el porcentaje de residuo a incorporar en el proceso sea mayor. También, se proporciona el ahorro económico (**∇**, %) que conlleva el proceso total de fabricación de la pieza cerámica frente a la elaboración de una pieza cerámica elaborada solo con arcilla (blanco, $C=36.3 \text{ euros/Tm pieza cerámica}$).

Para todos los procesos de optimización se ha simplificado la fabricación a la cantidad de 1 Tonelada de pieza cerámica.

Seguidamente, se procede a comentar los resultados obtenidos en el proceso de optimización de cada mezcla arcilla/residuo.

3.1. OPTIMIZACIÓN MATEMÁTICA DE LA MEZCLA ARCILLA/ ARENA VERDE TIPO 1 (AV1)

A continuación se muestran los resultados obtenidos en el proceso de optimización de la mezcla arenas verdes 1-arcilla.

Tabla 43. Resultados de la optimización de la mezcla arcilla/arena verde tipo 1 (AV1)

AV 1	TECNOLÓGICAS 15%			TECNOLÓGICAS 25%			TECNOLÓGICAS 35%		
	TECNO	MA (V.I)	MA (V.I+ X0)	TECNO	MA (V.I)	MA (V.I+ X0)	TECNO	MA (V.I)	MA (V.I+ X0)
TRANSPORTE GRATUITO	x=16.22	NO CUMPLE LIX Cr Y LIX As	x=16.22	x=27.2	NO CUMPLE LIX Cr Y LIX As	x=20.86	x=31.93	NO CUMPLE LIX Cr Y LIX As	x=20.86
	C=32.30		C=32.30	C=29.62		C=31.17	C=28.47		C=31.17
	∇11%		∇11%	∇18%		∇14%	∇21%		∇14%
	CONTR		CONTR	RESIS		LIX As	RESIS		LIX As
COSTE TRANSPORTE	x=16.22	NO CUMPLE LIX Cr Y LIX As	x=16.22	x=27.2	NO CUMPLE LIX Cr Y LIX As	x=20.86	x=31.93	NO CUMPLE LIX Cr Y LIX As	x=20.86
	C=33.06		C=33.06	C=30.89		C=32.14	C=29.96		C=32.14
	∇9%		∇9%	∇15%		∇11%	∇17%		∇11%
	CONTR		CONTR	RESIS		LIX As	RESIS		LIX As

*CONTR (CONTRACCIÓN LINEAL), RESIS (RESISTENCIA A FLEXIÓN)

*LIX, CONCENTRACIÓN DE ESPECIE QUÍMICA LIXIVIADA

Cuando se lleva a cabo la optimización únicamente desde el punto de vista tecnológico y se toman como límites TECNOLÓGICAS 15%, se obtiene un porcentaje óptimo de residuo a incorporar en la mezcla arena-arcilla del 16.22%. Este proceso de optimización está limitado por el valor de la contracción física de la pieza cerámica final y conlleva un ahorro del 11% con respecto a la elaboración

del blanco. Por su parte, cuando se trabaja con TECNOLÓGICAS 15% asumiendo como límites medioambientales los límites de vertido en vertedero de residuos inertes (MA (V.I)) no se obtienen resultados en la optimización dado los contenidos en especies lixiviadas de cromo y arsénico superan dichos límites. En cambio, cuando se asumen como límites medioambientales MA (V.I+X0), los resultados obtenidos en la optimización son los mismos que en el primer caso, donde solamente se atendía a los aspectos tecnológicos. Por consiguiente, el proceso está condicionado únicamente por las restricciones tecnológicas.

Por otra parte, cuando se establecen como límites TECNOLÓGICAS 25%, se alcanza un porcentaje óptimo de arena verde a incorporar a la mezcla residuo-arcilla del 27.2%. Este valor está sometido a la restricción de la resistencia física a tracción de la pieza cerámica final, suponiendo el proceso de elaboración de la misma un ahorro del 18% frente a la fabricación del blanco. Cuando se trabaja con aspectos medioambientales, es necesario establecer los límites correspondientes al valor del contaminante en vertedero inerte más el valor de ese mismo contaminante en el blanco, así se consigue superar la restricción establecida por la concentración de lixiviado de arsénico y cromo. En este caso, se obtendría un valor de porcentaje óptimo de arena verde del 20.86%, limitado esta vez por la concentración de lixiviado de arsénico.

Tomando como límites tecnológicos los valores correspondientes a TECNOLÓGICAS 35% se obtiene un porcentaje óptimo de residuo mayor que en los casos anteriores. Unos límites tecnológicos más amplios, permiten incorporar 31.93% de arena verde al proceso de mezcla con un ahorro relacionado con los costes totales de fabricación frente al blanco del 21%.

Para concluir, en el caso de que haya que hacer frente a los costes derivados del transporte de las arenas verdes desde la fundición hasta la cerámica, los porcentajes óptimos obtenidos en el proceso son los mismos que si

se consideran portes nulos. Únicamente, como es lógico, el ahorro experimentado menor. Para los tres casos de estudio (TECNOLÓGICAS 15%, TECNOLÓGICAS 25% y TECNOLÓGICAS 35%) cuando se asumen los costes de transporte del residuo el ahorro se ve reducido en un 3%.

3.2. OPTIMIZACIÓN MATEMÁTICA DE LA MEZCLA ARCILLA/ ARENA VERDE TIPO 2 (AV2)

En este apartado se muestran los resultados obtenidos en la optimización de la mezcla arcilla- arenas verdes tipo 2 (AV2).

Tabla 44. Resultados de la optimización de la mezcla arcilla/arena verde tipo 2 (AV2)

AV 2	TECNOLÓGICAS 15%			TECNOLÓGICAS 25%			TECNOLÓGICAS 35%		
	TECNO	MA (V.I)	MA (V.I+ X0)	TECNO	MA (V.I)	MA (V.I+ X0)	TECNO	MA (V.I)	MA (V.I+ X0)
TRANSPORTE GRATUITO	x=0,35	NO CUMPLE LIX Cr LIX SO4	x=0,14	x=0,23	NO CUMPLE LIX Cr LIX SO4	x=0,14	x=0,93	NO CUMPLE LIX Cr LIX SO4	x=0,14
	C=36,17		C=36,21	C=36,20		C=36,21	C=36,02		C=36,21
	∇0,3%		∇0,2%	∇0,2%		∇0,2%	∇0,8%		∇0,2%
	CONTR		LIX CR	RESIS		LIX CR	CONTR		LIX CR
COSTE TRANSPORTE	NO ÓPTIMO ENCONTRADO	NO ÓPTIMO ENCONTRADO	NO ÓPTIMO ENCONTRADO	NO ÓPTIMO ENCONTRADO	NO ÓPTIMO ENCONTRADO	NO ÓPTIMO ENCONTRADO	NO ÓPTIMO ENCONTRADO	NO ÓPTIMO ENCONTRADO	NO ÓPTIMO ENCONTRADO

*CONTR (CONTRACCIÓN LINEAL), RESIS (RESISTENCIA A FLEXIÓN)

*LIX, CONCENTRACIÓN DE ESPECIE QUÍMICA LIXIVIADA

En líneas generales cabe destacar que los porcentajes de residuo a incorporar en la mezcla optimizada son bajos en comparación con los obtenidos en el resto de escenarios de estudio. En ninguna de las situaciones se alcanza el 1% de arena verde en la mezcla arcillosa.

Seguidamente se detallarán los resultados alcanzados en cada caso.

En lugar, cuando se aceptan como límites tecnológicos TECNOLÓGICOS 15% y solamente se atiende estos, se obtiene un porcentaje óptimo de residuo del 0.35%. Este proceso de optimización está limitado por el valor de la contracción física de la pieza cerámica final y supone un ahorro del 0.3% con respecto a la fabricación del blanco.

Por otra parte, con TECNOLÓGICAS 25%, se alcanza un porcentaje óptimo de arena verde a incorporar a la mezcla residuo-arcilla del 0.23%. Esta operación se encuentra restringida por el valor de la resistencia física a tracción de la pieza cerámica final y supone un ahorro del 0.2% frente al blanco.

Por último, desde el punto de vista tecnológico, si se trabaja con TECNOLÓGICAS 35% se alcanza un 0.93% de AV2, limitado en este caso por el valor de la contracción física de la pieza moldeada. El ahorro experimentado es del 0.8%.

Cuando se lleva a cabo la optimización, además, desde el punto de vista medioambiental, se observa que la concentración de lixiviado de cromo y sulfatos es problemática. Esto es debido a que la arcilla empleada en la mezcla presenta valores de concentración de lixiviado de cromo y sulfatos muy superiores a los límites de deposición en vertedero inerte. Por ello, se trabaja con unos límites medioambientales más permisivos, los valores de contaminante correspondientes al límite en vertedero inerte más la concentración de dicho contaminante asociada al blanco (MA (V.I+X0)). Cuando se trabaja con estos últimos límites, para los tres escenarios tecnológicos, se obtiene un porcentaje óptimo de arena verde del 14%, con un ahorro asociado del 0.3% limitado por la concentración de lixiviado de Cromo.

Para concluir, en el caso de que haya que hacer frente a los costes derivados del transporte de las arenas verdes desde la fundición hasta la cerámica, no se obtienen resultados óptimos. Este ocurre porque no es posible incorporar un porcentaje de residuo a la mezcla arcillosa que lleve asociado un coste de proceso menor que los costes de la fabricación de la pieza blanco (36,2 Euros/ Tm pieza cerámica).

3.3. OPTIMIZACIÓN MATEMÁTICA DE LA MEZCLA ARCILLA/ ARENA DE MACHERÍA (AM)

En este apartado se exponen los resultados obtenidos de la optimización de la mezcla arcilla/arena de machería.

Tabla 45. Resultados de la optimización de la mezcla arcilla/arena de machería (AM)

AM	TECNOLÓGICAS 15%			TECNOLÓGICAS 25%			TECNOLÓGICAS 35%		
	TECNO	MA (V.I)	MA (V.I+ X0)	TECNO	MA (V.I)	MA (V.I+ X0)	TECNO	MA (V.I)	MA (V.I+ X0)
TRANSPORTE GRATUITO	x=6.84	NO CUMPLE LIX Cr Y LIX As	x=6.84	x=10.21	NO CUMPLE LIX Cr Y LIX As	x=10.21	x=14.67	NO CUMPLE LIX Cr Y LIX As	x=14.67
	C=34.58		C=34.58	C=33.76		C=33.76	C=32.67		C=32.67
	∇5%		∇5%	∇7%		∇7%	∇10%		∇10%
	AA		AA	AA		AA	AA		AA
COSTE TRANSPORTE	x=6.84	NO CUMPLE LIX Cr Y LIX As	x=6.84	x=10.21	NO CUMPLE LIX Cr Y LIX As	x=10.21	x=14.67	NO CUMPLE LIX Cr Y LIX As	x=14.67
	C=34.90		C=34.90	C=34.24		C=34.24	C=33.36		C=33.36
	∇4%		∇4%	∇6%		∇6%	∇8%		∇8%
	AA		AA	AA		AA	AA		AA

*AA (ABSORCIÓN DE AGUA)

*LIX, CONCENTRACIÓN DE ESPECIE QUÍMICA LIXIVIADA

Tal y como se observa en la tabla, cuando se lleva a cabo el proceso de optimización con límites TECNOLÓGICOS 15%, se obtiene que el porcentaje de residuo a incorporar a la mezcla arena machería-arcilla es del 6.84% de arena de machería, suponiendo un ahorro del 5% con respecto a la fabricación del blanco.

Este porcentaje máximo de arena de machería está condicionado por nivel de agua que puede absorber la pieza cerámica final.

Como en resto de las mezclas residuo-arcilla, se han estudiado las optimizaciones de mezcla con límites tecnológicos al 25% y al 35%. Para TECNOLÓGICAS 25% se permite incorporar a la mezcla un 10.21% de arena de machería, con un ahorro asociado del 7% y para TECNOLÓGICAS 35%, un 14.67% de arena de machería con un ahorro del 10%. En los tres escenarios tecnológicos, la propiedad limitante es la absorción de agua de la pieza moldeada.

Cuando se trabaja con propiedades medioambientales, estableciendo como límites los correspondientes a vertedero inerte, no se obtienen resultados en la optimización. El proceso no encuentra ningún valor de porcentaje de arena de machería a incorporar a la mezcla que dé lugar a unas concentraciones de lixiviado de cromo y arsénico en la mezcla menores a las admisibles en vertedero inerte. Por ello, si se quiere llevar a cabo la optimización desde el punto de vista medioambiental habrá que fijar los límites de dichas propiedades en los valores correspondientes del blanco más el límite de vertedero inerte ($MA (V.I+X0)$). Esto ocurre porque la arcilla que se está empleando en el proceso de mezcla contiene, por sí misma, un nivel de lixiviado de cromo y arsénico ($As=0.05771$ mg/l, $Cr=0.70$ mg/l) superior a la concentración máxima admisible en vertedero inerte ($As=0.05$ mg/l, $Cr=0.05$ mg/l).

Cuando se lleva a cabo la optimización tecnológica y se consideran los aspectos medioambientales $MA (V.I+X0)$, los resultados son los mismos que cuando se trabaja únicamente desde el punto de vista tecnológico. Esto significa que el proceso de optimización está dominado por las restricciones tecnológicas, en concreto por la absorción de agua de la pieza cerámica final.

Por su parte, cuando se asumen los costes del transporte del residuo desde su punto de generación hasta la cerámica, los valores óptimos de residuo obtenidos son los mismos que al considerar costes de transporte gratuitos. Como es lógico, el ahorro generado con respecto a la elaboración del blanco será menor, sufriendo una reducción del orden del 1%.

3.4. OPTIMIZACIÓN MATEMÁTICA DE LA MEZCLA ARCILLA/ SEDIMENTO MARINO, PIEZA SEGUIDAMENTE PRENSADA (SP)

En la tabla 46 se muestran los resultados de la optimización del proceso de mezcla de la arcilla con los sedimentos marinos, con el posterior proceso prensado de la pieza cerámica.

Tabla 46. Resultados de la optimización de la mezcla arcilla/ sedimento marino, pieza seguidamente prensada (SP)

SP	TECNOLÓGICAS 15%			TECNOLÓGICAS 25%			TECNOLÓGICAS 35%		
	TECNO	MA (V.I)	MA (V.I+ X0)	TECNO	MA (V.I)	MA (V.I+ X0)	TECNO	MA (V.I)	MA (V.I+ X0)
TRANSPORTE GRATUITO	x=6.58	NO CUMPLE LIX As	x=6.58	x=9.67	NO CUMPLE LIX As	x=9.67	x=10.70	NO CUMPLE LIX As	x=10.70
	C=34.65		C=34.65	C=33.89		C=33.89	C=33.64		C=33.64
	∇4%		∇4%	∇7%		∇7%	∇7%		∇7%
	LOI		LOI	CONTR		CONTR	AA		AA
COSTE TRANSPORTE	x=6.58	NO CUMPLE LIX As	x=6.58	x=9.67	NO CUMPLE LIX As	x=9.67	x=10.70	NO CUMPLE LIX As	x=10.70
	C=35.19		C=35.19	C=34.69		C=34.69	C=34.53		C=34.53
	∇3%		∇3%	∇4%		∇4%	∇5%		∇5%
	LOI		LOI	CONTR		CONTR	AA		AA

*LOI (PÉRDIDA DE PESO POR IGNICIÓN), AA (ABSORCIÓN DE AGUA), CONTR (CONTRACCIÓN LINEAL),

*LIX, CONCENTRACIÓN DE ESPECIE QUÍMICA LIXIVIADA

Llevando a cabo la optimización únicamente sujeto a restricciones tecnológicas, se ve que como el porcentaje óptimo a incorporar a la mezcla arcilla residuo aumenta a medida que los límites tecnológicos son más generosos y, por su parte, los costes totales de proceso de ven reducidos. Cuando se trabaja con

TECNOLÓGICAS 15%, el porcentaje óptimo de sedimento es de 6.58%, limitado por la pérdida de peso de la pieza final (LOI) y suponiendo un ahorro en cuanto costes de fabricación del 4%, frente a la elaboración de la pieza blanco. Para TECNOLÓGICAS 25% se permite incorporar 9.67% de sedimento. Este proceso está restringido por la contracción de la pieza moldeada y conlleva un ahorro del 7%. Por último, si las restricciones fluctúan según TECNOLÓGICAS 35% el nivel máximo de sedimento que se puede introducir en la mezcla arcillosa es de 10.70%, limitado por la absorción de agua y con un ahorro asociado del 7%.

Como se ha comentado, los costes totales disminuyen a medida que se incorpora mayor proporción de residuo en la mezcla, aunque se debe destacar que la diferencia de ahorro entre los tres supuestos de estudio tecnológico (TECNOLÓGICAS 15%, 25% y 35%) no es demasiado alta (ahorro del 4%, 7% y 7%, respectivamente), siendo insignificante entre los casos de 25% y 35%.

Por otro lado, si llevamos a cabo el proceso de optimización además desde el punto de vista medioambiental, se debe trabajar con límites medioambientales MA (V.I+X0). Esto se debe a que a medida que aumenta el nivel de sedimento en la mezcla arcillosa, la concentración de arsénico se ve potenciada, alcanzando niveles muy superiores a los admisibles en vertedero ($As=0.05$ mg/l). Esto supone un gran inconveniente ya que a pesar de que técnicamente los porcentajes permitidos en la mezcla arcillosa no son muy llamativos (6,58%, 9,67% y 10,70%) son valores que permiten un ahorro económico con respecto a la elaboración de una pieza sin contenido de residuo.

Esta problemática reside en la composición de los sedimentos. Los sedimentos empleados, procedente de la Ría de San Martín de la Arena (Cuchía) contienen altos niveles de arsénico. Por ello, en este trabajo se han buscado alternativas a estos sedimentos. Por un lado el tratamiento de estos sedimentos para reducir su contenido en arsénico o bien el empleo de otros sedimentos marinos en el proceso de elaboración cerámica.

No obstante, aplicando los límites medioambientales MA (V.I+X0), los resultados de la optimización son los mismos que en el caso de llevar a cabo la optimización solamente bajo criterios tecnológicos. Por ello, se puede afirmar que el proceso de mezcla sedimento-arcilla con el posterior prensado está condicionado por los aspectos técnicos.

3.5. OPTIMIZACIÓN MATEMÁTICA DE LA MEZCLA ARCILLA/ SEDIMENTO MARINO, PIEZA SEGUIDAMENTE EXTRUSIONADA (SE)

En la tabla 47 se muestran los resultados de la optimización del proceso de mezcla de los sedimentos marinos con la arcilla, con la consiguiente extrusión de la pieza cerámica.

Tabla 47. Resultados de la optimización de la mezcla arcilla/ sedimento marino, pieza seguidamente extruída (SE)

SE	TECNOLÓGICAS 15%			TECNOLÓGICAS 25%			TECNOLÓGICAS 35%			
	TECNO	MA (V.I)	MA (V.I+ X0)	TECNO	MA (V.I)	MA (V.I+ X0)	TECNO	MA (V.I)	MA (V.I+ X0)	
TRANSPORTE GRATUITO	NO CUMPLE CONTR			x=11.62	NO CUMPLE LIX As y LIX SO4	MA (V.I+ X0)	x=11.62	x=15.52	NO CUMPLE LIX As y LIX SO4	x=15.52
				C=33.15			C=33.15	C=32.47		C=32.47
				∇8%			∇8%	∇10%		∇10%
				LOI			LOI	LOI		LOI
COSTE TRANSPORTE	NO CUMPLE CONTR			x=11.62	NO CUMPLE LIX As y LIX SO4	MA (V.I+ X0)	x=11.62	x=15.53	NO CUMPLE LIX As y LIX SO4	x=15.53
				C=34.38			C=34.38	C=33.76		C=33.76
				∇5%			∇5%	∇7%		∇7%
				LOI			LOI	LOI		LOI

*LOI (PÉRDIDA DE PESO POR IGNICIÓN), CONTR (CONTRACCIÓN LINEAL),

*LIX, CONCENTRACIÓN DE ESPECIE QUÍMICA LIXIVIADA

Cuando se lleva a cabo el proceso de optimización únicamente sujeto a restricciones tecnológicas, se ve que como el porcentaje óptimo a incorporar a la meza arcilla residuo aumenta a medida que los límites tecnológicos son más generosos y, por su parte, los costes totales de proceso de ven reducidos. Cuando

los límites tecnológicos se establecen en $\pm 15\%$ no se obtienen resultados derivados del proceso de optimización dado que no se encuentra ningún valor de porcentaje de residuo que cumpla los límites establecidos para la propiedad de contracción de la pieza cerámica final.

Por su parte, cuando se trabaja con TECNOLOGÍAS 25% y TECNOLOGÍAS 35% se alcanza incorporar 11.62% y del 15.52% de sedimento, respectivamente. En ambos casos, la propiedad limitante es la pérdida de peso por ignición.

Por su parte, si se optimiza la mezcla desde el punto de vista tecnológico y medioambiental se debe trabajar con límites medioambientales equivalentes al valor del contaminante en vertedero inerte más nivel de contaminante en el blanco (MA (VI+X0)). La discusión es la misma que en el apartado anterior. Se están empleando sedimentos marinos con un alto nivel de arsénico, lo cual impide incorporar porcentajes notables de los mismos en la mezcla arcillosa. De igual manera, se deben atender como soluciones viables el tratamiento químico para la reducción de dicho contaminante e incluso la alternativa de uso de otros sedimentos de otros puntos de extracción. En esta ocasión, los niveles de sulfatos también son un impedimento a la hora de realizar la optimización de la mezcla arcilla/sedimento.

Estableciendo estos límites medioambientales, los resultados de la optimización son los mismos que en el caso de llevar a cabo la optimización solamente bajo aspectos tecnológicos, por lo que se puede afirmar que el proceso de mezcla sedimento-arcilla con el consiguiente prensado de la mezcla resultante está condicionada por las características físicas de la pieza cerámica, en concreto por la pérdida de peso por ignición.

Si se asumen los costes del transporte del residuo desde su punto de generación hasta la cerámica, los valores óptimos de residuo obtenidos son los mismos que al considerar costes de transporte nulos, sufriendo el ahorro experimentado una disminución del 3%, aproximadamente.

3.6. OTRAS ALTERNATIVAS DE PROCESO PARA LA OPTIMIZACIÓN DE LA MEZCLA ARCILLA/SEDIMENTO MARINO DRAGADO. TRATAMIENTO QUÍMICO DE SEDIMENTOS Y EMPLEO DE SEDIMENTOS DE OTROS PUERTOS ESPAÑOLES.

Tal y como se ha podido ver en el apartado de resultados, el alto contenido en arsénico de los sedimentos empleados es el principal inconveniente a la hora de optimizar la mezcla arcilla-sedimento. Por lo tanto, se podrían plantear varias soluciones a esta problemática. En este proyecto, se van a presentar dos propuestas, teniendo en cuenta que la viabilidad de las mismas únicamente se podrá justificar desde el punto de vista teórico. Una de ellas será aplicar un tratamiento a los sedimentos utilizados con el objetivo de reducir el contenido en arsénico de los mismos y por otro lado, el uso de otros sedimentos procedentes de otros puertos españoles. A continuación vamos a presentar ambas alternativas

El tratamiento químico mediante el cual se permite reducir el contenido de arsénico en los sedimentos marinos dragados se denomina Proceso Novosol ⁽¹²⁾. Este procedimiento se encuentra patentado por una potente industria química y plástica de envergadura internacional. Dicha industrial tiene una de sus instalaciones situada en una localidad muy próxima a la zona de la toma de sedimentos.

El tratamiento Novosol consiste en dos fases complementarias e independientes. Estas etapas no producen residuos ni efluentes líquidos y son:

- FOSFATACION, por la cual se lleva a cabo la estabilización de metales pesados en una matriz sólida.
- CALCINACION. A través de esta fase se destruye la materia orgánica presente en el sedimento. Esta etapa se lleva a cabo en un rango de temperatura de 650°C -900 °C.

Adicionalmente, al llevarse a cabo una etapa de calcinación se eliminaría el contenido de agua presente en los sedimentos evitándose cualquier coste adicional que supondría una etapa de secado.

El coste de dicho tratamiento químico es aproximadamente de 75 euros por tonelada de sedimento húmedo (50% contenido de agua) ⁽¹²⁾.

En este trabajo se ha estimado una expresión que permita deducir, de manera estimativa, los costes vinculados a este tratamiento químico. Sería la siguiente,

$$Coste_tratamiento = C_{tratamientoN} \left(\frac{Euros}{Tm_{sed_húmedo}} \right) \cdot S_{húmedo}$$

La cantidad de sedimentos húmedo, $S_{húmedo}$ necesario para la producción planeada, se calcularía en base a la expresión;

$$S_{húmedo} = \frac{x}{100} \left(\frac{Tm_sedimento_seco}{Tm_ladrillo} \right) \cdot Producción \left(\frac{Tm_ladrillo}{año} \right) \cdot \frac{100Tm_sedimento_húmedo}{50Tm_sedimento_seco} = \frac{x \cdot Producción}{50} \left(\frac{Tm_sedimento_húmedo}{año} \right)$$

Luego,

$$Coste_tratamiento = C_{tratamientoN} \left(\frac{Euros}{Tm_{sed_húmedo}} \right) \cdot \frac{x \cdot Producción}{50} \left(\frac{Tm_sedimento_húmedo}{año} \right)$$

Donde;

- $C_{\text{tratamiento}}$ es 75 Euros / Tonelada de sedimento húmedo ⁽¹²⁾.
- x porcentaje de sedimento incorporado en la mezcla arcillosa

A continuación vamos a plantear un supuesto de optimización de una mezcla compuesta por arcilla y sedimentos tratados. Al ser unos sedimentos tratados consideramos que el contenido en arsénico de los mismos es inferior al límite establecido en vertedero inerte y que por tanto el proceso de optimización permite incorporar a la mezcla el máximo porcentaje de sedimento según los estudios experimentales en los que se base este proyecto ⁽⁴⁵⁾. Este porcentaje se corresponde con el 50% de sedimento por cada 1 tonelada de pieza cerámica. Esta situación se comparará con los resultados de optimización obtenidos sin llevar a cabo tratamiento químico. De acuerdo a los resultados obtenidos de la optimización de la mezcla arcilla-sedimentos, se permite incorporar un 10% de sedimento por cada tonelada de pieza cerámica moldeada (ver tablas de resultados, capítulos 4.4 y 4.5)

El coste total del proceso serían la suma de todos los costes individuales, que sería a su vez la función objetivo del problema optimizar.

Los costes a considerar serían los costes de arcilla, los costes energéticos, los costes de tratamiento y los costes de transporte. Los costes de transporte a tener en cuenta serían, los correspondientes al transporte de los sedimentos húmedos (origen) hasta la instalación industrial donde se tratarían los sedimentos (tto) y los relativos al traslado de los sedimentos secados desde la industria química (tto) hasta la cerámica (cerámica) donde se moldearán las piezas.

A continuación se detalla cada ecuación de coste,

- Coste de arcilla,

$$CA = C_{arcilla} \frac{\text{Euros}}{Tn_arcilla} \cdot \left(\frac{100-x}{100} \right) \frac{Tn_arcilla}{Tn_pieza} \cdot r \cdot \text{Producción } (\text{Toneladas_ladrillo})$$

Donde,

- x es el porcentaje de sedimento incorporado en la pieza cerámica.
- $C_{arcilla}$, es el coste correspondiente a la compra de la arcilla en el mercado. El precio de la tonelada de arcilla se considera de 10 euros ⁽⁴⁷⁾. Como se ha comentado anteriormente este valor engloba todos aquellos gastos relacionados con la disposición de una arcilla de calidad adecuada para el sector cerámico.
- r, es la proporción en que se encuentra presente la arcilla en la pieza cerámica. Se conoce que por cada kilogramo de ladrillo que se quiera fabricar se debe incluir 1,25 kg de arcilla en la mezcla con la arena (relación establecida experimentalmente).
-
- Coste energético

La ecuación empleada para describir los costes de energía es la que sigue;

$$\text{Coste_energético} = \text{Producción } (\text{Toneladas_ladrillo}) \cdot (CE + CGN + CG \left(\frac{\text{Euros}}{Tn_ladrillo} \right)) - \text{AHORRO}$$

Donde,

- CE, es el coste asociado al consumo eléctrico, establecido de 2.5 euros/Tm pieza fabricada ⁽⁴⁷⁾.
- CGN el coste de consumo de gas natural, de 20.5 euros/ Tm pieza fabricada ⁽⁴⁷⁾.

- CG, coste de gasóleo. Se considera de 0,75 euros/ Tm pieza fabricada ⁽⁴⁷⁾.

El ahorro vinculado se expresa matemáticamente a través de la ecuación;

$$AHORRO = \frac{x}{100} \left(\frac{Tn_residuo}{Tn_ladrillo} \right) \cdot \frac{0,5Tn_arcilla}{1Tn_residuo} \cdot \frac{1Tn_ladrillo}{1Tn_arcilla} \cdot (CE + CGN + CG) \left(\frac{Euros}{Tn_ladrillo} \right) \cdot Producción (Toneladas_ladrillo)$$

*incorporar un kilogramo de residuo en la fabricación de ladrillos es equivalente al uso de medio kilogramo de arcilla (relación establecida experimentalmente ⁽⁴⁵⁾).

- Siendo x, el porcentaje de sedimento incorporado en la pieza cerámica.
- Coste de tratamiento

$$Coste_tratamiento = C_{tratamiento} \left(\frac{Euros}{Tm_{sed_húmedo}} \right) \cdot \frac{x \cdot Producción}{50} \left(\frac{Tm_sedimento_húmedo}{año} \right)$$

Donde;

- C_{tratamiento} es 75 Euros / Tonelada de sedimento húmedo ⁽¹²⁾.
- x porcentaje de sedimento incorporado en la mezcla arcillosa.
- Coste de transporte. Se definen dos costes de proceso.
- El coste de transporte (coste transporte 1) de los sedimentos húmedos desde la toma de sedimentos (*origen*) hasta la instalación industrial donde

se tratarán los sedimentos (*tto*). Tales costes de calcularían en base a la siguiente expresión:

$$Coste_transporte_1 = C_{CAMION} \left(\frac{Euros}{Tm_{sed_húmedo} \cdot Km} \right) \cdot S_{húmedo} \cdot d_{origen-tto} \text{ (Km)}$$

$$S_{húmedo} = \frac{x}{100} \left(\frac{Tm_sedimento_seco}{Tm_ladrillo} \right) \cdot Producción \left(\frac{Tm_ladrillo}{año} \right) \cdot \frac{100 Tm_sedimento_húmedo}{50 Tm_sedimento_seco} = \frac{x \cdot Producción \left(\frac{Tm_sedimento_húmedo}{año} \right)}{50}$$

$$Coste_transporte_1 = C_{CAMION} \left(\frac{Euros}{Tm_{sed_húmedo} \cdot Km} \right) \cdot \frac{x \cdot Producción \left(\frac{Tm_sedimento_húmedo}{año} \right)}{50} \cdot d_{origen-tto} \text{ (Km)}$$

- $d_{origen-tto}$, la distancia entre el punto de toma de los sedimentos y la planta de tratamiento de los sedimentos de 10Km ,
 - x, el porcentaje de sedimento incorporado en la pieza cerámica.
 - $C_{camión}$ los costes asociados al porte, considerados de 0,13 euros /tonelada mercancía*km⁽⁴⁷⁾.
- El coste de transporte de los sedimentos secos (coste de transporte 2) desde la industria química (*tto*) hasta la cerámica (*cerámica*). Estos costes se obtendrían de acuerdo a la siguiente expresión:

$$Coste_transporte_2 = C_{CAMION} \left(\frac{Euros}{Tm_{sed_húmedo} \cdot Km} \right) \cdot S_{seco} \cdot d_{tto-cerámica} \text{ (Km)}$$

$$S_{seco} = \frac{x}{100} \left(\frac{Tm_sedimento_seco}{Tm_ladrillo} \right) \cdot Producción \left(\frac{Tm_ladrillo}{año} \right) = \frac{x \cdot Producción \left(\frac{Tm_sedimento_seco}{año} \right)}{100}$$

$$Coste_transporte_2 = C_{CAMION} \left(\frac{Euros}{Tm_{sed_húmedo} \cdot Km} \right) \cdot \frac{x \cdot Producción \left(\frac{Tm_sedimento_seco}{año} \right)}{100} \cdot d_{tto-cerámica} \text{ (Km)}$$

- $d_{tto-cerámica}$, la distancia entre la planta de tratamiento de los sedimentos y la cerámica, de 23 Km ,
- x, el porcentaje de sedimento incorporado en la pieza cerámica.

- $C_{\text{camión}}$ los costes asociados al porte, considerados de 0,13 euros /tonelada mercancía*km⁽⁴⁷⁾.

En la tabla 48 se muestran los costes asociados a la incorporación de sedimentos tratados (contenido en arsénico menor a límites de deposición en vertedero inerte, 50% sedimento por cada tonelada de pieza cerámica) y de sedimentos sin tratar (contenido en arsénico no admisible en vertedero inerte, 10% sedimento por cada tonelada de pieza cerámica).

Tabla 48. Comparativa de costes de fabricación de pieza cerámica con sedimentos tratados (x=50%) y sedimentos sin tratar (x=10%)

X	CA	CENER	CTRANS1	CTTO	CTRANS2	CTOTAL
50	6,25	17,81	1,30	75,00	1,50	101,86
10	11,25	22,56	0,83	0,00	0,00	34,64

- x, el porcentaje de sedimento incorporado en la pieza cerámica
- CA, coste de la arcilla.
- CENER, coste energético.
- CTRANS1, coste de transporte 1(origen de los sedimentos-planta de tratamiento químico).
- CTRANS2, coste de transporte (planta de tratamiento químico-cerámica).
- CTTO, coste de tratamiento químico de arsénico.
- CTOTAL, costes totales de fabricación

*todos los costes expresados en Euros /Tonelada de pieza cerámica

Como se observa en la tabla 48 el tratamiento llevado a cabo en los sedimentos para reducir su contenido en arsénico encarece mucho el coste total del proceso cerámico. Como resultado se obtendrían sedimentos marinos medioambientalmente sostenibles, pero el proceso que supondría sería económicamente inviable.

Por ello, se plantea una solución paralela al tratamiento. Esta vía consiste en la selección de sedimentos cuyo contenido en arsénico se encuentre por debajo de la concentración existente en los sedimentos procedentes de la Ría de San Martín (50 mg/kg en base seca). El material dragado alternativo sería extraído de puertos españoles. En el mapa siguiente se muestran los principales puertos comerciales de la costa española.



Figura 18. Principales puertos comerciales españoles

A continuación se muestra una tabla con la caracterización química de los sedimentos de los puertos españoles anteriormente citados.

Tabla 49. Caracterización química del material dragado de los principales puertos españoles (CA, Puerto de Cádiz; H, Puerto de Huelva; B, Puerto de Barcelona; C, Puerto de Cartagena; BI, Puerto de Bilbao; CO, Puerto de La Coruña; PA, Puerto de Pasajes

	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn	PCBs ^a	PAHs ^b
CA1	3.42	0.92	0.10	6.98	0.05	0.06	2.28	21.27	n.d. ^c	n.d.
CA2	30.77	1.32	14.94	202.80	1.98	20.14	86.90	378.25	144.90	n.d.
CA3	16.61	1.23	8.43	46.76	0.28	16.90	17.61	135.50	n.d.	n.d.
CA4	7.81	1.25	14.22	32.07	0.05	21.25	5.14	65.67	n.d.	n.d.
H1	840.00	4.35	32.89	1938.00	2.38	34.57	383.10	2458.00	2.00	n.d.
H2	531.00	2.50	24.10	1497.00	1.99	7.10	384.70	1857.00	2.29	n.d.
H3	273.00	1.32	8.13	772.00	1.20	129.00	217.60	1176.00	n.d.	n.d.
H4	4.70	n.d.	9.70	1.90	0.04	0.80	5.30	20.90	n.d.	n.d.
B1	17.39	0.93	105.20	74.88	0.94	18.87	86.66	253.80	49.20	0.28
B2	21.19	1.52	103.70	159.70	1.12	29.12	103.50	424.00	138.30	0.37
B3	18.56	0.62	59.53	102.10	1.15	22.24	91.90	219.70	85.30	0.61
B4	28.99	2.88	93.86	601.10	4.12	32.30	455.30	1165.00	272.90	1.80
C1	101.50	98.49	66.64	665.90	136.40	29.04	1397.00	8661.00	123.00	0.91
C2	64.71	17.47	45.61	313.40	32.71	15.33	748.30	1885.00	468.20	1.03
C3	88.00	31.88	57.57	453.30	115.20	19.32	1397.00	3310.00	107.60	0.66
C4	62.55	6.79	29.48	171.10	21.59	19.32	486.70	900.80	118.90	1.24
BI1	67.26	2.00	18.27	102.60	0.74	26.39	147.50	476.10	111.60	66.71
BI2	104.00	2.00	23.11	204.10	1.43	32.00	285.90	777.50	256.20	13.90
BI3	21.71	0.04	3.48	23.03	0.18	15.72	40.70	122.35	22.12	0.63
CO1	27.43	0.96	28.67	209.10	6.41	19.90	259.60	513.20	254.40	7.38
CO2	22.50	0.51	31.43	53.12	0.47	19.96	82.37	191.40	58.80	7.07
CO3	13.57	0.25	33.43	35.28	0.54	19.23	54.10	134.90	40.40	1.94
PA1	39.13	0.68	26.73	158.10	1.07	33.49	293.70	1085.00	610.00	n.d.
PA2	28.86	0.70	23.42	167.10	1.29	28.48	246.00	763.00	740.00	1.06
PA3	23.78	0.04	18.61	162.50	1.36	19.61	154.90	576.00	240.00	0.26

Results are expressed as mg kg⁻¹ dry weight basis except PCBs, in µg kg⁻¹ dry weight.

^a Σ₇-PCBs.

^b Σ₁₂-PAHs.

^c n.d. means not detected.

Tal y como puede observarse en la tabla 49 ⁽⁴⁹⁾ los puertos cuyo material dragado presenta un contenido en arsénico en base seca menor de 50 mg/Kg son el de Cádiz, Barcelona, Bilbao, La Coruña y Pasajes.

En este caso hay que hacer una valoración de los costes de transporte de tal manera que no supongan un aumento demasiado fuerte en los costes totales del proceso. En esta ocasión de nuevo se llevará a cabo el estudio suponiendo que se va a plantear la producción de 1 Tm de pieza cerámica, para lo cual se va a incorporar 10 Tm de sedimento por 100Tm de pieza cerámica ($x=10\%$)

En la siguiente tabla se reflejan los costes derivados del transporte de los sedimentos desde los distintos puertos citados (Cádiz, Barcelona, Bilbao, La

Coruña y Pasajes) hasta la cerámica donde se llevaría a cabo el proceso de producción de los elementos cerámicos así como los costes totales de fabricación.

Tabla 50. Cuadro de costes comparativo entre el uso de los sedimentos de los distintos puertos comerciales disponibles

PUERTO	DISTANCIA PUERTO-CERÁMICA (Km)	CTRANS (Euros/Tm ladrillo)*	CTOTAL (Euros/Tm ladrillo)	Contenido en Arsénico en base seca (mg/Kg)
Cádiz	943	24,518	58,328	3
Barcelona	744	19,344	53,154	18
Bilbao	139	3,614	37,424	21
La Coruña	418	10,868	44,678	13
Pasajes	242	6,292	40,102	23
<i>Requejada</i>	<i>87</i>	<i>2,262</i>	<i>36,072</i>	50

*Humedad de los sedimentos=50%.

*10%SEDIMENTO EN MEZCLA PARA LA PRODUCCION DE 1TM PIEZA CERÁMICA

CTOTAL=Coste total= coste materia prima (arcilla)+costes energéticos (gasóleo, gas natural y electricidad)+ (CTRANS, coste de transporte de los sedimentos desde el puerto hasta la cerámica (0,13 euros/Km*Tm sedimento húmedo))

Como se observa en la tabla 50, sería recomendable trabajar con material dragado procedente de los puertos de Bilbao, La Coruña y Pasajes, tanto económicamente como desde el punto de vista medioambiental. Desde el punto de vista medioambiental, los sedimentos con origen en estos puertos presentan un contenido en arsénico en base seca menor al valor característicos de los

sedimentos del puerto de Requejada (material dragado extraído en la Ría de San Martín) por lo que resultarían menos problemáticos en el proceso de optimización dado que la concentración de arsénico se encontraría dentro de los límites de vertedero inerte.

Por consiguiente, y dado que no existe la necesidad de reducir el contenido en arsénico de dichos sedimentos a través de un tratamiento adicional, esta alternativa resulta más viable ya que el empleo de sedimentos dragados de los puertos de Bilbao, Pasajes y La Coruña en la elaboración de piezas cerámicas supone un aumento de coste razonable con respecto al uso de los sedimentos de la Ría de San Martín.

4. CONCLUSIONES

4. CONCLUSIONES

Del desarrollo del presente proyecto se han obtenido las conclusiones que se expone a continuación.

❖ Desde el punto de vista tecnológico y considerando como función objetivo la minimización de los costes y/o la maximizando la cantidad de residuo a incorporar se observa:

- A medida que los límites tecnológicos son más amplios ($\pm 15\%$, $\pm 25\%$, $\pm 35\%$) el porcentaje de residuo que se permite incorporar en la mezcla arcillosa se incrementa.
- La mezcla arcilla/arena verde tipo 1 (AV1) es la que lleva asociado los menores costes de fabricación y permite incorporar el mayor porcentaje de residuo. Para cada escenario tecnológico ($\pm 15\%$, $\pm 25\%$, $\pm 35\%$) se permite incorporar 16 %, 27 % y 31 % de arena en la pieza cerámica, respectivamente.
- La mezcla arcilla/arena verde tipo 2 (AV2) es la que presenta características menos favorables, es decir, supone los mayores costes de proceso e introduce en la matriz cerámica el menor nivel de residuo. Para cada escenario tecnológico ($\pm 15\%$, $\pm 25\%$, $\pm 35\%$) se permite incorporar 0,3%, 0,2 % y 0,9% de AV2 en la pieza cerámica, respectivamente.
- Con respecto a las propiedades limitantes del proceso se observa que en el caso de las arenas verdes (tipo 1, AV1 y tipo 2, AV2) la restricción procede de la contracción y la resistencia a flexión de la pieza. En el caso de la mezcla arcilla/arena de machería (AM) está restringida por la absorción de agua.

- Desde el punto de vista tecnológico y medioambiental y considerando como función objetivo la minimización de los costes y/o la maximizando la cantidad de residuo a incorporar se observa:
 - Para ninguno de los escenarios tecnológicos ($\pm 15\%$, $\pm 25\%$, $\pm 35\%$) se obtienen resultados cuando se aplican como límites medioambientales los límites de admisión de especies lixiviadas correspondientes a vertedero inerte ⁽⁴⁸⁾ siendo el cromo, el arsénico y los sulfatos los compuestos que no cumplen los límites.
 - Cuando se establecen como límites medioambientales, el valor del contaminante más el nivel del mismo en la pieza blanco se observa:
 - La mezcla arcilla/arena verde tipo 1 (AV1) es la que conlleva los menos costes de fabricación. Para cada escenario tecnológico ($\pm 15\%$, $\pm 25\%$, $\pm 35\%$) se permite incorporar 16%, 20% y 20% de AV1 en la pieza cerámica.
 - La mezcla arcilla/arena verde tipo 2 (AV2) es la que presenta características menos favorables, dado a que supone los mayores costes de proceso asociados, permitiendo únicamente incorporar 0,14% de residuo.
 - Con respecto a las propiedades limitantes del proceso de optimización se observa que para la mezcla arcilla/arenas verdes (tipo 1 y tipo 2, AV1 y AV2) la limitación procede de la concentración de Arsénico y Cromo.

5. BIBLIOGRAFÍA

5. BIBLIOGRAFÍA

1. <http://www.hispalyt.es>, Diciembre 2010.
2. Rincón, J. Ma, Romero, M., Jordan, M. y Gutierrez, J.P. 2005. Materiales Inorgánicos en la Construcción para s. XXI, en: CEMCO- 2003, Ed. IEtcc, CSIC y Univ. Miguel Hernández. Elche.
3. CNAE, 2009. Clasificación Nacional de Actividades Económicas. <http://www.ine.es>, Instituto Nacional de Estadística. Febrero 2010.
4. IPPC, 2010. Directiva 96/61/CE. <http://eippcb.jrc.es>. European Integrated Pollution and prevention Control. Draft reference document on best available techniques in the ceramic manufacturing industry. Febrero de 2006.
5. IPPC BREF 1996. Anexo 5. <http://eippcb.jrc.es>. European Integrated Pollution and prevention Control. Draft reference document on best available techniques in the ceramic manufacturing industry. Febrero de 2006.
6. IPPC BREF 2006. <http://eippcb.jrc.es>. European Integrated Pollution and prevention Control. Draft reference document on best available techniques in the ceramic manufacturing industry. Febrero de 2006.
7. E. Cohen-Rosenthal, making sense out of industrial ecology: a framework for analysis and action, *J.Clean.Pro.*12 (2004) 1111-1123.
8. K.Hamer,V.Karius, Brick production with dredged harbour sediments, An industrial-scale experiment, *Waste manage.* 22 (2002) 501-530.
9. V. Karius, K. Hamer, pH and grain-size variation in leaching tests with bricks made of harbour sediments compared to commercial bricks, *Sci. Total Environ.* 278 (2001) 73-85.
10. N. Romero, A. Andrés, R. Alonso, J.R. Viguri, and J.Ma. Rincón. Sintering behaviour of ceramic bodies from contaminated marine sediments, *Ceram. Int.*334 (2008) 1917-1924.

11. D. Baruzzo, D. Minichelli, S. Bruckner, L. Fedrizzi, A. Bachiarrini, S. Maschio. Possible production of ceramic tiles from marine dredging spoils alone and mixed with other waste materials, *J. Hazard. Mater.* B134 (2006) 202-210.
12. Z. Lafhaj, M. Samara, F. Agostini, L. Boucard, F. Skoczylas, G. Depelsenaire, Polluted river sediments from the North region of France: Treatment with Novosol process and valorization in clay bricks, *Construct. Build. Mater.* 22 (2008) 755-762.
13. M. Samara, Z. Lafhaj, C. Chapiseau, Valorization of stabilized river sediments in fired clay bricks: Factory scale experiments, *J. Hazard. Mater.* 163 (2009) 701-710.
14. P. Turgut, H.M. Algin, Limestone dust and wood sawdust as brick material, *Build. Environ.* 42 (2007) 3399-3403.
15. S. Radomir, Characterization of stone sludges for their utilization in ceramic bodies, special tile and brick. Technical papers. *Interceram*, 60 (2001), [1], 57-62.
16. W. Acchar, F.A. Vieira, D. Hotza, Effect of marble and granite sludge in clay materials, *Mater. Sci. Eng.* 419 (2006) 306-309.
17. R.R. Menezes, H.S. Ferreira, G.A. Neves, H.D. Lira, H.C. Ferreira, Use of granite sawing waste in the production of ceramic bricks and tiles, *J. Eur. Ceram. Soc.* 25 (2005) 1149-1158.
18. P. Torres, H.R. Fernandes, S. Agathopoulos, D.U. Tulyaganov, J.M.F. Ferreira, Incorporation of granite cutting sludge in industrial porcelain tile formulations, *J. Eur. Ceram. Soc.* 24 (2004) 3177-3185.
19. S. N. Monteiro, J. Alexandre, J.I. Margem, R. Sánchez, C.M.F. Vieira, Incorporation of sludge waste from water treatment plant into red ceramic, *Construct. Build. Mater.* 22 (2008) 1281-1287.
20. M.M. Jordán, M.B. Almendro-Candel, M. Romero, J. Ma. Rincón, Application of sewage sludge in the manufacturing of ceramic tile bodies, *Apply. Clay Sci.* 30 (2005). 219-224.

21. J.A. Cusidó, L.V. Cremades, M. González, Gaseous emissions from ceramics manufactured with urban sewage sludge during firing processes, *Waste Manage.* 23 (2003) 273-280.
22. D.F. Lin, W.C.Chang, C.Yuan, H.L. Luo, Production and characterization of glazed tiles containing incinerated sewage sludge, *Waste Manage.* 28 (2008) 502-508.
23. L. Merino, L.F. Arévalo, F. Romero, Preparation and characterization of ceramic products by thermal treatment of sewage sludge ashes mixed with differnt additives, *Waste Manage.* 27 (2007) 1829-1844.
24. A. Zimmer, C.P. Bergmann, Fly ash of mineral coal as ceramic tiles raw material, *Waste Manage.* 27 (2007) 59-68.
25. K.L. Lin, Feseability study of using brick made from municipal solid waste incinerator using fly ash slag, *J. Hazard. Mater.* B137 (2006) 1810-1816.
26. G. De Casa, T. Mangialardi, A.E. Paolini, L. Piga, Physical-mechanical and environmental properties of sintered municipal incinerator fly ash, *Waste Manage.* 27 (2007) 238-247.
27. B. Wiebusch, M. Ozaki, H. Watanable, C.F. Seyfried, Assessment of leaching tests on construction material made of incinerator ash (sewage sludge). Investigations in Japan and Germany, *Water Sci. Technol.* 38 (1998) 195-205.
28. G. Cultrone, E. Sebastián, Fly as addition clayey materials to improve the quality of solid bricks, *Construct. Build. Mater.* 23 (2009) 1178-1184.
29. A. Christogerou, T. Kavas, Y. Pontikes, S. Koyas, Y. Tabak, G.N. Angelopoulos, Use of boron wastes in the production of heay clay ceramics, *Ceram. Int.* 35 (2009) 447-452.
30. T. Kavas, Use of boron waste as a fluxing agent in production of red mud brick, *Build. Environ.* 41 (2006) 1179-1783.
31. T. Uslu, A.I. Arol, Use of boron waste as additive in red bricks, *Waste Manage.* 24 (2004) 217-220.

32. M. Anderson, R.G. Skerratt, The inclusion of alum-based waterworks sludge (WTR) in commercial clay building bricks, *Tile Brick Int.* 19 (2003) 328-335.
33. M. Erol, S. Küçükbayrak, A. Ersoy-Mericboyu, Comparison of the properties of glass, glass-ceramic and ceramic materials produced from coal fly ash, *J. Hazard. Mater.* 153 (2008) 418-425.
34. A. Deng, P.J. Tikalsky, Geotechnical and leaching properties of flowable fill incorporating waste foundry sand, *Waste Manage.* 28 (2008) 2161-2170.
35. A. Coz, A. Andrés, S. Soriano, A. Irabien, Environmental behaviour of stabilized foundry sludge, *J. Hazard. Mater.* B109 (2004) 95-104.
36. M.C. Zanetti, S. Fiore, Foundry processes: the recovery of green molding sands for core operations, *Resour. Conserv. Recy.* 38 (2002) 234-254.
37. A. Coz, A. Andrés. 2001. Comportamiento ambiental de lodos de fundición estabilizados/solidificados (in Spanish) [Environmental behaviour of stabilized (solidified foundry sludge)]. Ph. D. thesis, University of Cantabria, Santander, Spain.
38. EC, European Waste Catalogue Draft. L5. 1991/689/EC, Off. J. Eur. Commum, 2002, 7.1.94 and 1.1.02.
39. <http://gams.com>. Enero 2010.
40. UNE, 2003. Caracterización de residuos. Lixiviación. Ensayo de conformidad para la lixiviación de residuos granulares y lodos. Parte 2: Ensayo por lotes de una etapa con una relación líquido sólido de 2 l/kg para materiales con un alto contenido en sólidos y con un tamaño de partícula inferior a 4 mm (con o sin reducción de tamaño). UNE-EN12457-1. Ensayo por lotes de una etapa con una relación líquido sólido de 10 l/kg para materiales con un alto contenido en sólidos y con un tamaño de partícula inferior a 4 mm (con o sin reducción de tamaño). UNE-EN 12457-2.
41. UNE, 2001. Métodos de ensayo de piezas para fábrica de albañilería. Parte 13: Determinación de la densidad absoluta seca y de la densidad aparente seca de piezas para fábrica de albañilería (excepto piedra natural). UNE-EN 772-13.

42. UNE, 2001. Caracterización de lodos. Determinación de la pérdida de peso por calcinación de la materia seca. UNE-EN 12879.
43. UNE, 2003. Ladrillos de arcilla cocida. Determinación de la absorción de agua. UNE 67-027-84 modificada EN771:1-2003 ANEXO C.
44. UNE, 1996. Determinación de la resistencia a flexión. UNE-EN 843-1, Parte 1.
45. R. Alonso, 2010. Valorización de sedimentos marinos contaminados y arenas de fundición residuales en procesos cerámicos: evaluación técnica y medioambiental. Tesis doctoral de la Universidad de Cantabria.
46. <http://www.synergy.com>. Enero 2010.
47. <http://www.igme.es>. Instituto geológico y minero de España. Enero 2010.
48. Decisión del consejo del 19 de Diciembre por la que se establecen los criterios y procedimientos de admisión de residuos en los vertederos con arreglo al Artículo 16 y al Anexo 2 de la Directiva 1999/31/CEE.
49. M.C. Casado-Martínez J.L. Buceta b, M.J. Belzunce c, T.A. DelValls .Using sediment quality guidelines for dredged material management in commercial ports from Spain. Environment International 32 (2006) 388-396.

6. ANEXOS

**ARENAS VERDES 1*

scalar elect coste de electricidad en euros por tonelada de ladrillo /2.5/;
scalar gn coste del gas natural en euros por tonelada de ladrillo /20.5/;
scalar gasoleo coste de gasoleo en euros por tonelada de ladrillo /0.75/;
scalar arci coste de la arcilla en euros por tonelada de arcilla /10/;
scalar r relacion entre kg arcilla y kg de ladrillo /1.25/;
scalar P produccion de ladrillos en toneladas al año /1/;
scalar ct coste de transporte en camion en euros por tn y km /0.13/;
scalar d distancia o-d en km /36/;

variables

coste

x porcentaje de residuo presente en el ladrillo

salNa

salK

salCa

salF

salCl

salSO4

lixF

lixNa

lixV

lixCl

lixK

lixCa

lixAs

lixSO4

lixCr

dens densidad

loi perdida de peso

abs absorcion de agua

contracc contraccion

resis resitencia fisica

ce coste energia

cmp coste materia prima

ctrans coste de transporte

coste coste total;

positive variables

**coste*

x porcentaje de residuo presente en el ladrillo

salNa

salK

salCa

salF

salCl

salSO4

lixF

lixNa

lixV

lixCl

lixK

lixCa

lixAs
lixSO4
lixCr
dens densidad
loi perdida de peso
abs absorcion de agua
contracc contraccion
resis resitencia fisica
ce coste energia
cmp coste materia prima
ctrans coste de transporte;

equations

eq1

eq2

eq3

eq4

eq5

eq6

eq7

eq8

eq9

eq10

eq11

eq12

eq13

eq14

eq15

eq16 densidad

eq17 loi

eq18 absorcion agua

eq19 contraccion

eq20 resis

c_ener coste de energia

c_materia coste de materia prima

c_trans coste de transporte

fo;

**Ecuaciones de las propiedades medioambientales*

**sales solubles*

eq1..salNa=e=2.8433+0.29902*x-0.081704*x**2+0.0054793*x**3-0.00013729*x**4
+1.1547e-6*x**5;

eq2..salK=e=3.3633-0.033828*x-0.030163*x**2+0.002272*x**3-5.7958e-5*x**4
+4.8764e-7*x**5;

eq3..salCa=e=116.21-8.4753*x+0.2655*x**2-0.001331*x**3-5.7184e-5*x**4
+5.9634e-7*x**5;

eq4..salF=e=5.11-0.8436*x+0.064496*x**2-0.0024034*x**3+4.2917e-5*x**4
-2.9321e-7*x**5;

eq5..salCl=e=2.29+0.57103*x-0.10594*x**2+0.00642*x**3-0.00015422*x**4
+1.272e-6*x**5;

eq6..salSO4=e=146.21-0.67741*x-0.84844*x**2+0.052744*x**3-0.0011532*x**4
+8.4972e-6*x**5;

**lixiviacion*

*LS10

eq7..lixF=e=0.768+0.034523*x-1.1251e-5*x**2-0.00024196*x**3+9.4875e-6*x**4
-1.0025e-7*x**5;
eq8..lixNa=e=0.93+1.1811*x-0.22717*x**2+0.014185*x**3-0.0003455*x**4
+2.8638e-6*x**5;
eq9..lixV=e=0.584-0.1194*x+0.01146*x**2-0.00049344*x**3+9.3708e-6*x**4
-6.3125e-8*x**5;
eq10..lixCl=e=1.6515+0.10459*x-0.020692*x**2+0.00127*x**3-3.0479e-5*x**4
+2.5008e-7*x**5;
eq11..lixK=e=0.4466+0.056935*x-0.008295*x**2+0.0004622*x**3-1.073e-5*x**4
+8.6533e-8*x**5;
eq12..lixCa=e=53.299-1.1992*x+0.251*x**2-0.022161*x**3+0.00065982*x**4
-6.2366e-6*x**5;
eq13..lixAs=e=0.05771-0.0092945*x+0.0017337*x**2-8.8507e-5*x**3+1.8411e-6*x**4
-1.3532e-8*x**5;
eq14..lixSO4=e=122.5-4.9167*x+0.67196*x**2-0.050514*x**3+0.0014205*x**4
-1.3029e-5*x**5;
eq15..lixCr=e=0.7073-0.031059*x+0.0047217*x**2-0.00028455*x**3+7.1933e-6*x**4
-6.2608e-8*x**5;

**Ecuaciones de las propiedades tecnologicas*

eq16..dens=e=2.0888e3-4.0555*x+3.9387e-1*x**2-3.7012e-2*x**3+1.0412e-3*x**4
-9.3250e-6*x**5;
eq17..loi=e=4.92+1.6683e-2*x-1.4125e-3*x**2+6.2916e-5*x**3-8.7499e-7*x**4
+2.4999e-9*x**5;
eq18..abs=e=5.53-4.8445e-1*x+7.0013e-2*x**2-3.6029e-3*x**3+7.9875e-5*x**4
-6.2583e-7*x**5;
eq19..contracc=e=6.98-1.0745e-1*x+5.2042e-3*x**2-1.7958e-4*x**3+2.4583e-6*x**4
-9.1666e-9*x**5;
eq20..resis=e=1.65e1-3.01e-1*x+3.6917e-2*x**2-2.0625e-3*x**3+4.0833e-5*x**4
-2.75e-7*x**5;

**Funcion objetivo*

c_ener.. ce=e=(elect+gn+gasoleo)*(1-0.005*x)*P;

c_materia.. cmp=e=arci*(100-x)*0.01*r*P;

c_trans.. ctrans=e=x*P*ct*d*0.01;

**fo.. coste=e=ce+cmp;*

fo.. coste=e=ce+cmp+ctrans;

**LIMITES*

x.up=50;

x.lo=0;

**15%*

dens.up=2400;

dens.lo=1776;

loi.up=5.7;

loi.lo=4.2;

abs.up=6.4;

abs.lo=4.7;

contracc.up=8;

contracc.lo=6;
 resis.up=19;
 resis.lo=14;
 *25%
 *dens.up=2611;
 *dens.lo=1567;
 *loi.up=6.15;
 *loi.lo=3.7;
 *abs.up=6.9;
 *abs.lo=4.15;
 *contracc.up=8.725;
 *contracc.lo=5.235;
 *resis.up=20.625;
 *resis.lo=12.375;
 *35%
 *dens.up=2820;
 *dens.lo=1358;
 *loi.up=6.6;
 *loi.lo=3.2;
 *abs.up=7.5;
 *abs.lo=3.6;
 *contracc.up=9.4;
 *contracc.lo=4.5;
 *resis.up=22.3;
 *resis.lo=10.7;
 x.l=20;
 dens.l=2000;
 loi.l=5;
 abs.l=5.5;
 contracc.l=5.3;
 resis.l=15;
 *LIX- INERTE sumando el valor del contaminante para x=0
 lixAs.up=0.11;
 lixCl.up=81.65;
 lixF.up=1.768;
 lixSO4.up=222.503;
 lixCr.up=0.7673;
 *LIX INERTE LS10
 *lixAs.up=0.05;
 *lixCl.up=80;
 *lixF.up=1;
 *lixSO4.up=100;
 *lixCr.up=0.05;
 *LIX-NO PELLIGROSO
 *lixAs.up=0.2;
 *lixCl.up=1500;
 *lixF.up=15;
 *lixSO4.up=2000;
 *lixCr.up=1;
 *LIX-PELI
 *lixAs.up=2.5;

```
*lixCl.up=2500;  
*lixF.up=50;  
*lixSO4.up=5000;  
*lixCr.up=7;  
*mass brick  
*resis.lo=10;  
*light brick  
*resis.lo=5;  
*Valores iniciales  
*X.L=50;  
*lixAs.l=0.05;  
*lixCl.l=1.5;  
*lixF.l=0.6;  
*lixSO4.l=120;  
*lixCr.l=0.7;  
*dens.l=1895;  
*loi.l=5;  
*abs.l=7.5;  
*contracc.l=4.5;  
*resis.l=11;  
OPTION NLP=MINOS;  
model prueba /all  
solve prueba using nlp minimizing coste;  
*solve prueba using nlp maximazing x ;
```

**ARENAS VERDES BLOQUE 2 min costes*

scalar elect coste de electricidad en euros por tonelada de ladrillo /2.5/;

scalar gn coste del gas natural en euros por tonelada de ladrillo /20.5/;

scalar gasoleo coste de gasoleo en euros por tonelada de ladrillo /0.75/;

scalar arci coste de la arcilla en euros por tonelada de arcilla /10/;

scalar r relacion entre kg arcilla y kg de ladrillo /1.25/;

scalar P produccion base de una tonelada de ladrillos /1/;

variables

x porcentaje de residuo presente en el ladrillo

EMI

dens densidad

loi perdida de peso

abs absorcion de agua

contracc contraccion

resis resistencia a flexion

salNa

salK

salCa

salF

salCl

salSO4

ph2

cond2

**redox2*

lixBa2

lixCr2

**lixF2*

lixCl2

lixSO42

ph10

cond10

**redox10*

lixBa10

lixCr10

lixF10

lixCl10

lixSO410

ce coste energia

cmp coste materia prima

coste coste total;

positive variables

x

EMI

dens,loi,abs,contracc,resis,ce,cmp

**coste*

salNa

salK

salCa

salF

salCl

salSO4

ph2
cond2
**redox2*
lixBa2
lixF2
lixCl2
lixCr2
lixSO42
ph10
cond10
**redox10*
lixZn10
lixBa10
lixF10
lixCl10
lixCr10
lixSO410;
equations
eq1 densidad
eq2 loi
eq3 absorcion agua
eq4 contraccion
eq5 resistencia a flexion
eq6 sales Na
eq7 sales K
eq8 sales Ca
eq9 sales F
eq10 sales Cl
eq11 sales SO4
eq12 ph LS2
**eq13 conductividad LS2*
eq14 redox LS2
eq15 Cr LS2
eq16 Ba LS2
**eq17 F LS2*
eq18 Cl LS2
eq19 SO4 LS2
eq20 ph LS10
**eq21 redox LS10*
eq22 cond 10
eq23 Cr LS10
eq24 Ba LS10
eq25 F LS10
eq26 Cl LS10
eq27 SO4 LS10
EQ28 CO2
c_ener coste de energia
c_materia coste de materia prima
fo;

**Ecuaciones de las propiedades TECNOLOGICAS*

eq1..Dens=e=1378+19.672*x-2.9291*x**2+0.19115*x**3-0.0053486*x**4
+5.5238e-5*x**5;

eq2..Loi=e=18.96+1.2443*x-0.27182*x**2+0.018224*x**3-0.00051059*x**4
+5.1105e-6*x**5;

eq3..Abs=e=26.55-0.26618*x+0.02597*x**2-0.0012273*x**3+1.0895e-5*x**4
+1.3143e-7*x**5;

eq4..Contracc=e=3.16+1.4675*x-0.31586*x**2+0.022968*x**3-0.00069143*x**4
+7.3752e-6*x**5;

eq5..Resis=e=7.17-1.6496*x+0.24939*x**2-0.015921*x**3+0.00045179*x**4
-4.6971e-6*x**5;

**Ecuaciones de las propiedades medioambientales*

**sales solubles*

eq6..salNa=e=3.66-1.1473*x+0.2822*x**2-0.021192*x**3+0.00063783*x**4
-6.7352e-6*x**5;

eq7..salK=e=11.72-1.6795*x+0.46331*x**2-0.037187*x**3+0.0011699*x**4
-1.2771e-5*x**5;

eq8..salCa=e=402.6-22.867*x+3.2328*x**2-0.24191*x**3+0.0083348*x**4
-0.00010191*x**5;

eq9..salF=e=1.275+0.17699*x+0.0061985*x**2-0.0013499*x**3+4.749e-5*x**4
-4.9714e-7*x**5;

eq10..salCl=e=20.425+0.88634*x-0.10027*x**2+0.0037229*x**3-4.5451e-5*x**4;

eq11..salSO4=e=296.09+131.4*x-25.059*x**2+1.7192*x**3-0.050078*x**4
+0.00052383*x**5;

**lixiviacion*

**LS2*

eq12..PH2=e=11.53-1.6221*x+0.35585*x**2-0.025792*x**3+0.00077339*x**4
-8.2571e-6*x**5;

*eq13..Redox2=e=-78+9.1205*x-2.4094*x**2+0.18982*x**3-0.0059657*x**4
*+6.5714e-5*x**5;

eq14..Cond2=e=7.95-2.814*x+0.469*x**2-0.031749*x**3+0.00093182*x**4
-9.881e-6*x**5;

eq15..lixCr2=e=0.67+0.75292*x-0.16515*x**2+0.011989*x**3-0.00035879*x**4
+3.8051e-6*x**5;

eq16..lixBa2=e=0.201-0.15882*x+0.032989*x**2-0.002425*x**3+7.4453e-5*x**4
-8.12e-7*x**5;

*eq17..lixF2=e=0.205-2.0128*x+0.46824*x**2-0.033416*x**3+0.00096366*x**4
*-9.8238e-6*x**5;

eq18..lixCl2=e=52.775+4.5815*x+0.39395*x**2-0.062864*x**3+0.0024142*x**4
-2.9325e-5*x**5;

eq19..lixSO42=e=1356.1+679.51*x-164.46*x**2+12.113*x**3-0.36352*x**4
+0.0038568*x**5;

**LS10*

eq20..Ph10=e=11.61-0.15786*x+0.037398*x**2-0.0022722*x**3+4.9219e-5*x**4
-3.1238e-7*x**5;

*eq21..Redox10=e=-89-11.984*x+2.9239*x**2-0.22331*x**3+0.0069312*x**4
*-7.5429e-5*x**5;

eq22..Cond10=e=3.125+0.034784*x-0.044922*x**2+0.0039793*x**3-0.000129*x**4
+1.4354e-6*x**5;

eq23..lixCr10=e=0.23-0.080792*x+0.012815*x**2-0.00073783*x**3+1.7583e-5*x**4

$-1.4552e-7x^{**5};$
 eq24..lixBa10=e=0.142+0.013509*x-0.0043184*x**2+0.00033403*x**3-1.023e-5*x**4
 +1.1086e-7*x**5;
 eq25..lixF10=e=0.81+1.1486*x-0.21426*x**2+0.014691*x**3-0.00043177*x**4
 +4.5714e-6*x**5;
 eq26..lixCl10=e=35.67+15.69*x-1.7764*x**2+0.086113*x**3-0.0019298*x**4
 +1.6543e-5*x**5;
 eq27..lixSO410=e=35.65+580.79*x-109.07*x**2+7.4955*x**3-0.21888*x**4
 +0.0022936*x**5;
**ECUACION DE EMISION DE CO2*
 EQ28..EMI=E=166+0.18477*x-0.26185*x**2+0.015195*x**3-0.00035448*x**4
 +2.8762e-6*x**5;
**Funcion objetivo*
 c_ener.. ce=e=(elect+gn+gasoleo)*(1-0.005*x)*P;
 c_materia.. cmp=e=arci*(100-x)*0.01*r*P;
 fo.. coste=e=ce+cmp;
**Limites*
**15%*
**dens.up=1584.7;*
**dens.lo=1171.3;*
**loi.up=21.8;*
**loi.lo=16.12;*
**contracc.up=3.63;*
**contracc.lo=2.69;*
**abs.up=30.53;*
**abs.lo=22.57;*
**resis.up=8.25;*
**resis.lo=6.09;*
**25%*
 dens.up=1722.5;
 dens.lo=1033.5;
 loi.up=23.7;
 loi.lo=14.22;
 contracc.up=3.95;
 contracc.lo=2.37;
 abs.up=33.19;
 abs.lo=19.91;
 resis.up=8.96;
 resis.lo=6.81;
**35%*
**dens.up=1860.3;*
**dens.lo=895.7;*
**loi.up=25.6;*
**loi.lo=12.32;*
**contracc.up=4.27;*
**contracc.lo=2.05;*
**abs.up=35.84;*
**abs.lo=17.25;*
**resis.up=9.68;*
**resis.lo=4.66;*
 x.up=35;

```
x.lo=0;
*LIX INERTE LS2
lixCR2.up=0.1;
lixBA2.up=3.5;
lixF2.up=2;
lixCL2.up=225;
lixSO42.up=280;
*LIX INERTE LS10
lixCR10.up=0.05;
lixBA10.up=2;
lixF10.up=1;
lixCL10.up=80;
lixSO410.up=100;
*lix inerte + x0
*ls2
*lixCR2.up=0.77;
*lixBA2.up=3.701;
*lixF2.up=2.205;
*lixCL2.up=277.78;
*lixSO42.up=1636.1;
*lixCR10.up=0.28;
*lixBA10.up=2.142;
*lixF10.up=1.81;
*lixCL10.up=115.67;
*lixSO410.up=135.65;
*Valores iniciales
option nlp=MINOS;
model prueba /all/;
*solve prueba using nlp maximazing x ;
solve prueba using nlp minimizing coste ;
```

*ARENAS MACHERÍA min costes

scalar elect coste de electricidad en euros por tonelada de ladrillo /2.5/;

scalar gn coste del gas natural en euros por tonelada de ladrillo /20.5/;

scalar gasoleo coste de gasoleo en euros por tonelada de ladrillo /0.75/;

scalar arci coste de la arcilla en euros por tonelada de arcilla /10/;

scalar r relacion entre kg arcilla y kg de ladrillo /1.25/;

SCALAR P PRODUCCION DE LADRILLOS EN TONELADAS AL AÑO /1/;

*scalar ct coste de transporte en camion en euros por tn y km /0.13/;

*scalar d distancia o-d en km /36/;

variables

x porcentaje de residuo presente en el ladrillo

dens densidad

loi perdida de peso

abs absorcion de agua

contracc contraccion

resis resitencia fisica

salNa

salK

salCa

salF

salCl

salSO4

lixF

lixNa

lixV

lixCl

lixK

lixCa

lixAs

lixSO4

lixCr

ce coste energia

cmp coste materia prima

*ctrans coste de transporte

coste coste total;

positive variables

ctrans

x

*coste

salNa

salK

salCa

salF

salCl

salSO4

lixF

lixNa

lixV

lixCl

lixK

lixCa

lixAs
 lixSO4
 lixCr
 dens
 loi
 abs
 contracc
 resis
 ce
 cmp;
equations
 eq1
 eq2
 eq3
 eq4
 eq5
 eq6
 eq7
 eq8
 eq9
 eq10
 eq11
 eq12
 eq13
 eq14
 eq15
 eq16 **densidad**
 eq17 **loi**
 eq18 **absorcion agua**
 eq19 **contraccion**
 eq20 **resis**
 c_ener **coste de energia**
 c_materia **coste de materia prima**
 *c_trans **coste de transporte**

fo;

*Ecuaciones de las propiedades tecnologicas

$$\text{eq16.. dens} = e = 2.0888e3 + 3.4742 * x - 3.9463e-1 * x^{**2} + 1.0434e-2 * x^{**3} - 5.3762e-5 * x^{**4} - 7.4990e-7 * x^{**5};$$

$$\text{eq17.. loi} = e = 4.92 + 9.95e-3 * x - 3.9958e-3 * x^{**2} + 2.1208e-4 * x^{**3} - 4.5417e-6 * x^{**4} + 3.4167e-8 * x^{**5};$$

$$\text{eq18.. abs} = e = 5.53 + 8.6050e-2 * x + 9.2208e-3 * x^{**2} - 5.3083e-4 * x^{**3} + 9.2916e-6 * x^{**4} - 4.6666e-8 * x^{**5};$$

$$\text{eq19.. contracc} = e = 6.9801 - 5.0112e-2 * x - 6.3694e-3 * x^{**2} + 2.4259e-4 * x^{**3} - 2.5e-6 * x^{**4};$$

$$\text{eq20.. resis} = e = 1.65e1 + 7.6733e-1 * x - 1.4525e-1 * x^{**2} + 7.2625e-3 * x^{**3} - 1.5250e-4 * x^{**4} + 1.1417e-6 * x^{**5};$$

*Ecuaciones de las propiedades medioambientales

*sales solubles

$$\text{eq1.. salNa} = e = 2.8433 - 0.21763 * x + 0.018854 * x^{**2} - 0.00074215 * x^{**3} + 1.3375e-5 * x^{**4} - 9.0694e-8 * x^{**5};$$

$$\text{eq2.. salK} = e = 3.3633 - 0.31772 * x + 0.020152 * x^{**2} - 0.00053215 * x^{**3} + 5.1458e-6 * x^{**4}$$

```

-6.5278e-9*x**5;
eq3..salCa=e=116.21-12.761*x+0.64098*x**2-0.010572*x**3-3.609e-5*x**4
+1.5537e-6*x**5;
eq4..salF=e=5.11-0.86923*x+0.061828*x**2-0.0020032*x**3+2.9494e-5*x**4
-1.57e-7*x**5;
eq5..salCl=e=2.29-0.2965*x+0.037339*x**2-0.0017546*x**3+3.4587e-5*x**4
-2.4146e-7*x**5;
eq6..salSO4=e=146.21-6.673*x-0.29555*x**2+0.038027*x**3-0.0010866*x**4
+9.5853e-6*x**5;
*lixiviacion
eq7..lixF=e=0.768+0.075137*x-0.013654*x**2+0.00074667*x**3-1.649e-5*x**4
+1.2708e-7*x**5;
eq8..lixNa=e=0.93+0.078308*x-0.0098379*x**2+0.00051408*x**3-1.1921e-5*x**4
+9.8333e-8*x**5;
eq9..lixV=e=0.584-0.0023275*x+0.00034229*x**2-1.1876e-6*x**3-3.2291e-7*x**4
+4.625e-9*x**5;
eq10..lixCl=e=1.6515+0.0038892*x+0.00059896*x**2-6.1813e-5*x**3+1.7604e-6*x**4
-1.5792e-8*x**5;
eq11..lixK=e=0.4466+0.0018097*x-0.00038042*x**2+3.345e-5*x**3-1.1258e-6*x**4
+1.1533e-8*x**5;
eq12..lixCa=e=53.299-2.0334*x+0.13996*x**2-0.0058901*x**3+0.0001152*x**4
-8.2992e-7*x**5;
eq13..lixAs=e=0.05771+0.012069*x-0.0021405*x**2+0.00012443*x**3-2.8995e-6*x**4
+2.3499e-8*x**5;
eq14..lixSO4=e=122.5-2.6888*x-0.14591*x**2+0.013006*x**3-0.00031434*x**4
+2.4322e-6*x**5;
eq15..lixCr=e=0.7073-0.0086027*x+0.00034125*x**2-2.004e-6*x**3-1.0251e-7*x**4
+1.3084e-9*x**5;
*Funcion objetivo
c_ener.. ce=e=(elect+gn+gasoleo)*(1-0.005*x)*P;
c_materia.. cmp=e=arci*(100-x)*0.01*r;
*c_trans.. ctrans=e=x*P*ct*d*0.01;
fo.. coste=e=ce+cmp;

*LIMITES
x.up=50;
x.lo=0;
*15%
*dens.up=2400;
*dens.lo=1776;
*loi.up=5.7;
*loi.lo=4.2;
*abs.up=6.4;
*abs.lo=4.7;
*contracc.up=8;
*contracc.lo=6;
*resis.up=19;
*resis.lo=14;
*25%
*dens.up=2611;
*dens.lo=1567;

```

*loi.up=6.15;
*loi.lo=3.7;
*abs.up=6.9;
*abs.lo=4.15;
*contracc.up=8.725;
*contracc.lo=5.235;
*resis.up=20.625;
*resis.lo=12.375;
*35%
dens.up=2820;
dens.lo=1358;
loi.up=6.6;
loi.lo=3.2;
abs.up=7.5;
abs.lo=3.6;
contracc.up=9.4;
contracc.lo=4.5;
resis.up=22.3;
resis.lo=10.7;
*lim vi + xo
lixAs.up=0.110;
lixCl.up=81.6515;
lixF.up=1.768;
lixSO4.up=222.503;
lixCr.up=0.7673;
*LIX- INERTE
*lixAs.up=0.05;
*lixCl.up=80;
*lixF.up=1;
*lixSO4.up=100;
*lixCr.up=0.05;
*LIX-NO PELLIGROSO
*lixAs.up=0.2;
*lixCl.up=1500;
*lixF.up=15;
*lixSO4.up=2000;
*lixCr.up=1;
*LIX-PELI
*lixAs.up=2.5;
*lixCl.up=2500;
*lixF.up=50;
*lixSO4.up=5000;
*lixCr.up=7;
*mass brick
*resis.lo=10;
*light brick
*resis.lo=5;
*Valores iniciales
*x.l=50;
*dens.l=2000;
*loi.l=4;

```

*abs.l=9;
*contracc.l=3;
*resis.l=5;
*lixAs.l=0.05;
*lixCl.l=1.5;
*lixF.l=0.4;
*lixSO4.l=50;
*lixCr.l=0.6;
option nlp=minos;
model prueba /all/;
solve prueba using nlp minimizing coste ;
*solve prueba using nlp maximazing x ;
*SEDIMENTOS PRENSADAS min coste
scalar elect coste de electricidad en euros por tonelada de ladrillo /2.5/;
scalar gn coste del gas natural en euros por tonelada de ladrillo /20.5/;
scalar gasoleo coste de gasoleo en euros por tonelada de ladrillo /0.75/;
scalar arci coste de la arcilla en euros por tonelada de arcilla /10/;
scalar r relacion entre kg arcilla y kg de ladrillo /1.25/;
scalar camion en euros por km y tonelada de sedimento humedo /0.13/;
scalar d1 distancia en km entre la toma de sedimentos y la ceramica /32/;
scalar p /1/;
scalar hum porcentaje de humedad del sedimento dragado /50/;
*PRODUCCION DE UNA TONELADA DE LADRILLO
variables
x porcentaje de residuo presente en el ladrillo
dens densidad
loi perdida de peso
abs absorcion de agua
contracc contraccion
ce coste energia
cmp coste materia prima
CTTRANS
coste coste total
salNa
salK
salMg
salCa
ph2
cond2
redox2
lixZn2
lixBa2
lixAs2
lixF2
lixCl2
lixSO42
ph10
cond10
redox10
lixZn10
lixBa10

```

lixAs10
lixF10
lixCl10
lixSO410;
positive variables
X
dens,loi,abs,contracc,ce,cmp
salNa
salK
salMg
salCa
ph2
cond2
redox2
lixZn2
lixBa2
lixAs2
lixF2
lixCl2
lixSO42
ph10
cond10
redox10
lixZn10
lixBa10
lixAs10
lixF10
lixCl10
lixSO410;
equations
eq1 sales Na
eq2 sales K
eq3 sales Mg
eq4 sales Ca
eq5 ph LS2
eq6 conductividad LS2
eq7 redox LS2
eq8 Zn LS2
eq9 Ba LS2
eq10 As LS2
eq11 F LS2
eq12 Cl LS2
eq13 SO4 LS2
eq14 ph LS10
eq15 conductividad LS10
eq16 redox LS10
eq17 Zn LS10
eq18 Ba LS10
eq19 As LS10
eq20 F LS10
eq21 Cl LS10

eq22 SO4 LS10
 eq23 densidad
 eq24 loi
 eq25 absorcion agua
 eq26 contraccion
 c_ener coste de energia
 c_materia coste de materia prima
 C_TRANSPORTE
 fo;

*Ecuaciones de las propiedades

$$\text{eq23.. dens}=\text{e}=2.4+2.99\text{e-}2*\text{x}-1.0017\text{e-}2*\text{x}^{**}2+6.8542\text{e-}4*\text{x}^{**}3-1.7833\text{e-}5*\text{x}^{**}4+1.5583\text{e-}7*\text{x}^{**}5;$$

$$\text{eq24.. loi}=\text{e}=7+1.8380\text{e-}1*\text{x}-8.8916\text{e-}3*\text{x}^{**}2+9.8208\text{e-}4*\text{x}^{**}3-3.1083\text{e-}5*\text{x}^{**}4+2.9917\text{e-}7*\text{x}^{**}5;$$

$$\text{eq25.. abs}=\text{e}=1.36-2.6730\text{e-}1*\text{x}+5.7033\text{e-}2*\text{x}^{**}2-3.3946\text{e-}3*\text{x}^{**}3+8.1167\text{e-}5*\text{x}^{**}4-6.7417\text{e-}7*\text{x}^{**}5;$$

$$\text{eq26.. contracc}=\text{e}=2.86+3.7822\text{e-}1*\text{x}-8.3196\text{e-}2*\text{x}^{**}2+4.7146\text{e-}3*\text{x}^{**}3-1.0604\text{e-}4*\text{x}^{**}4+8.3250\text{e-}7*\text{x}^{**}5;$$

*Ecuaciones de las propiedades medioambientales

*sales solubles

$$\text{eq1.. salNa}=\text{e}=1.7+0.10086*\text{x}-0.012456*\text{x}^{**}2+0.00071563*\text{x}^{**}3-1.7938\text{e-}5*\text{x}^{**}4+1.5792\text{e-}7*\text{x}^{**}5;$$

$$\text{eq2.. salK}=\text{e}=0.935+0.065833*\text{x}-0.0085417*\text{x}^{**}2+0.00037167*\text{x}^{**}3-7.0833\text{e-}6*\text{x}^{**}4+5\text{e-}8*\text{x}^{**}5;$$

$$\text{eq3.. salMg}=\text{e}=0.1675-0.0022517*\text{x}+0.0046746*\text{x}^{**}2-0.00033212*\text{x}^{**}3+8.0542\text{e-}6*\text{x}^{**}4-6.3583\text{e-}8*\text{x}^{**}5;$$

$$\text{eq4.. salCa}=\text{e}=37.211+0.88624*\text{x}-0.13082*\text{x}^{**}2+0.0038879*\text{x}^{**}3-4.4711\text{e-}5*\text{x}^{**}4+1.9238\text{e-}7*\text{x}^{**}5;$$

*lixiviacion

*LS2

$$\text{eq5.. PH2}=\text{e}=10.6+0.074167*\text{x}-0.024375*\text{x}^{**}2+0.0015292*\text{x}^{**}3-3.625\text{e-}5*\text{x}^{**}4+2.9167\text{e-}7*\text{x}^{**}5;$$

$$\text{eq6.. cond2}=\text{e}=628-138.5*\text{x}+19.631*\text{x}^{**}2-1.029*\text{x}^{**}3+0.022288*\text{x}^{**}4-0.00017008*\text{x}^{**}5;$$

$$\text{eq7.. redox2}=\text{e}=32.5+4.785*\text{x}-0.66917*\text{x}^{**}2+0.043083*\text{x}^{**}3-0.0011583*\text{x}^{**}4+1.0667\text{e-}5*\text{x}^{**}5;$$

$$\text{eq8.. lixZn2}=\text{e}=0.013+0.13558*\text{x}-0.018838*\text{x}^{**}2+0.00093875*\text{x}^{**}3-1.9771\text{e-}5*\text{x}^{**}4+1.49\text{e-}7*\text{x}^{**}5;$$

$$\text{eq9.. lixBa2}=\text{e}=0.066+0.048375*\text{x}-0.0082212*\text{x}^{**}2+0.00046612*\text{x}^{**}3-1.0737\text{e-}5*\text{x}^{**}4+8.625\text{e-}8*\text{x}^{**}5;$$

$$\text{eq10.. lixAs2}=\text{e}=0.03+0.0099333*\text{x}-0.00125*\text{x}^{**}2+6.9583\text{e-}5*\text{x}^{**}3-1.5\text{e-}6*\text{x}^{**}4+1.0833\text{e-}8*\text{x}^{**}5;$$

$$\text{eq11.. lixF2}=\text{e}=0.56498-0.060011*\text{x}+0.0054981*\text{x}^{**}2-0.00017469*\text{x}^{**}3+1.7083\text{e-}6*\text{x}^{**}4;$$

$$\text{eq12.. lixCl2}=\text{e}=4.812-0.27798*\text{x}+0.087309*\text{x}^{**}2-0.0059877*\text{x}^{**}3+0.00014386*\text{x}^{**}4-1.1499\text{e-}6*\text{x}^{**}5;$$

$$\text{eq13.. lixSO42}=\text{e}=245.7-14.619*\text{x}+2.1744*\text{x}^{**}2-0.13439*\text{x}^{**}3+0.0031635*\text{x}^{**}4-2.5017\text{e-}5*\text{x}^{**}5;$$

*LS10

$$\text{eq14.. Ph10}=\text{e}=10.05-0.059433*\text{x}+0.011192*\text{x}^{**}2-0.00079708*\text{x}^{**}3+2.1083\text{e-}5*\text{x}^{**}4-1.8583\text{e-}7*\text{x}^{**}5;$$

$$\text{eq15.. Cond10}=\text{e}=851-127.47*\text{x}+9.6121*\text{x}^{**}2-0.36604*\text{x}^{**}3+0.0067292*\text{x}^{**}4$$

```

-4.7083e-5*x**5;
eq16..Redox10=e=40+1.365*x-0.38333*x**2+0.037*x**3-0.0011417*x**4
+1.1e-5*x**5;
eq17..lixZn10=e=0.054+0.00728*x-0.0013583*x**2+7.7292e-5*x**3-1.7667e-6*x**4
+1.4083e-8*x**5;
eq18..lixBa10=e=0.028+0.01*x-0.0012833*x**2+5.9167e-5*x**3-1.1667e-6*x**4
+8.3333e-9*x**5;
eq19..lixAs10=e=0.0187+0.0048017*x-0.00066618*x**2+4.521e-5*x**3-1.0477e-6*x**4
+7.7833e-9*x**5;
eq20..lixF10=e=0.265-0.020648*x+0.0012796*x**2-1.5792e-5*x**3-4.4583e-7*x**4
+7.75e-9*x**5;
eq21..lixCl10=e=2.646-0.41209*x+0.048748*x**2-0.0024674*x**3+5.2867e-5*x**4
-4.0258e-7*x**5;
eq22..lixSO410=e=51.91-1.0975*x+0.26622*x**2-0.020347*x**3+0.00050879*x**4
-4.0817e-6*x**5;
*Funcion objetivo
c_ener.. ce=e=(elect+gn+gasoleo)*(1-0.005*x);
c_materia.. cmp=e=arci*(100-x)*0.01*r;
c_transporte.. ctrans=e=(camion*d1*x*P)/hum;
fo.. coste=e=ce+cmp+CTRANS;
*Limites
x.up=50;
x.lo=0;
*15%
*dens.up=2.76;
*dens.lo=2.04;
*loi.up=8.05;
*loi.lo=5.95;
*abs.up=1.564;
*abs.lo=1.156;
*contracc.up=3.289;
*contracc.lo=2.431;
*25%
dens.up=3;
dens.lo=1.8;
loi.up=8.75;
loi.lo=5.25;
abs.up=1.7;
abs.lo=1.02;
contracc.up=3.575;
contracc.lo=2.145;
*35%
*dens.up=3.24;
*dens.lo=1.56;
*loi.up=9.45;
*loi.lo=4.55;
*abs.up=1.836;
*abs.lo=0.884;
*contracc.up=3.86;
*contracc.lo=1.86;
*Valores iniciales

```

```

x.l=10;
dens.l=2.2;
loi.l=6;
abs.l=5;
contracc.l=8;
*LIX- INERTE
*ls2
*lixAs2.up=0.05;
*lixBa2.up=3.5;
*lixCl2.up=225;
*lixF2.up=2;
*lixSO42.up=280;
*lixZn2.up=1;
*ls10
*lixAs10.up=0.05;
*lixBa10.up=2;
*lixCl10.up=80;
*lixF10.up=1;
*lixSO410.up=100;
*lixZn10.up=80;
*lim inerte + x0
*ls2
*lixAs2.up=0.1;
*lixBa2.up=3.58;
*lixCl2.up=237.3;
*lixF2.up=3.41;
*lixSO42.up=894.33;
*lixZn2.up=1;
*ls10
*lixAs10.up=0.08;
*lixBa10.up=2.03;
*lixCl10.up=84.29;
*lixF10.up=1.28;
*lixSO410.up=229.77;
*lixZn10.up=80.05;
*LIX-NO PELLIGROSO
*lixAs2.up=0.2;
*lixBa2.up=0.15;
*lixCl2.up=5000;
*lixF2.up=30;
*lixSO42.up=5000;
*lixZn2.up=12.5;
*ls10
*lixAs10.up=0.2;
*lixBa10.up=10;
*lixCl10.up=1500;
*lixF10.up=15;
*lixSO410.up=2000;
*lixZn10.up=5;
option nlp=minos;
model prueba /all/;

```

solve prueba using nlp minimizing coste ;
*solve prueba using nlp mAXIMAZing x;
*SEDIMENTOS EXTRUIDAS min costes
scalar elect coste de electricidad en euros por tonelada de ladrillo /2.5/;
scalar gn coste del gas natural en euros por tonelada de ladrillo /20.5/;
scalar gasoleo coste de gasoleo en euros por tonelada de ladrillo /0.75/;
scalar arci coste de la arcilla en euros por tonelada de arcilla /10/;
scalar r relacion entre kg arcilla y kg de ladrillo /1.25/;
*PRODUCCION DE UNA TONELADA DE LADRILLO

variables

x porcentaje de residuo presente en el ladrillo

dens densidad

loi perdida de peso

abs absorcion de agua

contracc contraccion

ce coste energia

cmp coste materia prima

coste coste total

salNa

salK

salMg

salCa

ph2

cond2

redox2

lixZn2

lixBa2

lixAs2

lixF2

lixCl2

lixSO42

ph10

cond10

redox10

lixZn10

lixAs10

lixF10

lixCl10

lixSO410;

positive variables dens,loi,abs,contracc,ce,cmp,x

salNa

salK

salMg

salCa

ph2

cond2

redox2

lixZn2

lixBa2

lixAs2

lixF2

lixC12
 lixSO42
 ph10
 cond10
 redox10
 lixZn10
 lixAs10
 lixF10
 lixC110
 lixSO410;
 equations
 eq1 sales Na
 eq2 sales K
 eq3 sales Mg
 eq4 sales Ca
 eq8 Zn LS2
 eq9 Ba LS2
 eq10 As LS2
 eq11 F LS2
 eq12 Cl LS2
 eq13 SO4 LS2
 eq17 Zn LS10
 eq19 As LS10
 eq20 F LS10
 eq21 Cl LS10
 eq22 SO4 LS10
 eq23 densidad
 eq24 loi
 eq25 absorcion agua
 eq26 contraccion
 c_ener coste de energia
 c_materia coste de materia prima
 fo;
 *Ecuaciones de las propiedades
 *Ecuaciones de las propiedades medioambientales
 *sales solubles
 eq1..salNa=e=3.28+0.28283*x-0.044825*x**2+0.0021467*x**3-4.225e-5*x**4
 +3e-7*x**5;
 eq2..salK=e=2.2-0.2378*x+0.017542*x**2-0.00064833*x**3+1.2083e-5*x**4
 -8.6667e-8*x**5;
 eq3..salMg=e=4.08-1.047*x+0.10838*x**2-0.0048567*x**3+9.8167e-5*x**4
 -7.3e-7*x**5;
 eq4..salCa=e=107.15-29.362*x+4.9957*x**2-0.28688*x**3+0.0067617*x**4
 -5.5861e-5*x**5;
 *lixiviacion
 *LS2
 eq8..lixZn2=e=0.035+0.017817*x-0.0028917*x**2+0.00016858*x**3-3.9833e-6*x**4
 +3.25e-8*x**5;
 eq9..lixBa2=e=0.08+0.020283*x-0.0034658*x**2+0.00019838*x**3-4.6417e-6*x**4
 +3.7917e-8*x**5;
 eq10..lixAs2=e=0.0498+0.022552*x-0.0037873*x**2+0.00022322*x**3-5.078e-6*x**4

```

+3.9425e-8*x**5;
eq11..lixF2=e=1.41-0.14969*x+0.013728*x**2-0.00043634*x**3+4.2677e-6*x**4;
eq12..lixCl2=e=12.03-0.6967*x+0.21862*x**2-0.014993*x**3+0.0003603*x**4
-2.8812e-6*x**5;
eq13..lixSO42=e=614.33-35.833*x+5.3021*x**2-0.32776*x**3+0.0077107*x**4
-6.0903e-5*x**5;
*LS10
eq17..lixZn10=e=0.046+0.011758*x-0.0020604*x**2+0.00011683*x**3-2.6458e-6*x**4
+2.0833e-8*x**5;
eq19..lixAs10=e=0.02659+0.01581*x-0.0024543*x**2+0.00014687*x**3-3.3901e-6*x**4
+2.6594e-8*x**5;
eq20..lixF10=e=0.278+0.036423*x-0.004055*x**2+0.00023533*x**3-5.975e-6*x**4
+5.1833e-8*x**5;
eq21..lixCl10=e=4.294-0.44963*x+0.066496*x**2-0.0035929*x**3+7.5217e-5*x**4
-5.4013e-7*x**5;
eq22..lixSO410=e=129.77+1.0034*x-0.095665*x**2+0.00027212*x**3-9.965e-5*x**4
+2.2631e-6*x**5;
eq23.. dens=e=2.044+1.6632e-1*x-1.8908e-2*x**2+8.6675e-4*x**3-1.7617e-5*x**4
+1.3050e-7*x**5;
eq24.. loi=e=4.9920+9.2927e-2*x+6.3335e-4*x**2+8.6499e-5*x**3-3.4333e-6*x**4
+3.2333e-8*x**5;
eq25.. abs=e=4.8120+4.5831e-1*x-9.3338e-2*x**2+6.5073e-3*x**3-1.5873e-4*x**4
+1.2857e-6*x**5;
eq26.. Contracc=e=7.5+6.86e-1*x-9.2333e-2*x**2+4.4208e-3*x**3-9.1667e-5*x**4
+6.9167e-7*x**5;
*Funcion objetivo
c_ener.. ce=e=(elect+gn+gasoleo)*(1-0.005*x);
c_materia.. cmp=e=arci*(100-x)*0.01*r;
fo.. coste=e=ce+cmp;
*Limites
x.up=50;
x.lo=0;
*dens.up=2.1;
*dens.lo=1.8;
*loi.up=15;
*loi.lo=5;
*abs.up=16;
*contracc.up=8;
*LIM 25%
dens.up=2.55;
dens.lo=1.53;
loi.up=6.2375;
loi.lo=3.7425;
abs.up=6.0125;
abs.lo=3.6075;
contracc.up=9.375;
contracc.lo=5.625;
*Valores iniciales
x.l=10;
dens.l=2.2;
loi.l=6;

```

```

abs.l=5;
contracc.l=8;
*x.l=50;
*LIX- INERTE
*ls2
*lixAs2.up=0.05;
*lixBa2.up=3.5;
*lixCl2.up=225;
*lixF2.up=2;
*lixSO42.up=280;
*lixZn2.up=1;
*ls10
*lixAs10.up=0.05;
*lixBa10.up=2;
*lixCl10.up=80;
*lixF10.up=1;
*lixSO410.up=100;
*lixZn10.up=80;
*LIX- INERTE+X0
*ls2
lixAs2.up=0.1;
lixBa2.up=3.58;
lixCl2.up=232.3;
lixF2.up=3.41;
lixSO42.up=894.33;
lixZn2.up=1.04;
*ls10
lixAs10.up=0.1;
*lixBa10.up=2;
lixCl10.up=84.29;
lixF10.up=1.28;
lixSO410.up=339.27;
lixZn10.up=80.05;
*LIX-NO PELLIGROSO
*lixAs2.up=0.2;
*lixBa2.up=0.15;
*lixCl2.up=5000;
*lixF2.up=30;
*lixSO42.up=5000;
*lixZn2.up=12.5;
*ls10
*lixAs10.up=0.2;
*lixBa10.up=10;
*lixCl10.up=1500;
*lixF10.up=15;
*lixSO410.up=2000;
*lixZn10.up=5;
option nlp=MINOS;
model prueba /all/;
solve prueba using nlp minimizing coste ;

```