

Reciclado de los residuos siderúrgicos de fabricación de acero. Nueva alternativa^(*)(**)

Miguel Fernández López*

- Resumen** Se presenta una breve descripción de un nuevo procedimiento de reciclado de residuos, de alto contenido en óxidos de hierro, generados en miniacerías fabricantes de acero por hornos eléctricos de arco (común y especial), dentro y/o fuera de las instalaciones del generador (*"in situ"*, y *"off site"*). El procedimiento pretende, la reducción de los costes de reciclado de dichos residuos, respecto a procedimientos actuales, al incluir las siguientes mejoras: a) obtención de un producto comercializable rico en ZnO; b) ausencia de residuos tóxicos necesitados de tratamiento; c) utilización de energía de proceso de bajo coste, en sustitución parcial de energía eléctrica; d) aumento de la recuperación de metales en los residuos; y e) versatilidad para poder reciclar los residuos *"in situ"* u *"off site"*, según procedan de una o de varias miniacerías, respectivamente. Se describen los fundamentos y sus precedentes tecnológicos, así como un breve análisis comparativo del procedimiento, respecto al del reciclado de los mismos residuos a través del horno eléctrico de arco de fabricación de acero, sin pretratamiento, desde el punto de vista energético y de sus costes.
- Palabras clave** Residuos siderúrgicos. Reciclado. Instalación de depuración de humos. Pre calentamiento con recuperación de energía. Fabricación de acero en hornos eléctricos de arco.

Recycling of electric steelmaking wastes. A new process

- Abstract** A brief description of a new process for recycling hot electric steelmaking wastes of high iron oxides content, from ministeel mills that produce common and special steels is made. The new process is designed to get the best treatment cost for the residues recycling. It is based in the application of the principles of technologies experienced in ministeel industries. This is possible because the following improvements are obtained: a) obtention of a commercial product of high zinc oxide content; b) avoidance of new toxic wastes; c) use of low cost process energy; d) increase of metallic yield in the residues; and e) treatment of residues in the mill (*"in situ"*), or from other ministeel mill (*"off site"*). Previous technologies precedents of the new process, are given and a comparative study between the new recycling process and the same recycling process without heating pretreatment using the same furnace is made. Electric steel making wasts. Recycling
- Keywords** Electric steelmaking wastes. Recycling. Exhaust gas system. Preheating with energy recovery. Electric steelmaking process.

(Abreviaturas utilizadas en el texto)

HEA. Horno eléctrico de arco de fabricación de acero con chatarra férrica.
HER. Horno eléctrico de arco de reducción carbotérmica de residuos ricos en óxidos de hierro.
IDG. Sistema de depuración de gases de los hornos anteriores.

DRC. Prerreducción con carbón de residuos ricos en óxidos de hierro en estado sólido.
DRI. Prerreducido.
CC-D. Cámara de combustión decantación de la IDG.
PFA. Polvo de filtro de la fabricación de acero en HEA.
RTP. Residuos tóxicos y peligrosos.

(*) Trabajo recibido, en su versión definitiva, el día 20 de julio de 2.000 y aceptado, en su forma final, el día 13 de marzo de 2.001.

(**) Procedimiento admitido en la OEPM, mediante la solicitud nº 200100760 el día 30 de marzo de 2001.

(*) Departamento de Metalurgia Primaria y de Reciclado de Materiales, CENIM. Avda. Gregorio del Amo, 8. 28040 Madrid (España).

1. INTRODUCCIÓN

Las recientes tendencias de desarrollo para el reciclado de los residuos siderúrgicos (polvo de filtro de acería, cascarilla de laminación, aceitada o no) de la fabricación de acero, (inoxidable, especial y común), en HEA, llevan implícitas las siguientes actuaciones:

- a) Incorporar a la mezcla de residuos el carbono necesario para la reducción de los óxidos metálicos.
- b) Incorporar trabajos de acondicionamiento físico (con o sin aglomeración previa), de las materias que integran la mezcla, para mejorar su aptitud al trasiego y a su reciclado en la unidad de fusión.

La mezcla de residuos con carbón y fundente, durante su fusión en el HEA, produce metal y escoria líquidos y gases conteniendo vapores de condensados ricos en cinc, plomo y álcalis, que se agregan a los que produce la chatarra en proceso de fusión.

Los resultados de la aplicación de este procedimiento de reciclado son: la disminución del volumen de generación de este tipo de residuos a igualdad de producción de acero, la posibilidad de obtener una materia prima para la industria, por el mayor contenido en ZnO del nuevo residuo y la reducción de los costes de eliminación, en su caso, a través del proceso Wälz de reducción carbotérmica en horno rotatorio.

De igual modo, el HEA se considera el medio más idóneo para el reciclado de los residuos acondicionados, siempre que su peso en la carga del HEA no supere el 2 % del total de la materia a transformar. Estas actuaciones reducen la dependencia del generador del gestor de residuos y los gastos de transporte al exterior para su expedición.

Algunos promotores consideran oportuno incluir el pretratamiento de DRC, basado en el horno de solera rotatoria aplicada las mezclas de residuos citadas, como tratamiento previo a su reciclado en el HEA.

El procedimiento DRC basado en el horno de solera rotatoria, se ha revelado muy eficaz para la producción de DRI, en concurrencia con los correspondientes basados en el gas natural. También se ha revelado eficaz, por extensión, en el tratamiento de residuos siderúrgicos de alto contenido en óxidos de hierro.

Sin embargo, debido al importante volumen de inversión necesario, debería ubicarse exteriormente a las instalaciones del generador, para facilitar el tratamiento de los residuos de varias miniaceras. Así, se incorporarían costes adicionales a los propios del procedimiento, como son el transporte y el beneficio industrial.

Su competitividad se ve notablemente reducida en el tratamiento de PFA carente de níquel, al cotizarse el metal que se produce a un precio notablemente inferior.

Las tecnologías citadas ofrecen resultados esperanzadores para dar solución integral y racional a la problemática de la eliminación de estos residuos, al incorporar las siguientes ventajas:

- mayoritariamente, pretenden ser, o son, tratamientos “*in situ*”,
- reducen sensiblemente la cantidad del nuevo residuo necesitado de vertido,
- mejoran la concentración en ZnO, del nuevo residuo, y
- mejoran la recuperación global del hierro de la chatarra.

Al mismo tiempo, estos procedimientos conllevan costes importantes de energía y de carbón para reciclar los residuos en el HEA, en el horno de resistencias de arco sumergido, costes que aumentan con la disminución del contenido de ZnO en el residuo a reciclar.

Esta significativa demanda de energía ha de ser aportada, totalmente o en su mayor parte, como energía eléctrica del arco (la más cara), constituyendo el principal concepto de coste del tratamiento, por lo que, cualquier actuación exitosa encaminada a la reducción del consumo de energía eléctrica, con razonable costes de inversión, mejora la competitividad de cualquiera de los procedimientos citados.

Por todo lo anterior, se ha considerado la oportunidad de recabar el interés por un nuevo procedimiento de reciclado, cuyos aspectos fundamentales descansan en:

- La viabilidad técnica de incorporar equipos e instalaciones para la sustitución de parte de la energía eléctrica del reciclado en el HEA, por energía de combustible fósil y fatales del HEA, (o del HER), que salen del horno con los humos generados durante la fusión, y,
- Evitar la separación de los compuestos volátiles, dentro del HEA, con energía eléctrica.

2. CONCEPCIÓN DEL NUEVO PROCEDIMIENTO DE RECICLADO

El procedimiento ha sido admitido con fecha 30 de Marzo de 2.001, en la OEPM, con el n° de solicitud, 200100760.

Las operaciones y aspectos esenciales que definen el nuevo procedimiento son los siguientes:

- a) Producción de mezclas homogéneas, aglomeradas o no, con los residuos siderúrgicos de elevado contenido de óxidos de hierro (generados en la fabricación de aceros comunes y especiales), carbón y fundente, tras los tratamientos previos, de ajuste en tamaños y de humedad, de las materias que lo precisan.
- b) Calentamiento por radiación dichas mezclas, formando una delgada capa sobre una solera móvil de un horno tipo túnel, con una corriente de gases a temperaturas elevadas (1.100/1.300 °C), que circula en contracorriente a la carga a calentar.
- c) El horno túnel, se situaría a la salida de la unidad de fusión (HEA y/o HER), en sustitución del codo refrigerado de la concepción actual de la IDG de los HEA, y estaría conectado a su salida con la cámara de combustión – decantación (CC-D) de dicha IDG.
- d) Utilización, como principal medio de aporte de energía en el tratamiento descrito en b), de los humos generados durante la fusión de chatarras en el HEA, (o por el HER).
- e) Esta energía se complementarían por: la correspondiente a la combustión del CO presente en los gases de calentamiento, con aire expresamente insuflado en el horno túnel; por la oxidación, mediante aire, del cinc metal en estado vapor y por los gases producto de la combustión de combustibles fósiles aportados por quemadores auxiliares.
- f) Descarga del DRI caliente, producido en el horno túnel, en recipientes herméticos dotados de medios de dosificación para permitir su descarga en continuo en los hornos de reciclado, (HEA, HER).
- g) La participación del DRI en la carga del HEA, no superará el 2 % en peso de la chatarra a fundir. En el caso del reciclado en el HER, la carga de DRI sería del 100 % de la materia a fundir.
- h) El nuevo PFA, recogido en los filtros de la IDG del HEA, y/o del HER, se destinaría, bien a gestor de RTP o bien a su venta a la industria ex-

tractiva del cinc, tras un tratamiento previo, optativo, de eliminación de halógenos.

- i) El metal recuperado en los hornos de fusión, se incorpora al acero, o forma una fundición o ferroaleación especial de cromo y níquel, cuando el reciclado se realiza en el HEA y HER, respectivamente.

Un esquema ilustrativo del proceso con las dos variantes, a) “*in situ*” en el HEA, y, b) “*off site*” en el HER, se recoge en la figura 1, diferenciándose entre sí, en:

- La participación de los DRI en el peso de la materia a cargar en los hornos de fusión (máximo del 2 % en el HEA y el 100 % en el HER).
- El tipo de horno utilizado para el reciclado de los DRI (HEA de fabricación de acero y HER, de corriente continua y cuba fija, similares en sus fundamentos a los descritos^[1 y 2] y al existente en la planta experimental de PRESUR en Fregenal de la Sierra, Badajoz).
- La necesidad de obtener por separado, en la instalación de filtros de la IDG de la opción a) dos materias: el PFA normal, a reciclar, y un nuevo PFA de alto contenido de ZnO. La opción b) produce únicamente PFA de alta ley en ZnO.
- La opción a) produciría acero y la b) ferroaleación (en el tratamiento de residuos ricos en níquel y cromo) o fundición de hierro.

3. ANTECEDENTES DEL PROCEDIMIENTO

La industria siderúrgica ha resuelto satisfactoriamente importantes retos tecnológicos, en el último tercio del siglo pasado, de los que se mencionarán los que tienen relación con la presente propuesta de desarrollo tecnológico:

- El reciclado de los PFA, por reducción carbotérmica en escorias fundidas, en hornos de plasma de arco transferido, y/o de arco de corriente continua^[3-5].
- Los nuevos procesos de DRC del mineral de hierro, aglomerado o no^[6-12].
- El precalentamiento de la chatarra mediante los humos de los HEA^[13-17].
- La carga de semiproductos calientes en el HEA y/o en el HER^[6, 18 y 19].
- El reciclado de la mezcla de residuos con carbón y fundente, a través del HEA, sin tratamiento previo^[20-26] encontrándose entre ellos, el procedimiento Recumet^[22], registrado en España.

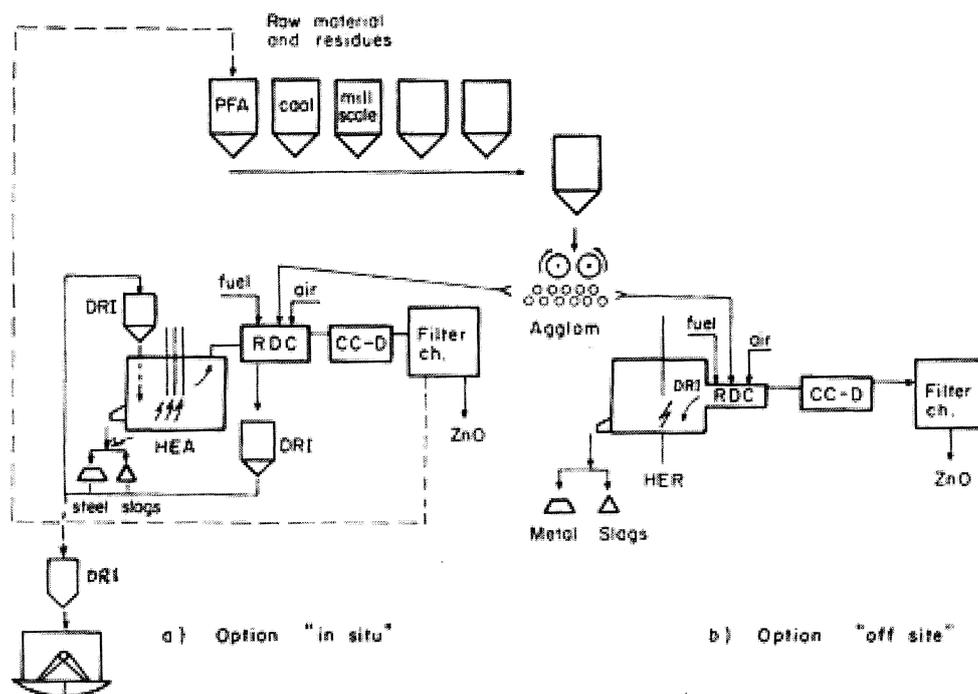


Figura 1. Esquema del procedimiento.

Figure 1. Scheme of the process.

- La fabricación de acero en HEA con DRI^[18, 27 y 28].

El conocimiento de las tecnologías escuetamente enumeradas aportaría soluciones muy valiosas para el éxito de la implantación del nuevo procedimiento ya que, al ser tecnologías experimentadas con éxito a escala industrial, se acortarían los plazos de implantación industrial del nuevo procedimiento, con un elevado potencial de viabilidad, tal como se pretende ilustrar a continuación.

4. VENTAJAS DEL PROCEDIMIENTO

4.1. Respecto al de carga directa de la mezcla de residuos con carbón, sin pretratamiento

Las ventajas del nuevo procedimiento son las mismas que caracterizan a los procedimientos de reciclado de la mezcla de residuos con carbón a través del HEA sin pretratamiento previo, a las que se incorporarían las siguientes:

- Menor consumo de energía de reciclado (eléctrica y de combustible fósil), por tonelada de residuo reciclado, a igual relación PFA/cascarilla.

- Importante reducción del peso total de residuo a fundir en el HEA o en el HER y un consumo específico de energía eléctrica de fusión, similar al de la chatarra que sustituye.
- Mejores condiciones metalúrgicas para conseguir una mayor recuperación del hierro contenido en los residuos ya que se encuentra mayoritariamente como metal al ser cargado en el HEA (el hierro cargado como óxido en la escoria fundida es menos asimilable que el hierro metálico).
- Igual o menores contenidos de cinc y plomo en el acero (la mayor parte de los compuestos volatilizables son, previamente, separados).
- Posibilidad de obtener un nuevo PFA de mayor concentración en ZnO (la mezcla pretratada, estará sometida a menores solicitaciones térmicas, durante la fusión en el HEA, por estar consolidada y cargarse menos cantidad y en caliente y por disponer de horno túnel en la IDG, que por su elevada longitud y sección y por estar situado en la zona de altas temperaturas, configura unas buenas condiciones para el depósito de escorias y condensados arrastrados, que se ingresarían en el HEA, junto con el DRI).
- En el caso de instalación con la opción "off site", se obtiene, con un solo reciclado, una

- concentración de ZnO notablemente mayor, en el nuevo PFA.
- Reducción del coste del reciclado de la cascarilla de laminación.
- Es más económico, para el reciclado de PFA de bajo contenido de ZnO (< 20 %).

4.2. Respecto al de reducción carbotérmica en horno rotatorio Wälz

El procedimiento de reciclado de PFA basado en el horno rotatorio Wälz^[29], consiste en la reducción carbotérmica del cinc (y su volatilización) contenido en la mezcla de PFA, con exceso de carbón y sílice, realizada a temperaturas de inicio de la fusión.

El horno trabaja con cargas con exceso de carbón, respecto a las necesidades de reducción de los óxidos. El aporte de energía se lleva a cabo mediante la combustión del CO presente en los gases del horno, procedente de la reducción del ZnO y de parte del óxido de hierro, por la oxidación del carbono libre sobreestoequiométrico, con aire en exceso, así como por la oxidación del vapor de cinc metal.

El producto obtenido es el denominado “polvo de óxido Wälz”, que se comercializa a la industria extractiva del cinc, bien directamente o tras someterlo a tratamiento final de deshalogenación.

Otro efluente del proceso Wälz es la escoria obtenida en forma pastosa, de elevado contenido en silicatos de hierro, con el hierro parcialmente reducido y carbón, que se produce en una cantidad aproximada a la de los residuos tratados.

Se le considera como un procedimiento diseñado para el tratamiento óptimo de polvo de acerías de elevado contenido en óxidos de cinc siendo, actualmente, el procedimiento industrial más utilizado, a nivel mundial, para la eliminación de los PFA de miniacerasías fabricantes de acero común.

Desde el punto de vista de la definición, el procedimiento que se promociona mejora técnica y económicamente al procedimiento Wälz, en los siguientes aspectos generales:

- Permite el reciclado de la cascarilla de laminación de forma simultánea con el PFA.
- Es apto para el reciclado de los metales de compuestos no volatilizables contenidos en el PFA de fábricas productoras de aceros especiales e inoxidables (Fe, Mn, Ni, Cr, Mo) y comunes, (Fe, Mn).

- Permite aumentar la recuperación del cinc contenido en los residuos, por su aptitud para recuperar el cinc de los ferritos en el horno de fusión.
- Presenta un menor consumo de carbón por unidad de residuo tratada, al no constituir el carbón un medio de aporte térmico fundamental.
- Su rentabilidad es menos dependiente de la cotización del cinc metal y de la capacidad anual de tratamiento^[30].
- El volumen de nuevos residuos necesitado de revalorización y/o de vertido controlado generados por la aplicación del procedimiento es, notablemente, inferior para las opciones “*in situ*” y “*off site*” del procedimiento.
- Sustituye, a efectos de fundente, la cal por la sílice en cantidad notablemente inferior, (aproximadamente 40 kg/t de mezcla de residuos).
- Permite reducir el contenido de flúor en el nuevo residuo, en la opción “*off site*”, del procedimiento. En la opción “*in situ*”, esta disminución está asegurada cuando se practica un segundo reciclado al nuevo PFA concentrado.

Por otra parte, el procedimiento Berzelius presenta un notable menor consumo de energía eléctrica, referida a tonelada de residuo tratado, frente al nuevo procedimiento.

Por último, cabe resaltar el hecho de la existencia de procedimientos hidrometalúrgicos de obtención del cinc a partir de PFA, con alta concentración de ZnO (procesos ZINCEX^[31] modificado, EZINEX, y MRT^[32]), como sería el nuevo tipo de polvo de filtro generado en el horno de fusión de chatarras.

Estos procesos de “cola”, serían igualmente aplicables al caso de reciclado de los residuos sin pretratamiento, y al del polvo de óxido Wälz.

La aptitud del nuevo procedimiento para la incorporación, en “cola”, de alguno de los procesos hidrometalúrgicos citados o asimilados, precisa de un estudio de prefactibilidad, basado en el conocimiento experimental de las características del nuevo polvo de filtro, a fin de poder juzgar la oportunidad de su implantación.

5. INCERTIDUMBRES DEL PROCEDIMIENTO

El procedimiento pretende como objetivos fundamentales:

- La máxima eliminación posible de compuestos volatilizables a temperaturas inferiores a las de fusión y/o sinterización de los aglomerados.

- La carga en el HEA y/o HF, a la máxima temperatura, de las materias resultantes del pretratamiento térmico.
- La máxima reducción del óxido de cinc presente en el aglomerado

Para la eliminación del ZnO, se requiere su reducción previa a cinc metal, a temperaturas altas y en presencia de carbono. En estas condiciones, se producirá la reducción parcial simultánea de parte de los restantes óxidos, fundamentalmente el de hierro.

La viabilidad de este nuevo procedimiento descansa en el desarrollo satisfactorio del conocimiento de las siguientes incertidumbres:

Fundamental:

- Solución de ingeniería del horno tipo túnel incorporado al HEA, así como valoración económica de las instalaciones y de los medios de apoyo necesarios.

Tecnológicas:

- Valoración de la eficiencia del tratamiento en la instalación DRC, medido por la desvolatilización y metalización alcanzadas en el DRI.
- Obtención de la estabilidad dimensional del aglomerado durante el tratamiento de DRC y/o, en su ausencia, evitación del arrastre de finos por la corriente de gases, a tener presente en el desarrollo de los dos puntos anteriores.
- Valoración experimental, con suficiente escala de desarrollo, de las necesidades térmicas del tratamiento de DRC, complementarias a las que aportan los humos de la unidad de fusión, y definición de los medios de aportarlas, comprendiendo la viabilidad técnica de la aplicación.
- Determinación de la viabilidad del reciclado de aglomerados o no, realizados con cascarilla y carbón, a través del horno túnel y del HEA, a fin de aumentar el coeficiente de utilización de la instalación, en el caso de la opción "in situ".

6. SUPUESTO DE APLICACIÓN DEL PROCEDIMIENTO A LOS RESIDUOS DE UNA "MINIACERÍA"

El Anexo, recoge un ejemplo de aplicación del Procedimiento, en las opciones "in situ" y "off site", a los residuos generados por una "miniacería" de una capacidad de producción de 600.000 t/año de

acero de construcción, con los detalles y premisas del cálculo.

El resumen de los resultados del cálculo de la aplicación del procedimiento a la mezcla de cascarilla y PFA, con carbón y cal de composición respectiva que recoge la tabla I, para las dos opciones, se recoge en la tabla II.

Los resultados recogidos en la tabla II, permiten apreciar las ventajas del procedimiento, en las dos modalidades, respecto al procedimiento de reciclado sin pretratamiento, con relación a:

- Reducción del coste de la energía del procedimiento.
- Reducción a la mitad, aproximadamente, del peso de la materia a fundir en el HEA, a igualdad de capacidad anual de tratamiento.

Tabla I. Materiales constituyentes de la mezcla tipo, (% en peso)

Table I. Materials base for blending. Case "in situ", (weight, %)

Materia	PFA	Cascarilla	Carbón	Cal
Fe ₂ O ₃	36,30	*88,90	0,57	
ZnO	28,20	-	-	
PbO	1,20	-	-	
MnO	2,20	0,90	-	
CdO	0,06	-	-	
CuO	0,50	-	-	
S	0,70	0,02	0,36	0,50
F	0,30	-	-	
Cl	1,50	-	-	
C	0,80	0,09	79,03	
CaO	4,70	0,10	0,13	93,00
SiO ₂	3,30	0,80	4,20	1,20
MgO	1,40	-	0,09	0,60
Na ₂ O	3,60	-	0,06	
Al ₂ O ₃	0,60	-	3,09	
K ₂ O	0,80	-	0,11	
Humedad			0,60	
Aceites		0,11		
Materias volátiles			12,43	
Pérdidas por calcinación	5,00	0,50		3,50

* El hierro contenido en la cascarilla es, mayoritariamente, "FeO"

Tabla II. Resumen de los principales resultados del cálculo

Table II. Summary of main figures from the study

Concepto/Modalidad	"in situ"	"off site"	Sin pretratamiento
Número de miniaceras	1	3	1
Producción acero, Mt/a	0,60	1,8	0,6
PFA, t/a procesadas	6.480	27.000	6.480
Cascarilla, procesada, t/a	2.570	18.000	2.570
Mezcla, PFA/Cascarilla, %	80/20	60/40	80/20
Número de reciclados	2	1	2
Total residuos, t/a	9.050	45.000	9.050
Carbón, kg/t*	320,6	235	287*****
Energía neta: t residuo*****			
1. Reducción, th/t**	752	1.075	-
2. Fusión, Kwh/t***	415,4	507	1.927
3. Recuper. de humos, th/t	613,0	19	-
PFA, t/a, (concentrado)	3.705	11.450*****	3.705
PFA, kg/t de acero,	6,15	-	6,15
Kg/t de residuos tratada	340	254	-
Metal, t	3.880****	18.400	< 3.880****
Escoria, t/a	-	7.020	-
Materias a HEA, t/a	7.488	29.460	14.975
Participación en la carga del HEA, %	1,25	-	2,50
Costes: carbón y energía, ptas/t de residuos*****	8.801	9.964	16.072

* Para un contenido del 8 % de humedad.

** Recuperando el 30 % de la energía media contenida en los humos y estimando en 60 % la eficiencia térmica del calentamiento.

*** Cargando los DRI en el HEA, a una temperatura media de 900 °C y, valorando el rendimiento térmico de la calefacción por arco fundiendo chatarra en el 80 %. El rendimiento de la calefacción por arco en el HER, que se ha aplicado, es del 60 %.

**** Incorporado al acero.

***** Estimando las necesidades de carbono fijo para la reducción de los óxidos metálicos, con exceso sobrestequiométrico del 10 %, en lugar del 20 % aplicado al nuevo procedimiento, al estar el aglomerado menos expuesto a la merma de oxidación, por gases oxidantes.

***** Contaminando con un 5 % en peso de la alimentación, (2.900 t) está en estado metálico.

***** No se ha contabilizado el aporte de energía de la combustión con aire del CO a CO₂ ni del correspondiente a la oxidación del cinc metal a óxido, en el horno túnel, dato de razonable inclusión, dado que ambas oxidaciones constituyen un medio fundamental de aporte térmico en el proceso Wälz.

***** Precio del KWh = 7 ptas; precio de la termia G.N. = 4 ptas.

Nota: En la última columna de la tabla se incluye el cálculo correspondiente al procedimiento de reciclado a través del HEA, de los aglomerados con carbón, sin pretratamiento térmico, siguiendo el mismo proceso de cálculo y para la misma relación en peso de la mezcla de residuos, esto es: PFA 80 % y cascarilla 20 %.

– El consumo de electricidad es notablemente inferior (a lo sumo igual) al equivalente de la fusión de una tonelada de chatarra.

La economía del procedimiento es evidente si se consigue un ingreso, por la comercialización del nuevo PFA enriquecido, de forma notable, en cinc.

En la hipótesis más desfavorable, de ausencia de comercialización del nuevo PFA (habría un coste para su eliminación) y de que el valor del hierro recuperado sea el del acero, sumado al ahorro correspondiente a la reducción del peso de PFA a llevar a Gestor (6,1 en lugar de 15 kg/t de acero producida), el ahorro obtenido, en valor absoluto, es mayor que el correspondiente de los principales

costes de operación del procedimiento, según se detalla a continuación:

El conjunto de estas dos economías supone un ingreso de:

- Metal: $35.000 \text{ ptas/t} \times 3.260 \text{ t/año} = 114,5 \text{ Mptas/año}$
- Menos PFA a Gestor: $8,8 \text{ kg/t} \times 600.000 \text{ t/año} \times 11 \text{ ptas/kg} = 58,1 \text{ Mptas/año}$.
- Total economía = $172,6 \text{ Mptas/año}$

El importe anual de los costes del carbón, energía eléctrica y G.N., es:

$$8.801 \times 9.050 = 79,7 \text{ Mptas.}$$

El resultado presenta un saldo positivo = $172,6 - 79,7 = + 93 \text{ Mptas/año}$.

En todo caso, los resultados de explotación del nuevo procedimiento, sustancialmente, mejoran al correspondiente de reciclado sin pretratamiento, según la valoración respectiva de los principales costes de operación que recoge la tabla II.

La contribución de los humos al ahorro energético del tratamiento de DRC en el horno túnel, en el caso de la opción "off site", parece irrelevante respecto al caso del HEA, dado que el excedente energético de este caso es notablemente superior al primero de los citados, al no estar considerados los aportes de energía correspondientes a la oxidaciones del CO y del cinc vapor.

En cuanto a la calidad del nuevo PFA, tras un segundo reciclado (opción "in situ") y, con un solo reciclado (opción "off site"), así como de los correspondientes productos intermedios (DRI), se recogen en la tabla III.

Los PFA nuevos, destinados a expedición, son susceptibles de mejora en su calidad, mediante procedimientos poco costosos (halogenuros y álcalis solubles en agua).

En todo caso y en una primera aproximación, este nuevo PFA podría ser considerado un producto comercial, a la vista de su composición.

Se conoce la aplicación, con éxito, de un tratamiento del PFA enriquecido para la eliminación de los compuestos de cloro y sodio (disolución en agua) que, de ser aplicado a los PFA producidos en el nuevo procedimiento, tendría un notable efecto de mejora en el contenido de ZnO y en su valor comercial.

La composición calculada del nuevo PFA, de la opción "off site" que se recoge en la tabla II, justifi-

ca que no se haya considerado la necesidad de practicarle un segundo reciclado.

7. CONCLUSIONES

- Los precedentes tecnológicos del posible desarrollo de este nuevo procedimiento de reciclado de residuos siderúrgicos con presencia elevada de óxidos de hierro, fundamentado en el calentamiento y reducción de los óxidos metálicos de la mezcla de residuos con carbón, en finas capas, con gases a altas temperaturas, permiten abrigar fundadas esperanzas de su viabilidad técnica.
- La concepción del desarrollo, fundamentado tanto en el tratamiento de la reducción directa con carbón en estado sólido, utilizando como medio de aporte térmico mayoritario la energía de los humos de los HEA, como en la carga en caliente de los residuos pretratados en el horno citado, es factible aunque no exenta de incertidumbres específicas de carácter tecnológico para su implantación.
- Sería oportuno dedicar un esfuerzo importante para definir y valorar, con mayor precisión, la factibilidad del desarrollo, a partir del conocimiento de las características térmicas de los humos de instalaciones industriales de elevada productividad, esencial para definir los parámetros de diseño de la ingeniería básica de la nueva IDG.
- Dentro de las ventajas económicas potenciales del nuevo procedimiento, respecto a procedimientos alternativos, se resalta que podría derivarse un crédito, en lugar del gasto de eliminación.
- La viabilidad del empleo de la instalación DRC (horno túnel), de la opción "in situ" para el reciclado de la cascarilla mezclada con carbón contribuiría a mejorar el potencial de éxito del procedimiento.

ANEXO: EJEMPLO DE APLICACIÓN DEL PROCEDIMIENTO. MINIA CERÍA DE 600.000 T/A

1. Capacidad necesaria de la instalación de precalentamiento

1.1. Energía en los humos de los HEA. Hipótesis de partida

La capacidad de esta nueva concepción de instalación de reciclado de residuos, para el caso de su

Tabla III. Composición media calculada de los productos del tratamiento, en el HEA

Table III. Chemical composition of products from the process

Opción	"in situ"			"off site"			
	Componente	Primer PFA, %	PFA, venta, %	Primer DRI, %	Segundo DRI, %	PFA, venta*, % (1)	DRI, %
Fe ₂ O ₃		15,4	8,8	10,6	-	4,3	9,2
FeO			-	3,7	1,5	7,0	4,1
Fe ⁰		-	-	43,6	23,4		52,7
Fe total		10,8	6,2	53,9	43,2	8,5	62,4
ZnO		59,9	68,4	5,4**	12,0	66,5	3,7
MnO		2,0	2,1	2,5	2,7	0,3	1,9
PbO		1,1	0,7	1,1	1,2	1,0	0,7
CuO		0,2	0,1	0,6	0,3	0,06	0,4
CdO		0,13	0,15	-	-	0,14	-
S		0,9	0,6	0,5	0,7	1,0	0,4
C		0,9	0,8	8,05	11,0	4,2	8,6
F		0,3	0,1	0,2	0,3	0,3	0,2
CaO		2,0	1,1	12,0	10,5	1,3	9,6
SiO ₂		1,4	0,8	5,9	4,3	0,6	4,7
MgO		0,6	0,3	1,9	1,0	0,2	1,3
Al ₂ O ₃		0,3	0,2	2,0	1,7	0,2	1,5
Cl		3,2	3,7	0,23	0,6	3,2	0,1
K ₂ O		1,8	2,0	0,7	2,0	0,7	0,5
Na ₂ O		7,7	8,8	0,5	1,2	7,7	0,3
P.C. y M.V.		2,1	1,2	-	-	1,2	-
T/año		3.810	3.705	5.060	2.430	11.450	29.460
Energía de tratamiento, kwh/t				433**	334**		470***
Destino		Reciclado	Expedición	HEA	HEA	Expedición	HER

* Incluido un arrastre del 5 % del peso de la mezcla de aglomerados, que se supone es arrastrado por los humos del horno de fusión.

** Para una eficiencia del calentamiento por arco eléctrico del 80 %.

*** Idem. del 60 %.

tratamiento "in situ", en una determinada miniacera, debería ser igual o superior a la de su volumen anual de generación de PFA complementada con la necesaria de cascarilla, para que el procedimiento esté, en su conjunto y desde el punto de vista económico, optimizado.

Las necesidades de una miniacera, de tratamiento de los residuos considerados, están en el orden de 40 kg/t de acero fabricada (son ratios de generación, generalmente aceptados, los de 15 kg de PFA y 25 kg de cascarillas, referidas a tonelada de acero producida), cifra que trasladada a un ejem-

plo de miniacera de 600.000 t/a de producción de acero, serían de 24.000 t/a, de las que 15.000 serían de cascarilla y las 9.000 restantes de PFA.

La capacidad anual de tratamiento de mezcla de residuos, con los humos generados en el HEA o en el HER, estaría limitada a la existencia de un caudal y nivel térmicos en los gases que se generan en el ciclo de fabricación de dichos hornos, así como a la eficiencia de la modalidad de calentamiento con, al menos, el 20 % de los ciclos anuales de fabricación del HEA.

Tabla IV. Composición media, cantidades y necesidades de energía de las mezclas aglomeradas y de los DRI correspondientes a las dos opciones del procedimiento

Table IV. Chemical composition, quantity and energy consumption of the initial materials for processing and DRI, for the two cases of study, ("in situ" and "off site")

Opción	"in situ"			"off site"			
	Componente	Primera mezcla* %	Segunda mezcla* %	Primer DRI, %	Segundo DRI, %	Agglomerado, mezcla, %	DRI, %
Fe ₂ O ₃		25,0	10,0	10,6	-	18,6	9,2
FeO		15,4	14,5	3,7	1,5	30,5	4,1
Fe ⁰		-	-	43,6	23,4	-	52,7
Fetot.		29,5	17,9	53,9	43,2	36,8	62,4
ZnO		19,4	38,9	5,4(2)	12,0	14,5	3,7
MnO		1,7	1,4	2,5	2,7	1,4	1,9
PbO		0,8	0,7	1,1	1,2	0,6	0,7
CuO		0,4	0,14	0,6	0,3	0,3	0,4
CdO		0,04	0,08	-	-	0,03	-
S		0,6	0,8	0,5	0,7	0,5	0,4
C		14,7	14,0	8,05	11,0	15,1	8,6
F		0,2	0,2	0,2	0,3	0,15	0,2
CaO		6,5	4,4	12,0	10,5	5,6	9,6
SiO ₂		3,2	1,8	5,9	4,3	2,8	4,7
MgO		1,0	0,4	1,9	1,0	0,8	1,3
Al ₂ O ₃		1,1	0,7	2,0	1,7	0,9	1,5
Cl		1,0	3,7	0,23	0,6	0,8	0,1
K ₂ O		0,6	1,2	0,7	2,0	0,4	0,5
Na ₂ O		2,5	5,0	0,5	1,2	1,9	0,3
P.C. y M.V.		5,9	3,7	-	-	15,2	-
Carbón, kg/t		225, (202)	226, (202)	-	-	235	-
Cal, kg/t		40	40			40	
T/a		8.590	5.860	5.061	2.425	52.670	29.406
Destino		DRC, (HEA)	DRC, (HEA)	HEA	HEA	Horno túnel	HER
Necesidades de energía, Kcal/kg		748,5 (900)	750, (989)	373	288	664	384
Rendimientos calefacción, %		60 (80)	60 (80)	80	80	60	60
Necesidades de energía, Kcal/kg, reales		1.247 (1.125)	1.250 (1.236)	466	360	1.107	640

* Correspondiente, también, al reciclado en HEA, sin pretratamiento.

Nota: Las cifras entre paréntesis corresponden al caso sin pretratamiento.

Suponiendo que la miniacera dispone de un HEA de 120 t de capacidad, el número de ciclos que tendría que hacer en un año sería de $600.000/120 = 5.000$ ciclos, con un "tap to tap" de 90 min/ciclo.

La energía útil aportada a la carga por los humos de los hornos de fusión, se ha valorado en el 30 % de la energía térmica media contenida en los humos, estando esta valorada en el 20 % de la

energía eléctrica equivalente consumida en un ciclo del HEA (640 kWh/t^[16]), lo que aplicado a un HEA sería:

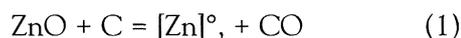
$$- 640 \text{ kWh} \times 120 \text{ t} \times 0,86 \text{ th/kwh} \times 20/100 \times 30/100 = 3.963 \text{ th/ciclo}$$

Otras posibles contribuciones térmicas externas, en el tratamiento de reducción-volatilización

en el horno túnel, serían la oxidación a CO₂ de todo el CO generado y la oxidación del cinc metal vapor a ZnO.

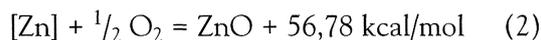
El primer aporte no se considera, por la hipótesis de que este CO se quema en la CC-D a la salida del horno túnel y el segundo aporte potencial que, también, puede ser significativo, tampoco se considera, a efectos de valoración de la energía recuperable de los humos en el horno túnel.

Dichas energías son importantes, en cantidad y nivel térmico. Por ejemplo, en el caso de la oxidación del cinc metal sería la siguiente:



estando el [Zn]^o, en estado vapor a la temperatura del tratamiento.

A su vez, este cinc vapor reacciona en la atmósfera del horno túnel con el oxígeno del aire, expresamente insuflado, produciendo ZnO y energía, según:

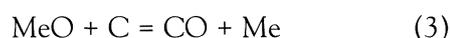


1.2. Composición de los residuos, carbón y cal

Son los que se muestran en la tabla I.

1.3. Necesidades de carbón

Las necesidades de carbón se establecen con base a la reducción del 100 % del oxígeno contenido en los óxidos de hierro, cinc, manganeso, cobre y plomo de la mezcla, según la siguiente reacción:



Estas necesidades se incrementan en un 20 %, para compensar las pérdidas inevitables de carbono, debidas a su oxidación parcial con los gases oxidantes y/o con el aire insuflado, según



así como la de la reacción



e incorporar el carbono necesario en el DRI (mínimo del 2 %), para atender las necesidades de reducción final en el horno de fusión.

Se considera en este cálculo que el CO generado en esta reacción no contribuye, por oxidación a CO₂, al balance energético del tratamiento, al realizarse aquella a la salida del horno túnel.

También se considera que el ferrito de cinc está presente en un 15 % del cinc total contenido y no sufre alteración en el tratamiento en el horno túnel, pasando íntegramente al DRI y de éste, por disociación térmica y reducción en los hornos de fusión, traslada al cinc a la fase gaseosa, parte del óxido férrico del ferrito pasa a metal (92 %) y el resto a la escoria de fusión.

1.4. Necesidades térmicas de los tratamientos. Hipótesis de cálculo

- El DRI producido en el horno túnel es alimentado en los hornos de fusión a una temperatura media de 900 °C.
- El horno túnel tiene una eficiencia del calentamiento del 60 %.
- La temperatura a alcanzar en los aglomerados, en el horno túnel, es de 1.300 °C.
- El HEA presenta una eficiencia térmica del calentamiento con arco, durante la fusión de chatarra, del 80 %.
- El HER, durante la fusión con arco, presenta una eficiencia térmica del 60 %.
- La temperatura media a alcanzar por las materias, en los hornos de fusión, es de 1.600 °C.

En todos los casos, la valoración de las necesidades de energía de reducción, de entalpías de calentamiento, de cambio de estado, de los principales componentes presentes en los diferentes grupos de materias a tratar en el procedimiento, se ha apoyado en los correspondientes datos de tablas termodinámicas^[33].

1.5. Destino de los compuestos presentes en la mezcla, en los dos tratamientos térmicos

En la aplicación del procedimiento, se presentan tres grupos de materias (mezcla inicial, DRI y PFA concentrado) que sufren distintos tratamientos térmicos. Según sus constituyentes, temperaturas de tratamiento y condiciones de operación se generan nuevos productos.

Un resumen de las transformaciones que se producen en los tratamientos de DRC y de fusión y la cuantificación aplicada en los balances de materias

y energía realizados a los residuos de partida cuya composición recoge la tabla I, es la siguiente:

Tratamiento de DRC a 1.300 °C, en el horno túnel:

- Na₂O: 90 % a los gases, 10 % al DRI.
- K₂O: 30 % a los gases, 70 % al DRI.
- Compuestos de cloro: 90 % a los gases, 10 % al DRI.
- Fluoruros: 40 % a los gases, 60 % al DRI.
- Cinc, óxido: 100 % a los condensados.
- Cinc, ferrito: 100 % al DRI.
- Óxidos refractarios: (CaO, MgO, SiO₂, Al₂O₃), 100 % al DRI.
- Óxidos metálicos: 92 % del elemento metálico pasa a metal; el resto a 100, queda como óxido, pasando ambos grupos al DRI.
- Azufre: 40 % al DRI, 20 % a SO₂ y 40 % a los condensados.
- Los compuestos de cadmio pasan a los gases.
- El óxido de cobre pasa al DRI en un 100 %, del que un 80 % lo hace como metal.
- Los compuestos de plomo pasan en un 70 % al DRI y el resto a la fase gaseosa.
- Las pérdidas por calcinación, así como las materias volátiles del carbón y humedad, pasan a la fase gaseosa.

Tratamiento de fusión en el HEA:

- El hierro total contenido en el DRI pasa en un 92 % al metal y el resto a 100 % pasa a la escoria del HEA o del HER, como óxido.
- El manganeso metal pasa en un 50 % al acero, un 25 % a vapor y un 25 % a la escoria del HEA.
- El cobre pasa en un 80 % al acero y el resto a la escoria del HEA.
- El plomo del DRI pasa en un 50 % al acero y el resto a la fase gaseosa.
- El flúor del DRI pasa, el 100 %, a la escoria
- Los álcalis y posible cloro presentes en el DRI pasan, en el 100 %, a la fase gaseosa.
- Los óxidos refractarios presentes en el DRI pasan a la escoria del HEA, en un 100 %.

1.6. Planificación del reciclado

1.6.1. Opción "in situ", a través del HEA

- Capacidad del HEA: 120 t de chatarra
- N° de ciclos al año: 5.000.
- Ciclos con reciclado: 1.400. El resto de los ciclos sin tratamiento de reciclado, 3.600, podrían atender, en parte, la reducción con car-

bón del resto de la cascarilla, de un peso anual estimado de 12.500 t/a, generada en la propia miniacera.

- Generación anual de PFA en los 3.600 ciclos del HEA: $120 \text{ t} \times 15 \text{ kg/t} \times 3.600 \text{ ciclos} = 6.480 \text{ t/a}$.
- Participación en la mezcla de residuos: 80 % en peso. Resto a 100 %, cascarilla de laminación y de colada continua.
- N° de ciclos del HEA en el primer reciclado: 900.
- Carga media de residuos por ciclo en primer reciclado: 9 t.
- Peso de la materia a someter a un segundo reciclado: $3.810 \times 100/80 = 4.760 \text{ t/a}$, de las que 3.810 son PFA resultante del primer reciclado y el resto a 100 %, de cascarilla.
- Total residuos reciclados: 9.050 t/a, de los que 2.570 son de cascarilla.

1.6.2. Opción "off site"

- Se lleva a cabo un solo reciclado, para obtener un PFA satisfactorio, (ver tabla III).
- La relación en peso de la mezcla de residuos aplicada, PFA/cascarilla, ha sido de 60/40.
- El número de ciclos a realizar al año con el HER: 5.000.
- La carga media por ciclo en el HER es de 6 t de DRI.
- El horno túnel trabaja de forma continua.
- La potencia de la fuente de alimentación del HER es de 5 Mw.
- El HER trabajaría en horas llanas y valle de la tarifa eléctrica, a razón de 16 turnos de 8 h a la semana, durante 48 semanas del año.
- Durante la operación se generan un 5 % de arrastres de polvo de acería de la carga sin fundir, que pasan al nuevo PFA enriquecido.

1.6.3. Opción sin pretratamiento

Se considera que se ha de llevar a cabo el reciclado en forma análoga a la descrita en la opción "in situ", produciéndose el mismo tipo y cantidad de PFA al tratar igual cantidad de residuos al año, de la misma composición y con un segundo reciclado.

No obstante, no hay posibilidad material para el tratamiento de igual cantidad anual de residuos, que la opción "in situ" con pretratamiento.

1.7. Productos del tratamiento

La composición media de los productos de la aplicación del procedimiento se recogen en la tabla III y la correspondiente a los productos intermedios tales como, mezcla de aglomerados y DRI intermedios de los diferentes casos del cálculo, se recoge en la tabla IV, elaboradas ambas a partir de la composición media de las materias que recoge la tabla I.

REFERENCIAS

- [1] A. COLLETTA *et al.*, *DRAFT ECSC Steel RTD Programme*, Ed. Centro Sperimentale Metalurgico, S.p.a., Anexo 1, 1999, pp. 1-5.
- [2] S. HENDERSON, *Report of steel research in pilot plant of ESCS*, Ed. British Steel Corporation, 1988, Ref. 224-2 (STF), p. 881.
- [3] G. HARP, R. KLIMA y R. STEFFEN, Final Report n° 1118, Ed. D.G. XII de la U.E., 1988.
- [4] M. FERNÁNDEZ, *Rev. Metal. Electr.* 639 (1991) 90-102.
- [5] A.D. ZUNKEL y R.J. SCHMITT, *Electric Furnace Conference Proceedings*, Ed. AIME, 1995, pp.147-158.
- [6] R.H. HANWALD y D.E. DOMBROSKI, *Rev. I & S E* (1985) 62-67.
- [7] J. BORL, D. STEYLS *et al.*, *Rev. Metall.* (1999) 331-339.
- [8] C.M. BECKOVICH, *Rev. I. & SM* (1996) 375-380.
- [9] G. DIDERICH, M. BROUHON y G. HARP, *Workshop Proceedings Steel R & D on Environmental Issue*, Bilbao, España, 1999, Ed. E. Tomellini para la D.G. XII de la U.E., ECSC Steel Publications, 1999, EUR 19066 EN, pp.175-186.
- [10] R. DEGEL, P. FONTANA *et al.*, *Sthal u. Eisen* 120, 2 (2000) 33-40.
- [11] R. MUNNIS y D. STEYLS, Documento interno del CRM, Lieja, Bélgica, 1997, Final Report de ECSC STEEL RTD Programme, Contrato n° 7210-AA/215 (92-BO/B.02).
- [12] M. FERNÁNDEZ, *Rev. Metal. Madrid* 21 (1985) 271-279.
- [13] K.E. JOYNER JR., *Rev. Metall.-CIT* (2000) 461-469.
- [14] J.A.T. JONES, *Rev. I & SM.* (1997) 41-42.
- [15] M. FERNÁNDEZ, *Rev. Metal. Madrid* 21 (1985) 271-279.
- [16] J. PERDESE, Final Report of contract n° 7210-CB/901, Ed. ECSC Steel Publications, U.E. EUR 16662, 1997.
- [17] J.A.T. JONES, *Rev. I & SM* (1996) 49-50.
- [18] J.A.T. JONES, *Rev. I & SM* (1966) 63-65.
- [19] H.D. PANTKE, *37th Ironmaking Conference Proceeding*, Chicago, U.S.A., 1978, Ed. AIME.
- [20] J.A. VALLOMY, *Rev. Metall.* (2000) 515-525.
- [21] W. KAAS, E. KÖHLER *et al.*, *Rev. Metall. Plant Technol.* 3 (1984) 145-151.
- [22] R.A. SCHOCHET, *Rev. I & SM* (1988) 21-25.
- [23] A. UGARTE; A. FORMOSO *et al.*, *Workshop Proceedings Steel R & D on Environmental*, Bilbao, España, 1999, Ed. E. Tomellini, ECSC Steel Publications 1999, EUR 19066 EN, pp. 267-268.
- [24] CH.Z. OLDFATHER, *Proceeding of Electric Arc furnace Conference del AIME*, Houston, Texas, U.S.A., 1981.
- [25] J.Y. LOBEL y J.A. KOZINSKI, *Rev. I & SM* (2000) 41-45.
- [26] K. STERCKEN, *Workshop Proceedings Steel R & D on Environmental*, Bilbao, España, 1999, Ed. E. Tomellini para la D.G. XII de la U.E., ECSC Steel Publications, 1999, EUR 19066 EN.
- [27] M. KÜHN, *Workshop Proceedings Steel R & D on Environmental*, Bilbao, España, 1999, Edit. E. Tomellini para la D.G. XII de la U.E., ECSC Steel Publications, 1999, EUR 19066 EN.
- [28] M. FERNÁNDEZ, *Rev. Metal. Madrid* 3 (1984), 4 (1984) y 5 (1984).
- [29] M. MENDIOLA y M. FERNÁNDEZ, *Proc. del 3^{er} Congreso ILAFA de Reducción Directa*, Ed. ILAFA, Venezuela, 1977.
- [30] N. GOIKOECHEA, *Ponencias del VIII Congreso Internacional de Minería y Metalurgia*, Ed. Asociación Nacional de Ingenieros de Minas de España, Oviedo, España, vol. 4, 1988, pp. 519-35.
- [31] ASER, Contrato de suministro de polvo de acería, Norma interna de ASER, 1998.
- [32] G. DÍAZ y C. LOMBERA, *Proc. of 3th Symposium Recycling of metals and engineered materials*, Publication of TMS (minerals, metals, materials), Alabama, U.S.A., 1995, pp.623-635
- [33] T. BAGSARIAN, *Rev. New Steel* (1999) 60-64.
- [34] BOF Steelmaking, vol. 2, Publ. Iron & Steel Society of AIME, 1975.