

# Desarrollo de una tecnología más limpia para la obtención de ZnO a partir de residuos generados en la fabricación del acero

F. García-Carcedo<sup>(\*)</sup>, N. Ayala<sup>(\*)</sup>, A. Hernández<sup>(\*)</sup>, M.A. Palacios<sup>(\*)</sup>, E. García<sup>(\*)</sup>,  
N. Goicoechea<sup>(\*\*)</sup> e I. Dañobeitia<sup>(\*\*)</sup>

**Resumen** Actualmente, en España, la Empresa ASER, S. A. está tratando los polvos de horno eléctrico de arco (EAFD) para recuperar el ZnO. Se estudian algunas alternativas para mejorar la obtención del ZnO por el proceso Waelz, y se presta atención a la preparación de la carga antes del proceso de reducción. La aglomeración de los EAFD en forma de pelets es una alternativa fundamental, y se considera también el lavado de los EAFD para eliminar los cloruros, fluoruros y alcalinos. Se obtienen buenos resultados en los tratamientos térmicos de estos residuos en forma de pelets, con o sin reductor incorporado. Se estudia la volatilización del cinc, controlando la temperatura y el tiempo de reducción. Después del proceso de reducción, se obtienen pelets enriquecidos en hierro metálico que contienen elementos escorificantes susceptibles de ser reciclados al horno eléctrico de arco.

Palabras clave: **Residuos. Polvos de horno eléctrico. Proceso Waelz. Tostación reductora.**

## Development of a cleaner technology for obtaining ZnO from wastes generated in steel manufacturing

**Abstract** In Spain, the company ASER, S.A. is currently treating electric arc furnace dust (EAFD) in order to recover its ZnO content. Several alternatives are studied for improving the obtainment of ZnO by the Waelz process, paying attention to the preparation of the charge before the reducing process. Agglomeration of the EAFD in pellet form is a fundamental alternative, and consideration is also made of washing the EAFD in order to remove chlorides, fluorides and alkalines. Good results are obtained in the heat treatment of the EAFD in pellet form with and without incorporated reducing agent. A study is made of zinc volatilization, controlling the reducing time and temperature. After the reducing process, metallic iron enriched pellets are obtained which contain fluxing elements susceptible to recycling in the EAF.

Keywords: **Wastes. Electric arc furnace dusts. Waelz process. Reducing roasting.**

### 1. INTRODUCCIÓN

Este trabajo de investigación se refiere a nuevas alternativas que facilitarán la obtención del ZnO a partir de los polvos de horno eléctrico de arco (EAFD) minimizando gran parte los residuos secundarios. Este polvo residual ha sido catalogado por todas las legislaciones ambientales de los países desarrollados como residuo tóxico y peligroso, y

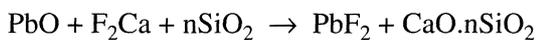
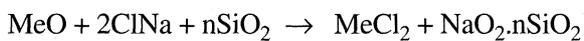
contiene mayoritariamente hierro, zinc y plomo. Con este trabajo se persigue facilitar el reciclado de los EAFD de la forma más integral posible, mejorando las tecnologías actuales (1-5) (Método Waelz y otros) mediante la volatilización del zinc y la reducción del hierro, con el objetivo de obtener ZnO de mejor calidad. El EAFD puede ser tratado siguiendo tres etapas: 1) proceso de preparación de la carga antes del tratamiento térmico, mejorando la puesta en forma de la carga, constituida por el polvo de EAFD y el agente reductor, 2) tratamiento térmico para separar la fracción volátil enriquecida en zinc y 3) ultradepuración de la fracción volátil de zinc (6).

(\*) Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas, CENIM (CSIC), Avda. de Gregorio del Amo, 8. 28040-Madrid (España).

(\*\*) Compañía Industrial ASER, S.A. Carretera Bilbao-Plencia, 21. 48950 Asúa-Erandio (Vizcaya, España).

## 1.2. Principales mecanismos implicados

La volatilización del plomo se efectúa principalmente a través del sulfuro de plomo, ya que la presión de vapor es la mayor de todos sus compuestos, a excepción del  $\text{PbCl}_2$ , como se puede ver en cualquier gráfico termodinámico de presión de vapor de metales y compuestos para el zinc y el plomo (7). Los vapores de zinc, el sulfuro de plomo y el monóxido de carbono escapan del material inicial y se queman en la atmósfera oxidante originada en el espacio libre del horno, convirtiéndose en  $\text{CO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{PbO}$  y  $\text{PbSO}_4$ . La presencia de cloruros y fluoruros (especialmente  $\text{ClNa}$  y  $\text{PbF}_2$ ) en los EAFD hace que sea posible la volatilización de estos elementos, dada la volatilidad de los correspondientes haluros:



Posiblemente estas reacciones se han dado, preferentemente, durante la formación de los polvos en el horno eléctrico por reacción en la escoria, dada la alta temperatura que allí se alcanza. Una parte del hierro que aparece en los EAFD puede haber llegado a ellos en forma de  $\text{Cl}_2\text{Fe}$ , muy volátil. Este cloruro, al encontrarse con la atmósfera oxidante se transformaría en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Esto quiere decir que, salvo el hierro, los demás elementos combinados con cloro y flúor pasan a la parte volátil en el tratamiento térmico

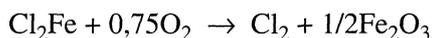


TABLA I.— Porcentaje de metal que queda en el residuo después de la tostación reductora

TABLE I.— Percentage of metal which remains in the residue after reducing roasting

Temp., °C	Tiempo, h	Zn	Pb	Cu	Ni	Cr	Mo	Ag
1100	2	0,26	11,48	56,01	36,33	50,66	47,16	49,15
1100	2	0,99	25,11	78,45	46,92	62,20	60,91	55,20
1100	2	0,58	17,29	92,72	57,01	67,58	74,71	76,97
1125	1	5,63	25,38	69,83	45,95	63,04	67,34	51,69
1125	2	0,87	11,21	54,85	25,42	52,08	37,98	33,89
1125	3	0,23	6,84	45,69	21,22	47,99	37,25	32,79
1150	3	0,10	5,85	45,41	23,97	47,93	41,32	33,95
1200	1	4,03	15,89	40,40	23,45	56,79	35,29	40,51
1250	1	2,49	14,47	41,29	18,10	56,52	33,29	32,18
1300	1	0,19	9,72	41,20	14,91	55,64	28,28	26,09
1350	1	0,02	4,19	16,99	7,99	41,83	20,35	21,52

## 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se ha considerado la preparación de la carga antes del tratamiento térmico, utilizando técnicas de clasificación granulométrica, lavado con agua y aglomeración de los EAFD en forma de pelets para evitar que la fracción volátil se contamine con los finos de la carga. También se han estudiado parámetros como temperatura y tiempo del tratamiento térmico reductor, el perfil de composición de gases calientes, la naturaleza de los pelets introducidos en el horno con carbón y sin carbón en su composición morfológica y la naturaleza de los agentes reductores. Se controla que la consolidación mecánica de los pelets sea suficiente para resistir el movimiento del horno rotativo y la emisión de la fracción volátil durante el tratamiento térmico.

### 2.1. Tostación reductora de los EAFD en forma de pelets sin carbón en su composición

Se realizaron ensayos previos con el objeto de optimizar las condiciones operativas del horno y la disposición de los pelets de EAFD en el crisol y del agente reductor. En estos ensayos se utilizó coque de petróleo calcinado como reductor. Una vez conseguido optimizar la volatilización del zinc, se llevaron a cabo ensayos para controlar los pesos inicial y final de los pelets, el peso del agente reductor, del tubo cerámico por donde pasan los gases arrastrando consigo el  $\text{ZnO}$  y el agua de lavado de los gases calientes. En la tabla I se dan los resultados de cada ensayo realizado a temperatura y tiempo diferentes. En la figura 1 se presenta gráficamente el porcentaje de metal en el residuo (pelets prerreducidos) de distintas pruebas

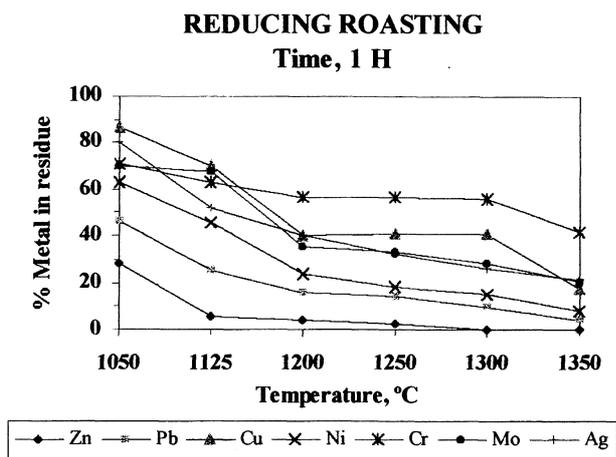


FIG. 1.— Porcentaje de metal residual después de la tostación reductora.

FIG. 1.— Percentage of metal not distilled, after reducing roasting.

experimentales y se muestra el efecto combinado de temperatura y tiempo.

El incremento de la temperatura es favorable para la eliminación de los elementos estudiados, especialmente para el zinc. La eliminación del zinc es prácticamente total, con una influencia muy sensible del tiempo de tostación, como se ve en la tabla I para 1.125 °C. Para el plomo ocurre algo semejante, quedando en el residuo cantidades apreciables. En el resto de los elementos, es evidente la influencia de la temperatura y del tiempo, pero curiosamente hay un intervalo entre los 1.150 y los 1.300 °C, en que estas dos influencias son casi inapreciables.

### 2.2. Reducción de los polvos de horno eléctrico de arco (EAFD) en forma de pelets con carbón en su composición

Las pruebas experimentales de reducción con pelets de EAFD y con coque de petróleo incorporado en su composición morfológica, se han realizado

siguiendo el mismo procedimiento anterior. Los resultados que se obtienen son mejores que los obtenidos hasta ahora. El efecto de reducción de los compuestos volátiles se reproduce, pero a una mayor escala, siendo “el tanto por ciento de metal en el residuo” muy bajo, como se muestra en la tabla II. La figura 2 muestra la cantidad de zinc y de otros elementos que quedan en el residuo después del proceso de reducción durante 2 h.

### 3. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

El análisis de los pelets prerreducidos realizado por SEM pone de manifiesto que gran parte del hierro que inicialmente estaba en forma de hematitas, magnetita o fayalita se ha reducido a hierro metálico. La figura 3 muestra la composición de fases que se obtienen en los pelets después de la tostación reductora. Estas fases corresponden a la presencia de hierro metálico (gris claro) y fases constituidas por elementos escorificantes como magnesio, aluminio, silicio, calcio y manganeso (gris oscuro).

Los pelets prerreducidos enriquecidos en hierro metálico pueden ser reciclados y utilizados en la fabricación de acero observando las adecuadas medidas de control, entre ellas la homogeneización del residuo, formando una pila que asegure la consistencia de su composición química y prestando atención al contenido de cromo, níquel y cobre.

La presencia de elementos escorificantes en los pelets prerreducidos puede ser favorable en el horno eléctrico de arco (EAF) (8-10). Con la utilización del material peletizado para el tratamiento de la separación del zinc por volatilización, se consiguen importantes ventajas respecto a las temperaturas y tiempos de tratamiento, lo que se traduce, a su vez, en una mejora económica. El óxido de zinc obtenido va acompañado de otros elementos tales como plomo, cobre, níquel, cromo y plata, así como cloro y flúor, que forman compuestos volátiles a la temperatura a la que se realiza el tratamiento térmico.

TABLA II.— Porcentaje de metal que queda en los pelets+coque prerreducidos

TABLE II.— Percentage of metal which remains in the residue after reducing roasting of EAFD (pellets+coke)

Temp., °C	Tiempo, h	Zn	Pb	Cu	Ni	Cr	Mo	Ag
1100	1	0,46	27,56	63,66	43,01	61,36	55,61	45,70
1150	1	0,10	9,97	27,75	16,58	35,91	27,45	26,53
1200	1	0,03	11,05	27,83	16,19	40,53	29,77	28,78
1250	1	0,01	4,62	23,45	13,13	37,41	28,59	20,72
1100	2	0,12	19,76	47,14	31,66	52,30	43,68	36,19
1150	2	0,13	8,69	39,76	20,67	48,40	36,28	26,31
1200	2	0,02	6,62	28,83	16,11	40,35	29,63	26,86
1250	2	0,00	1,41	20,94	11,65	26,51	24,54	21,03

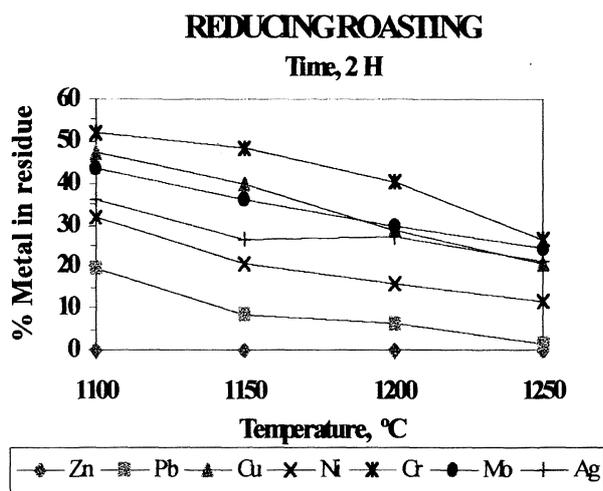


FIG. 2.— Resultados de la tostación reductora de los EAFD (pelets+carbón).

FIG. 2.— Results of the reducing roasting of EAFD (pelets+coke).

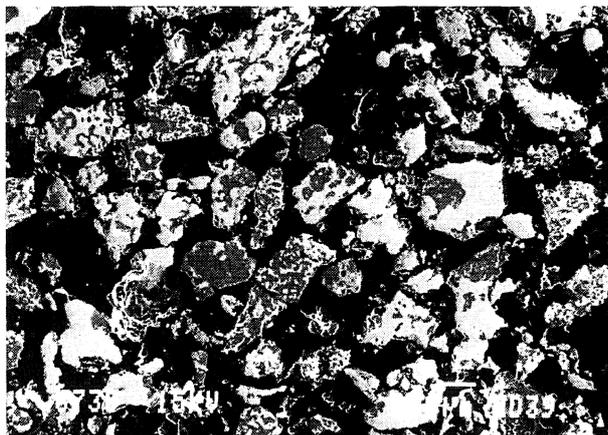


FIG. 3.— Aspecto general de los pelets prereducidos. Todo el hierro se reduce a  $Fe^0$ .

FIG. 3.— General appearance of the prereduced EAFD. All the iron is reduced to metallic  $Fe$ .

Se logra evitar el *sticking*, ya que dificultaría la separación del residuo no volátil ( $Fe$ ,  $SiO_2$ ,  $CaO$ , etc.) del agente reductor. El perfil térmico fue estudiado determinando tiempos de permanencia de duración hasta 3 h, a diferentes temperaturas de ensayo hasta  $1.350\text{ }^\circ\text{C}$ , obteniéndose resultados bastante buenos con 2 h de tratamiento térmico. El empleo de tiempos de tratamiento prolongados pueden permitir efectuar tratamientos reductores a temperaturas inferiores, con lo que se evita la aparición de fases fundidas no deseadas (11).

#### 4. CONCLUSIONES

Para la tostación reductora de los pelets sin coque de petróleo en su composición, se puede con-

cluir que con temperaturas relativamente bajas (del orden de  $1.150\text{ }^\circ\text{C}$ ) y con tiempos superiores a 2 h, se puede eliminar prácticamente todo el zinc de los pelets y, además, más del 95 % del plomo. En el residuo queda entre un 25 y un 50 % de cobre, níquel, cromo, molibdeno y plata. Desde el punto de vista económico, se puede recuperar todo el zinc mientras que se verifica un drenaje suficiente del resto de los elementos para que los pelets prereducidos puedan reciclarse al horno eléctrico sin crear en éste problemas técnicos.

Con los polvos EAFD, incorporando el agente reductor dentro del pelet, se obtienen mejores resultados a  $1.250\text{ }^\circ\text{C}$  y con 2 h de tratamiento térmico reductor, logrando volatilizar y recuperar todo el zinc y el plomo. La ventaja de incorporar el agente reductor dentro del pelet se pone de manifiesto con los resultados obtenidos hasta ahora.

En futuras pruebas experimentales se utilizará otros agentes reductores para comparar los resultados que se obtienen en este trabajo.

#### Agradecimiento

Los autores agradecen a la Comisión Interministerial de Ciencia y Tecnología (CICYT), de España, la ayuda económica concedida para la realización de este trabajo a través del proyecto "Desarrollo de una tecnología más limpia para la obtención de óxido de zinc a partir de residuos que contienen zinc generados en la fabricación del acero". N° Ref. QUI96-0413.

#### REFERENCIAS

- (1) CRUELLS, M., ROCA, A. y NÚÑEZ, C. *Hydrometallurgy*, 31, 1992: 213-231.
- (2) CHAPMAN, C.D., COWX, P.M., HEANLEY, C.P., POCKLINGTON, D.N., SMITH, C.R. y PARGETER, J.K. *Steel Times*, 1991:301-304.
- (3) Elkem Technology. *Iron Steel Int.* Sept 1992: 153-154.
- (4) GOICOECHEA, N. Jornada sobre Reciclado de Metales y Residuos. ASM Internacional. Madrid, Mayo 1993.
- (5) PUSATERI, F., CHEW, R. y STANZE, A. Electric Furnace Conf. Proc., Vol. 44, Dallas (TX, EE.UU.) 1976.
- (6) BARRERA, J.A. 4th European Electric Steel Cong. Madrid, (España) 1992 : 451-455.
- (7) GARCÍA, F. Informe Anual 1996/1997 presentado a la Comisión Interministerial de Ciencia y Tecnología (CICYT) N° Ref. QUI96-0413.
- (8) SMIRNOV, L.A. y PANFILOV, I. *Can. Metall. Quart.* 23 (2), 1984: 173-177.
- (9) SANT'AGOSTINO, L.M. y RADINO, P. XVème Cong. Intern. de Minéralurgie, Cannes (Francia), Juin 1985:40-48.
- (10) WANG, J.C., HEPWORTH, M.T. y REID, K.J. *J. Metall.* 42(4), 1990: 42-45.
- (11) Bethlehem Steel Corp. Proyect n° RP-2570-1-2, mayo 1985.