

Valorización de polvos de acería, mediante recuperación de zinc por lixiviación y electrólisis.

De La Torre E. * Guevara A. * Espinoza C. *

* Escuela Politécnica Nacional, Departamento de Metalurgia Extractiva (DEMEX)
Quito, Ecuador (e-mail: ernesto.delatorre@epn.edu.ec)

Resumen: Los polvos de acería, residuos obtenidos de las corrientes gaseosas de los hornos de fusión y afino del acero, están constituidos principalmente por óxidos de zinc, óxidos de hierro y cantidades menores de metales pesados como el plomo y cadmio. Estos materiales catalogados como residuos tóxicos y peligrosos, podrían ser valorizados mediante la extracción de zinc. Se caracterizaron polvos de acería mediante espectrofotometría de absorción atómica (AA), difracción de rayos X (DRX) y fluorescencia de rayos X (FRX), obteniéndose contenidos de Zn 33%; Fe 18%; Cd 0,03%; en forma de zincita (ZnO) 39% y magnetita (Fe₃O₄) 33%. Se realizaron ensayos de lixiviación con ácidos: sulfúrico, clorhídrico, nítrico, acético, tartárico, además con: cianuro de sodio, sosa caústica, carbonato de sodio y amoníaco. Operando con H₂SO₄ 150 [g/L] al 30%, de sólidos se logra recuperar Zn 63%; Fe 15% y Cd 1% a las 8 horas de proceso y con las soluciones sulfúricas, mediante electrólisis y fusión se obtiene zinc en forma metálica.

Palabras clave: Polvos de acería, recuperación zinc.

Abstract: The steel dust, waste obtained from gas streams of smelting and refining furnaces for steel consist mainly zinc oxides, iron oxides and lesser amounts of heavy metals such as lead and cadmium. These materials classified as toxic and hazardous waste could be evaluated by the extraction of zinc. The characterization of the steel dust was done through atomic absorption spectrophotometer (AA), X-ray diffraction (XRD) and X-ray fluorescence (XRF). It was obtained results of Zn 33%; Fe 18%; Cd 0,03%; like zincite (ZnO) 39% and magnetite (Fe₃O₄) 33%. Leaching essays were performed using different acids as: sulfuric, hydrochloric, nitric, acetic, and tartaric. They were also used: sodium cyanide, caustic soda, sodium carbonate and ammonia. The essays with H₂SO₄ 150 [g / L], and 30% solids reached recoveries Zn 63%; Fe 15% y Cd 1% after 8 hours of process, the solution was submitted to an electrolysis and smelting process to get in metallic zinc.

Keywords: Steel dust, recovery zinc.

1. INTRODUCCIÓN

El reciclaje de metales es una actividad creciente y con un franco desarrollo debido a que proporciona un notable ahorro de energía, reduciendo la demanda de minerales naturales. Los metales son 100% reciclables y el ahorro de energía al utilizar metales reciclados sobrepasa el 60% y en el caso del zinc es del 70% [1, 2].

Durante las operaciones siderúrgicas de fusión y afino de acero que se realizan a temperaturas superiores a 1600 C en hornos de arco eléctrico (EAF) se generan cenizas volantes y residuos sólidos, los cuales salen del horno arrastrados por la corriente gaseosa y se acumulan en los

filtros del sistema de tratamiento de gases, a estos residuos se los denomina polvos de acería, se generan mundialmente alrededor de 8 millones de toneladas por año, de los cuales 3,7 millones provienen de los hornos de arco eléctrico [3].

Los países desarrollados cuentan con una legislación ambiental estricta, además de, diferentes procesos industriales para recuperar metales no ferrosos a partir de polvos de acería, a diferencia de los países del tercer mundo, que en su mayoría no tienen un sistema integrado de tratamiento de desechos industriales y los polvos de acería, son dispuestos en vertederos o escombreras, alguna de las veces en condiciones poco controladas, sin conocer el destino final de sus lixiviados. Estos residuos entran en

contacto directo con el suelo y sus seres vivos, causando impactos ambientales negativos debido a la movilidad de los metales pesados en las aguas de percolación [4] [5].

La composición química y mineralógica de los polvos de acería es variable, dependiendo tanto de las condiciones operativas particulares de cada planta siderúrgica, así como de la composición química de las materias primas utilizadas en el proceso.

Los polvos de acería suelen estar constituidos principalmente por óxidos metálicos simples o complejos, óxidos de hierro y no ferrosos, como la zincita (ZnO) y franklinita (ZnFe₂O₄), con un tamaño de partícula por debajo de 40 micras.

Si bien los componentes mayoritarios de los polvos de acería son óxidos de hierro, estos se caracterizan por presentar un contenido importante de metales pesados, como plomo, zinc y cadmio, los cuales son catalogados como residuos peligrosos y contaminantes [6] [7].

Los polvos de acería contienen de 20-55% de Fe, 10-35% de Zn, 1-8% de Pb y 0,05-0,20% de Cd; por lo que la recuperación resulta beneficiosa para el medio ambiente y rentable económicamente [7].

En Europa según el Catálogo Europeo de Residuos con el código 10 02 01, a los polvos de acería se los considera como residuos peligrosos, así mismo en EE.UU. la EPA los considera como residuos peligrosos de Clase I, Código K061, siendo el Pb, y Cd las especies consideradas más peligrosas, mientras que el zinc debido a su cantidad relativamente grande, es el compuesto de mayor interés [8] [9].

Por ser el zinc un compuesto valioso y de importancia comercial, el objetivo de la presente investigación es valorizar los polvos de acería mediante la recuperación de zinc por lixiviación y electrólisis, lo que permite reducir los impactos ambientales causados por estos desechos de las acerías.

1.1 Métodos utilizados en el tratamiento de los polvos de acería.

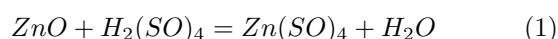
Para la valorización de polvos de acería se emplean industrialmente procesos de fusión reductora con el fin de obtener una escoria rica en hierro, mientras que el zinc y el plomo se volatilizan y recogen como óxidos. El método más utilizado es el "Sistema Waelz" que se efectúa en hornos rotativos tubulares, los residuos sólidos se cargan en el horno conjuntamente con polvo de coque y se desplazan a través del horno en la dirección opuesta de los gases de combustión.

Los productos de la oxidación (óxidos de zinc y los elementos volátiles de Pb y Cd) se retiran del horno junto con los gases de combustión y se depositan en los filtros.

El producto final es el óxido de zinc en bruto con un alto contenido de impurezas (Pb, Cd, Cr, Ni) por lo que se lo tiene que someter a un proceso de purificación adicional para poder reciclarlo. Para este proceso, el polvo de acería debe contener más del 15 % de zinc y el lodo residual no debe de contener más del 4% de zinc. Las desventajas que se presentan son: la dificultad en la regulación de la temperatura, la composición de la carga y las pérdidas irre recuperables de hierro: el contenido de óxidos de hierro alcanza el 50% de la masa de la escoria [7] [10].

Polvos de acería también se tratan mediante procesos de lixiviación que permiten la recuperación directa del zinc electrolítico. Se debe realizar una disolución del zinc de la zincita (ZnO) y franklinita (ZnFe₂O₄) por lixiviación sulfúrica, clorhídrica, amoniacal o cáustica. Además se pueden realizar lixiviación con ácidos orgánicos como el acético, tartárico y cítrico [3] [4].

La recuperación de zinc de minerales primarios como la esfalerita o blenda [(Zn,Fe)S] se realiza mediante una tostación oxidante que los transforma en zincita (ZnO) y franklinita (ZnFe₂O₄), los cuales se disuelven en ácido sulfúrico según la reacción Rx 1.



El ácido sulfúrico que se utiliza en la lixiviación por lo general tiene una concentración de 100 - 150 g/L, y recuperar alrededor de 50 g/L de zinc, aunque estos niveles varían de una planta a otra [6] [11].

La solución de la lixiviación se purifica con solventes orgánicos y posteriormente el zinc se recupera en forma metálica por electrólisis en celdas que utilizan ánodos de plomo y cátodos de aluminio [6].

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Materiales

Se utilizaron polvos de acería provenientes de los sistemas de limpieza de las corrientes gaseosas que se generan durante las operaciones de fusión y afino del acero en hornos de arco eléctrico de una industria ecuatoriana de acero reciclado.

2.2 Métodos

2.2.1 Caracterización mineralógica y química de los polvos de acería

Se caracterizaron los polvos de acería mineralógicamente mediante la técnica de difracción de rayos X (DRX) en un equipo Bruker D8 ADVANCE, para determinar los compuestos que conforman los polvos de acería.

La caracterización química se realizó mediante las técnicas de espectrofotometría de absorción atómica (AA) en un

equipo Perkin Elmer AAnalyst 300 y fluorescencia de rayos X (FRX) en un equipo Handheld XRF Analyzer, para así determinar la cantidad de zinc, hierro, plomo y cadmio presentes en la muestra.

2.2.2 Influencia del tipo de agente lixivante en pulpas diluidas Con el objeto de determinar el mejor agente lixivante y evaluar el comportamiento del residuo bajo condiciones de acidez y presencia de aniones orgánicos e inorgánicos, los polvos de acería fueron sometidos a ensayos de lixiviación con diferentes soluciones de concentración 100 g/L y con un porcentaje de sólidos del 1%. La lixiviación se realizó en lecho agitado durante 24 horas continuas y a una velocidad de agitación de 750 rpm. Las soluciones que se emplearon fueron: ácido sulfúrico, clorhídrico, nítrico, acético, tartárico, además de: cianuro de sodio, sosa caústica, carbonato de sodio y amoníaco.

Se filtraron las diferentes pulpas para conseguir una solución fuerte y una solución débil (producto del lavado de la torta), las mismas que fueron analizadas por espectrofotometría de absorción atómica (AA) para determinar la concentración de los metales de interés (Zn, Cd y Pb) en solución. Se realizaron balances metalúrgicos para determinar la recuperación de los metales en cada una de las diferentes soluciones.

2.2.3 Influencia de la densidad de pulpa y la concentración del agente ácido sulfúrico y ácido acético Se procedió a lixiviar los polvos de acería con diferentes concentraciones de H₂SO₄ y ácido acético (50, 100 y 150 g/L) y a diferentes porcentajes de sólidos (1, 10 30 %). Los polvos de acería se lixiviaron en lecho agitado durante 24 horas a una velocidad de agitación de 750 rpm, posteriormente las pulpas se filtraron y analizaron por absorción atómica, además de realizar el respectivo balance metalúrgico para determinar la concentración de los metales de interés.

2.2.4 Cinética de la lixiviación con ácido sulfúrico Para evaluar la cinética de lixiviación con ácido sulfúrico, se realizaron mediciones de concentración de los metales de interés en solución a diferentes tiempos entre 0,5 y 24 horas; manteniendo constante la concentración del H₂SO₄ durante el proceso trabajando a 30% de sólidos. La cinética de la lixiviación se efectuó a fin de determinar el tiempo en el que se da la máxima recuperación del metal de interés.

2.2.5 Electrólisis del cinc El proceso de electrólisis se realizó con una purificación previa a la solución por incremento del pH con NaOH.

Para estos ensayos se dispuso de una celda electrolítica en la cual se utilizaron ánodos de plomo, y cátodos de aluminio sobre los cuales se depositó el zinc, la densidad de corriente con la que se trabajó fue de 400 [A/m²].

2.2.6 Fusión El zinc que se obtuvo de la electrólisis se sometió a un proceso de fusión con cloruro de amonio y cloruro de potasio. El proceso se realizó a 450°C durante 2 horas.

3. ANÁLISIS

3.1 Caracterización mineralógica y química de los polvos de acería

En la tabla 1 se presentan los resultados de la caracterización mineralógica de los polvos de acería.

Tabla 1: Contenido mineralógico de los polvos de acería

Mineral	Fórmula	Composición (%)
Zincita	ZnO	39,0
Magnetita	Fe ₃ O ₄	33,5
Maghemita	Fe ₂ O ₃	11,0
Halita	NaCl	8,5
Franklinita	ZnFe ₂ O ₄	5,5
Grupo plagioclasa (albita, andesita, anortita)	(Na,Ca)Al(Si, Al)Si ₂ O ₈	2,0
Hematita	Fe ₂ O ₃	1,0

Se puede observar la presencia de zincita (ZnO) como elemento mayoritario, además de óxidos ferrosos y óxido de hierro y zinc (franklinita).

Los polvos de acería contienen 33,2% de Zn, 18,7% de Fe, 2,6% de Pb y 0,03% Cd, entre otros elementos minoritarios.

4. INFLUENCIA DEL TIPO DE AGENTE LIXIVIANTE EN PULPAS DILUIDAS

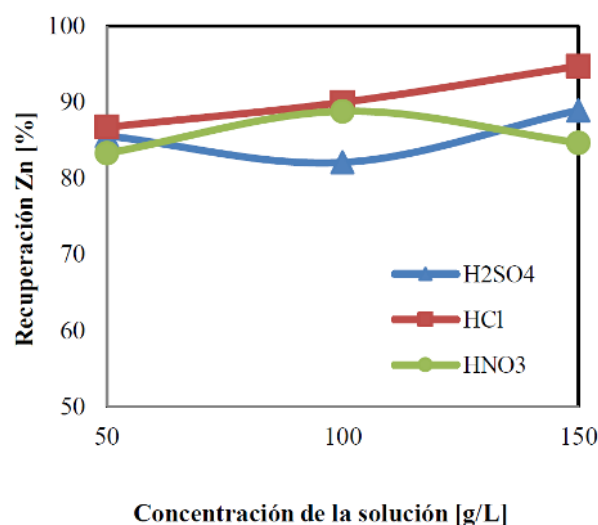


Figura 1: Recuperación de Zn en solución (1% de sólidos, tiempo=24h. 750 rpm)

Debido a que el zinc está presente en un 80,3% en forma de zincita (ZnO), en las figuras 1 y 2 se observa que la disolución del zinc en ácidos: sulfúrico, clorhídrico, nítrico, acético y tartárico, es superiores al 80%.

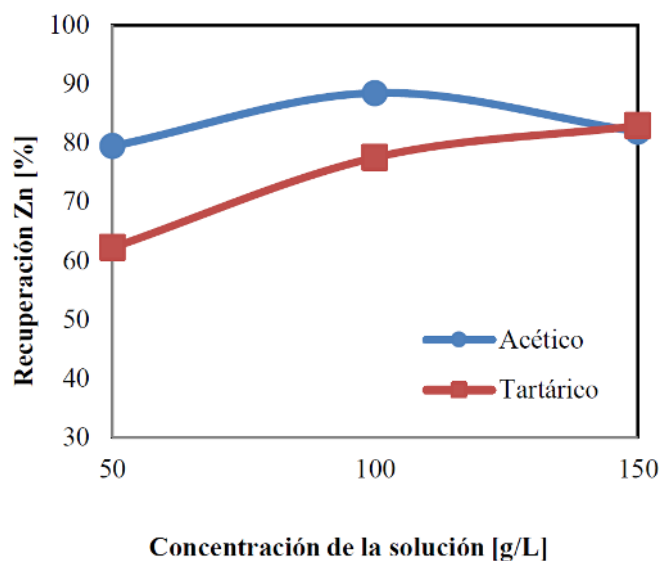


Figura 2: Recuperación de Zn en solución (1% de sólidos, tiempo=24h. 750 rpm)

De las lixiviaciones realizadas con el carbonato de sodio, amoníaco e hidróxido de sodio, se obtuvieron recuperaciones muy bajas de zinc, siendo éstas de: 3,91% con hidróxido de sodio, 0,38% con carbonato de sodio y 0,01% con amoníaco.

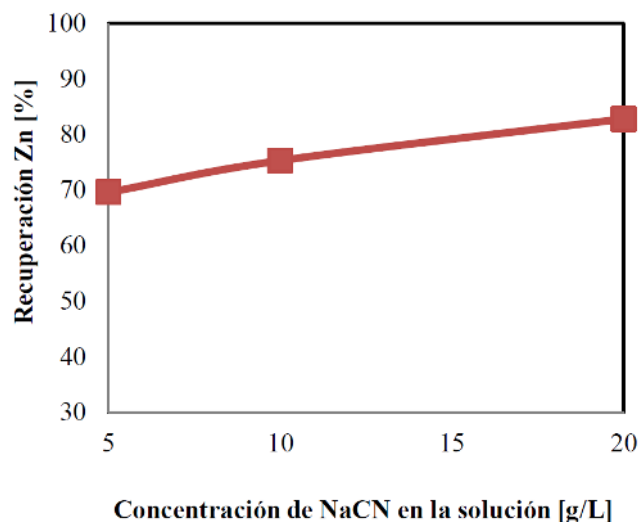


Figura 3: Recuperación de Zn en solución (1% de sólidos, tiempo=24h. 750 rpm)

En la figuras 3 se observa que al trabajar con cianuro de sodio 20 [g/L], se obtiene una recuperación de zinc del 83%. La concentración de cianuro de sodio es elevada debido a la alta concentración de zinc presente en los polvos de acería.

4.1 Influencia de la densidad de pulpa y la concentración del agente ácido sulfúrico y ácido acético

Los ensayos con densidades de pulpa más elevadas, se realizaron con H_2SO_4 y ácido acético, en concentración 150 [g/L], y con el porcentaje de sólidos de 1, 10 y 30%, los resultados que se muestran en la figura 4.

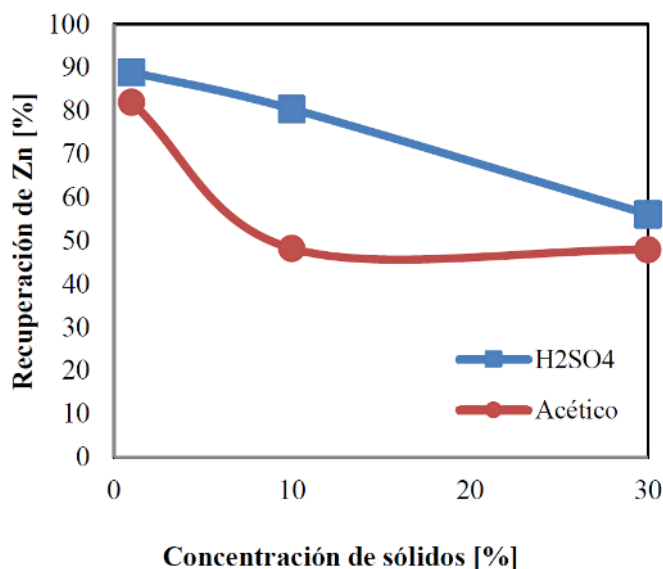


Figura 4: Recuperación de Zn en solución (H_2SO_4 150[g/L], tiempo=24h, 750 rpm)

Se puede observar que el agente lixivante que presenta mejores resultados es el H_2SO_4 , obteniéndose así una solución de sulfato de zinc ($ZnSO_4$), separada de otros elementos no deseables que han precipitado como sulfatos insolubles, sin embargo es mayor la recuperación en suspensiones diluidas.

4.2 Cinética de la lixiviación con ácido sulfúrico

Se trabajó con 30% de sólidos y H_2SO_4 [150 g/L], se mantuvo constante la concentración del H_2SO_4 durante el proceso, se tomaron alícuotas de la solución durante las 24 horas de lixiviación para determinar así la cinética de la reacción.

Como se puede observar en la figura 5, a la octava hora de operación se alcanzó la máxima recuperación de los metales, obteniéndose 63,7% de Zn, 15,0% de Fe y 1,0% de Cd.

los primeros 30 minutos de proceso se recupera el 90% del zinc soluble.

La solución proveniente de la lixiviación contiene 63,7 [g/L] de zinc, el cual puede ser recuperado por la técnica de electrólisis.

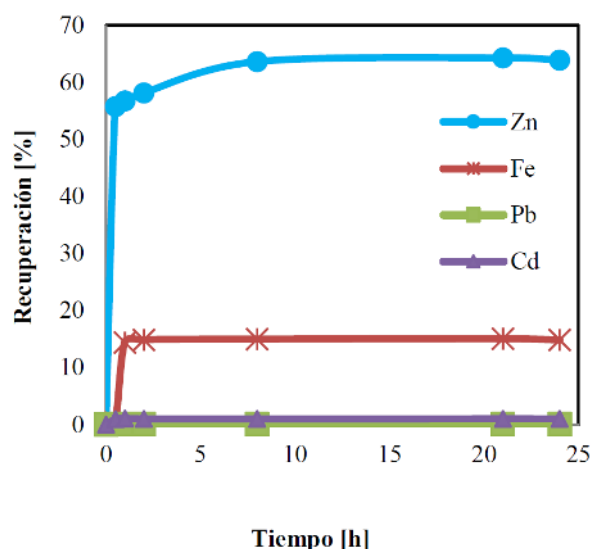


Figura 5: Recuperación de Zn en solución (H_2SO_4 150[g/L], tiempo=24h, 750 rpm)

5. ELECTRÓLISIS DE CINC Y FUSIÓN

Se controló el pH de la solución entre 4 y 5 con NaOH. A valores de pH inferiores el zinc que se depositaba en los cátodos se disolvía nuevamente en la solución y la cantidad recuperada era mínima.



Figura 6: Zinc electrolítico recuperado y fundido

El zinc que se depositó en los cátodos fue retirado cada hora durante 8 horas de operación y posteriormente fundido. Se logra un rendimiento de corriente del 70%.

La fusión al zinc que se recuperó por electrólisis con cloruro de amonio como carga fundente a 450°C durante 2 horas, logra un cinc con 99% de pureza.

6. CONCLUSIONES

Los polvos de acería utilizados en el presente trabajo contienen 33,2% de Zn, 18,7% de Fe, 2,6% de Pb y 0,03% Cd, en forma de zincita (ZnO) y franklinita (ZnFe_2O_4), por lo que es factible realizar un proceso de recuperación del mismo y pueden ser beneficiados por lixiviación con los ácidos: sulfúrico, clorhídrico, nítrico, acético, y tartárico.

Al trabajar con 20[g/L] de cianuro de sodio se recuperó 83% de zinc en solución.

Las recuperaciones de zinc con carbonato de sodio, amoníaco e hidróxido de sodio presentaron recuperaciones muy bajas de zinc, siendo éstas de 3,91%, 0,38% y 0,01%, respectivamente.

Las recuperaciones obtenidas operando con H_2SO_4 150 [g/L] y 30% de sólidos fueron: 63,7% de Zn, 15,0% de Fe y 1,0% de Cd, en un período de lixiviación de 8 horas, lográndose en los primeros 30 minutos diluirse el 90% del zinc soluble.

La recuperación del cinc por electrólisis y fusión con un rendimiento de corriente del 70% produce cinc metálico con el 99% de pureza.

7. AGRADECIMIENTOS

Se agradece al Departamento de Metalurgia Extractiva de la Escuela Politécnica Nacional por financiar ésta investigación, mediante el proyecto PIS09-04 y a la empresa Adelca.

REFERENCIAS

- [1] Pardavé, W., 2006, Generalidades “Reciclado industrial de metales: una aproximación”, Ecoe Ediciones, Bogotá, Colombia, pp. 2-5.
- [2] Aser, S.A., 2000, “Reciclaje de metales a partir de chatarras y residuos industriales”, Ingeniería Química, 32 (367), 211.
- [3] Altadill, R., Andrés, A., Bruno, A., Bruno, J, Cortés, A. Díez G, Elias, X. Mañá, F. y Ripoll, E., 2009, “Reciclaje de Residuos Industriales”, Editorial Díaz de Santos, Madrid, España, pp. 1138-1143.
- [4] Delvasto, P., Ibañez, B. y Sandoval, D., 2010, “Caracterización inicial de polvos de acería y evaluación de su lixiviableidad en ácidos orgánicos diluïdos”, IIBEROMET XI, Viña del Mar, Chile.
- [5] Parrón, M. A. y Herrero, A., 2009, “Diseño de un Modelo Industrial para la Recuperación de Metales en P.D.H de Acerías”, http://www.uca.es/dpto/C120/ficheros/dpto/C120/ficheros/ponencias/maparron_2, (Marzo, 2011).
- [6] Sinclair, R J., 2005, “The Extractive Metallurgy of Zinc”, The AusIMM, Melbourne, Australia, pp. 57-59.
- [7] Doronin, I.E. y Svyazhin, A.G., 2010, “Commercial Methods of Recycling Dust from Steelmaking”, Metallurgist, 54 (10), 653.
- [8] EPA, 1991, “Land disposal restrictions for electric arc furnace dust (K061)”, <http://www.epa.gov/osw/laws-regs/state/revision/frs/fr95.pdf>, (mayo de 2011).
- [9] Lista Europea De Residuos, “Residuos de la prospección, extracción de minas y canteras y

- tratamientos físicos y químicos de minerales” http://www.cma.gva.es/areas/residuos/res/CER2002a.htm#_01_RESIDUOS_DE, (junio de 2011)
- [10] Madias, J., 2009, “Reciclado de polvos de horno eléctrico”, *Acero Latinoamericano*, 23 (513), 38.
- [11] Docstoc, 2011 “Capítulo III El cinc y su Metalurgia”, <http://www.docstoc.com/docs/21967194/Capitulo-III-ElCinc-y-su-metalurgia>, (marzo, 2011).