

Tabla 4.26: Resumen de técnicas de manipulación y almacenamiento para aluminio

Material	Almacenamiento	Manipulación	Pretratamiento	Comentarios
Fuel oil y otros aceites.	Tanques o bidones en recintos aislados.	Conducciones seguras o sistema manual.	Almacenamiento y conducciones calientes	Ventilación de retorno de los gases desplazados.
Fundentes y sal.	Cerrado (silo) si forman polvo.	Transportadores cerrados con recogida de polvo.		
Polvo fino (escorias superficiales) etc.	Cerrado si forman polvo.	Cerrada con recogida de polvo.	Molturación y separación por densidades.	
Virutas	Almacén cubierto si son solubles o hay aceite emulsionado.	Cargadora mecánica.	Secadora de virutas Centrifugación	Recogida de aceite si es necesario.
Polvo grueso.	Almacenes abiertos o cubiertos.	Cargadora mecánica.	Secadora de virutas si es necesario.	Recogida de aceite si es necesario.
Terrones (materias primas o escorias) .	Abierto.	Cargadora mecánica.		Recogida de aceite si es necesario.
Elementos grandes, papel de aluminio y láminas.	Almacenes abiertos o cubiertos.	Cargadora mecánica.		Recogida de aceite si es necesario.
Cloro gas o mezclas que contengan cloro.	Recipientes a presión homologados.	Métodos aprobados.		
Productos: Planchones, palanquillas, láminas y lingotes.	Almacenamiento abierto.		Precalentamiento	
Residuos de proceso para recuperación, como escorias superficiales, escoria salina y revestimientos.	Cubierto o cerrado según la formación de polvo.	Depende de las condiciones.	Separación mediante molturación y/o disolución. Potencialmente muy polvorientos.	Las escorias superficiales y escorias salinas deben mantenerse secas. Sistema de desagüe apropiado.
Residuos para desecho	Almacenes cubiertos o cerrados o contenedores cubiertos para transporte, según el material.	Depende de las condiciones.		Sistema de desagüe apropiado.

4.4.2 Selección de procesos

No es posible concluir que un único proceso de producción pueda aplicarse a la etapa de fundición de aluminio primario. A continuación se detallan las otras técnicas, incluidas las de aluminio secundario, que se consideran como MTD.

4.4.2.1 Fundición primaria de aluminio

Teniendo estos factores en consideración, el uso de células de precocción de alimentación central con alimentación automática multipunto de alúmina se considera como MTD para la producción de aluminio primario. El proceso tendrá las siguientes características:

- Control por ordenador del proceso electrolítico basado en bases de datos activas y el control de los parámetros operativos de las células para minimizar el consumo energético y reducir el número y la duración de los efectos anódicos.
- Cobertura completa de las células con campana, conectada a un sistema de extracción de gas y filtro. Uso de cubiertas robustas en las células con velocidades de extracción adecuadas. Sistema de refrigeración cerrado de las puntas de los ánodos.
- Recogida superior al 99% de las células a largo plazo. Minimización del tiempo empleado para abrir las cubiertas y cambiar los ánodos. Uso de un sistema programado para las operaciones de mantenimiento de las células.
- Uso de métodos de limpieza eficaces y establecidos en la planta de producción de barras para recuperar fluoruros y carbono. Uso de sistemas eficaces de extracción y filtración en este área.
- Si el impacto medioambiental local, regional o de largo alcance requiere reducciones de dióxido de azufre, uso de carbono con bajo contenido en azufre para los ánodos o pasta anódica si es practicable, o un sistema de lavado de dióxido de carbono..
- Los gases del proceso de fundición primario deben tratarse para eliminar polvo, fluoruros y HF utilizando un lavador de alúmina y un filtro de tejido. La eficacia del lavador para los fluoruros totales debe ser $> 99.8\%$, y la alúmina debe utilizarse en las células electrolíticas.
- Si hay una planta de ánodos integrada, los gases de proceso deben tratarse en un sistema de lavador de alúmina y filtro de tejido, y la alúmina debe utilizarse en las células electrolíticas. Los alquitranes de los procesos de mezcla y conformación pueden tratarse en un filtro de coque.
- Un sistema establecido de gestión medioambiental, control operativo y mantenimiento.

4.4.2.2 Fundición secundaria de aluminio

Para la producción de aluminio a partir de materias primas secundarias. La variación en el material de alimentación también debe tenerse en cuenta a nivel local. Esto influye sobre la combinación de hornos, clasificación y pretratamiento de chatarra, así como sobre los sistemas asociados de recogida y eliminación que se utilicen. Los procesos de fundición y fusión que se consideran como MTD son el horno de reverbero, el horno rotatorio basculante, el horno rotatorio, o el horno de inducción Meltower, según los materiales de alimentación.

Tabla 4.27: Hornos considerados como MTD para producción secundaria de aluminio

Horno	Recogida de Gas	Ventajas	Desventajas	Comentarios
Horno de reverbero.	Semicerrada.	Gran capacidad de metal.	Baja eficacia, material de alimentación limitado.	Uso de sistema de carga cerrado (carro de carga).
Horno de reverbero con pozo lateral / pozo de carga	Semicerrada.	El pozo de carga permite una recuperación eficaz del material. Gran rango de material de alimentación.	Baja eficacia térmica.	Uso de sistema de carga cerrado (carro de carga).
Horno rotatorio	Semicerrada.	No hay restricciones de material. Buena eficacia térmica.	Uso relativamente alto de escoria salina.	Extracción de vapores focalizada.
Horno rotatorio basculante	Semicerrada.	Eficaz para material de baja calidad, incluidas escorias superficiales. Buena eficacia térmica.	Capacidad de metal limitada.	Mínimo uso de fundente salino en comparación con el horno rotatorio fijo.
Horno de inducción	Abierta, con campana.	No hay gases de combustión.	Limitación de capacidad de metal y de material de alimentación.	Útil para cargas pequeñas de metal limpio.
Horno de cuba (Meltower)	Semicerrada.	Precalentamiento de la carga.		Para metal limpio.

El proceso tendrá las siguientes características:

- Selección del material de alimentación para adaptarlo al tipo de horno y de eliminación y para transferir las materias primas inadecuadas a otras instalaciones que utilicen equipos diseñados para las mismas de modo que sea posible:
 - a) Evitar el uso de sal cuando sea práctico y consistente para conseguir el máximo rendimiento práctico;
 - b) Minimizar el uso de sal en otros casos;
 - c) Recuperar el máximo posible de subproductos, como la recuperación de la escoria salina que se produzca.
 - d) El objetivo es evitar los desechos en vertedero.
- El uso de un carro de carga cerrado o sistema similar cerrado si es posible.
- El uso de cabinas, campanas y sistemas programados de extracción de vapores para recoger las emisiones fugitivas cuando resulte práctico.
- La eliminación del aceite y compuestos orgánicos mediante secado de virutas, centrifugado u otro método de eliminación de recubrimientos antes de la etapa de fundición o fusión, a menos que el horno y el sistema de eliminación estén específicamente diseñados para aceptar el contenido orgánico.
- El uso de hornos de inducción sin núcleo para cantidades relativamente pequeñas de metal limpio.
- El uso de sistemas de postcombustión cuando sea necesario para eliminar los compuestos orgánicos, incluidas dioxinas.
- Inyección de carbón activado junto con cal para reducir los gases ácidos y los compuestos orgánicos, incluidas dioxinas.

- Uso de recuperación de calor si es practicable.
- El uso de filtros de tejido o cerámicos para la eliminación de polvo.

4.4.2.3 Otras etapas de proceso

Las técnicas a considerar en la determinación de las MTD que se indican para pretratamiento, refinado, producción de alúmina (4.3.2) y planta de ánodos integrada (Capítulo 12) se consideran como Mejores Técnicas Disponibles y se resumen a continuación.

La técnica particular empleada depende de las materias primas y otras instalaciones disponibles *in situ* o en las proximidades. Forman parte del proceso global en conjunción con los siguientes procesos.

Tabla 4.28: Otras etapas de proceso consideradas como Mejores Técnicas Disponibles para la producción primaria de aluminio

Etapa de Proceso	Técnica	Comentarios
Producción de alúmina	Proceso Bayer	Optimizado para reducir energía, eliminar polvo y reutilizar el agua de transporte del lodo rojo.
Refinado	Uso de mezclas de cloruro y de argón/nitrógeno o de fundente salino (AlF_3).	Adición a través de una célula en línea para inyección de $\text{Cl}_2, \text{Ar}, \text{N}_2$.
Retención o desgasado.	Recogida de vapores de los hornos y artesas, enfriamiento, filtro de tejido si es necesario.	Los moldes de moldeo dependen del producto.
Producción de ánodos.	Ver Capítulo 12	

Tabla 4.29: Otras etapas de proceso consideradas como Mejores Técnicas Disponibles para la producción secundaria de aluminio

Etapa de Proceso	Técnica	Comentarios
Refinado.	Uso de mezclas de cloruro y de argón/nitrógeno o de fundente salino (AlF_3).	Cobertura con gas inerte o prensa de escorias.
Tratamiento de escorias superficiales.	Cobertura con gas inerte y enfriamiento en un bidón hermético o prensa de escorias.	Formación de amoníaco si están húmedas.
Retención o Desgasado.	Recogida de vapores de los hornos y artesas, enfriamiento, filtro de tejido si es necesario.	

Se recomienda investigar en mayor profundidad la posible formación de dioxinas durante las etapas de refinado y moldeo de la producción secundaria de aluminio.

4.4.3 Recogida y eliminación de gases

Los sistemas de recogida de vapores utilizados para la producción primaria y secundaria deben explotar los sistemas cerrados de célula u horno y pueden diseñarse para mantener una depresión en el horno que evite las fugas y emisiones fugitivas. Deben emplearse sistemas que

mantengan la hermeticidad del horno o instalar campanas. Ejemplos de ello son las adiciones de material a través de la campana, los carros de carga herméticos y el uso de válvulas rotatorias robustas en los sistemas de alimentación. A menudo es practicable utilizar un sistema de extracción inteligente capaz de focalizar la extracción de vapores en el lugar de origen y con la duración de la emisión, con el fin de minimizar el consumo de energía.

Las Mejores Técnicas Disponibles para sistemas de tratamiento de gases y vapores son las que utilizan enfriamiento y recuperación de calor si es práctico antes del filtro de tejido. Los filtros de tejido o cerámicos que utilizan materiales modernos de alto rendimiento en una estructura bien construida y mantenida. Incluyen sistemas de detección de rotura de bolsa y métodos de limpieza en línea.

Los sistemas de recuperación de ácido, inyección de carbón activado/cal para la eliminación de dioxinas y las etapas asociadas de extracción de polvo y recuperación de metales son los descritos anteriormente en este documento. El uso de alúmina como medio de lavado para la eliminación de fluoruros y HF mediante el uso de al alúmina reaccionada en la producción de aluminio se considera como MTD. Los sistemas de recogida de vapores siguen la mejor práctica descrita en las técnicas detalladas en la sección 2.7.

Tabla 4.30: Aplicaciones de eliminación consideradas como Mejores Técnicas Disponibles para la producción primaria de aluminio

Etapas de proceso	Recogida de vapores	Filtro de tejido	Eliminación de HAPs	Eliminación de COVs
Materias primas	• (si forma polvo)	• (si forma polvo)		
Fundición primaria	•	• (con lavador en seco de alúmina)	•	
Planta de ánodos integrada	•	•	•	•
Producción de alúmina	•	• (o PE)		
Retención y desgasado	•	•		

Tabla 4.31: Aplicaciones de eliminación consideradas como Mejores Técnicas Disponibles para la producción secundaria de aluminio

Etapas de proceso	Recogida de vapores	Post-combustión	Filtro	Eliminación de gas ácido	Eliminación de COVs
Materias primas	• (si forma polvo)		• (si forma polvo)		
Fundición secundaria	•	•(si se requiere)	•	•(si se requiere)	•(si se requiere)
Secado de virutas y eliminación de recubrimientos	•(si se requiere)	•(si se requiere)	•(si se requiere)	•(si se requiere)	•(si se requiere)
Retención y desgasado	•(si se requiere)		•(si se requiere)		
Tratamiento de escoria salina o escorias superficiales	•	• (para hidrógeno, fosfina, etc.)	•		

El uso o el reciclaje de escorias superficiales y polvos de filtro, si es posible, se considera como parte de los procesos. La recuperación de energía puede aplicarse a la mayoría de las etapas si hay suficiente calor disponible y se puede usar el calor recuperado. En su forma más simple, la recuperación de calor podría realizarse mediante quemadores de recuperación y precalentamiento de la carga en la producción secundaria de aluminio.

Otros sistemas de eliminación se consideran aplicables para otras partes del proceso, un resumen de los cuales se presenta en la tabla siguiente.

Tabla 4.32: Resumen de posibles contaminantes y opciones de eliminación

Etapas de Proceso	Componente en el gas de escape	Opciones de eliminación
Manipulación de materias primas	Polvo	Prevención y almacenaje correcto. Recogida de polvo y filtro de tejido.
Pretratamiento de materias primas	Polvo Compuestos orgánicos*	Pretratamiento correcto. Recogida de gas y filtro de tejido. Operación de proceso, postcombustión y correcto enfriamiento de los gases.
Fundición primaria (Electrolítica)	Polvo, fluoruros PFCs (Hidrocarburos y HAPs**), dióxido de azufre	Operación de proceso y recogida de gases, Lavador de alúmina seguido por limpieza en filtro de tejido. Limpieza de gas en lavado húmedo si es necesario.
Fundición secundaria	Polvo y metales Gases ácidos/haluros Compuestos orgánicos*	Operación de proceso, recogida de gases y eliminación eficaz de polvo. Lavado si es necesario. Operación de proceso, selección y pretratamiento del material, postcombustión y correcto enfriamiento de los gases, inyección de carbón activado, eliminación eficaz de polvo.
Retención y refinado	Polvo, haluros y metales Compuestos orgánicos*	Operación de proceso y recogida/limpieza de gases. Operación de proceso, postcombustión y correcto enfriamiento de los gases
Procesos de tratamiento de escorias salinas y escorias superficiales	Polvo, amoníaco, fosfina y metales	Operación de proceso y recogida/tratamiento de gases.

Nota. * Los compuestos orgánicos incluyen los COVs señalados como carbono total (CO exclusive) y dioxinas.

** Si hay integrada una planta de ánodos.

4.4.3.1 Emisiones a la atmósfera asociadas con el uso de las MTD

Las emisiones a la atmósfera incluyen las emisiones capturadas/eliminadas de las distintas fuentes, más las emisiones fugitivas o no capturadas de estas fuentes. Los sistemas de eliminación modernos y bien operados producen una eliminación eficaz de los contaminantes, y la información en el momento presente indica que las emisiones fugitivas pueden ser la mayor contribución a las emisiones totales a la atmósfera [tm 29, PARCOM 1997].

Para aluminio primario, las emisiones primarias a la atmósfera se basan en las emisiones de:

- La recepción, almacenamiento, mezcla y muestreo de materiales.
- Los hornos de fundición, retención y refinado con la transferencia de metal asociada y sistema de manipulación y limpieza de gases calientes.
- El sistema de manipulación de escorias superficiales.

Para aluminio secundario, las emisiones primarias a la atmósfera se basan en las emisiones de:

- La recepción, almacenamiento, mezcla y muestreo de materiales.
- Los hornos de fundición, retención y refinado con la transferencia de metal asociada y sistema de manipulación y limpieza de gases calientes.
- Los sistemas de enfriamiento y manipulación de escorias y escorias superficiales.

Las emisiones fugitivas pueden ser mucho mayores que las recogidas y eliminadas, y deben evaluarse localmente. Pueden evaluarse a partir de la eficacia de captura de vapores y controlando (ver sección 2.7) que la eficacia de recogida de las células electrolíticas de aluminio primario sea > 99% a largo término. Las características de los gases de las células sin tratar se muestran en la Tabla 5.4, y puede emplearse para indicar el posible impacto de las emisiones fugitivas.

En la producción de plomo y metales preciosos con hornos rotatorios se utilizan sistemas de campanas eficaces y robustos, que reducen las emisiones a la atmósfera en un margen significativo. Esta técnica es aplicable a los hornos rotatorios para la producción de aluminio. Los carros o vagonetas de carga herméticos se utilizan con algunos hornos de reverbero y también reducen considerablemente las emisiones a la atmósfera. Estas técnicas se muestran anteriormente en este capítulo como ejemplos. Las siguientes tablas resumen las técnicas y las emisiones asociadas recogidas y eliminadas.

Tabla 4.33: Emisiones a la atmósfera asociadas con el uso de las MTD para electrólisis de aluminio primario

Contaminante	Rango asociado con el uso de las MTD	Técnicas que puede usarse para alcanzar estos niveles	Comentarios
Polvo	1 - 5 mg/Nm ³	Filtro de tejido.	Depende de las características del polvo.
SO ₂	No aplicable	Control del contenido de azufre de los ánodos.	Se intenta minimizar el SO ₂
Compuestos Polifluoro-carbonados (PFCs)	< 0,1 efectos anódicos por célula al día	Control de proceso basado en bases de datos de células activas.	< 0.1 kg/t Al
HF Total fluoruros	< 0,2 mg/Nm ³ < 0,5 mg/Nm ³	Lavador de alúmina y filtro de tejido.	Para procesos de producción de ánodos integrados, ver Capítulo 12

Nota. Emisiones recogidas solamente. Las emisiones asociadas se indican como medias diarias basadas en una monitorización continua durante el periodo operativo. En casos en los que la monitorización continua no es practicable, el valor será el promedio a lo largo del periodo de muestreo. En cuanto al sistema de eliminación empleado, las características del gas y el polvo se tendrán en cuenta en el diseño del sistema, y se utilizará la temperatura correcta.

Tabla 4.34: Emisiones a la atmósfera asociadas con el uso de las MTD para electrólisis de aluminio secundario

Contaminante	Rango asociado con el uso de las MTD	Técnicas que puede usarse para alcanzar estos niveles	Comentarios
Polvo	1 - 5 mg/Nm ³	Filtro de tejido.	
Cloruros, fluoruros y gases ácidos NO _x	SO ₂ < 50 - 200 mg/Nm ³ Cloruros < 5 mg/Nm ³ Fluoruros < 1 mg/Nm ³	Lavador alcalino húmedo o semiseco. Quemador bajo en NO _x	
	< 100 mg/Nm ³ < 100 - 300 mg/Nm ³	Quemador de oxicom bustible.	Los valores más altos se asocian con el enriquecimiento de oxígeno para reducir el consumo energético. En estos casos, el volumen de gas y la masa emitida se reducen.

Nota. Emisiones recogidas solamente. Las emisiones asociadas se indican como medias diarias basadas en una monitorización continua durante el periodo operativo. En casos en los que la monitorización continua no es practicable, el valor será el promedio a lo largo del periodo de muestreo. En cuanto al sistema de eliminación empleado, las características del gas y el polvo se tendrán en cuenta en el diseño del sistema, y se utilizará la temperatura correcta.

Tabla 4.35: Emisiones a la atmósfera asociadas con el uso de las MTD para el pretratamiento de materiales (incluido secado de virutas), fusión y fundición de aluminio secundario

Contaminante	Rango asociado con el uso de las MTD	Técnicas que puede usarse para alcanzar estos niveles	Comentarios
Polvo	1 - 5 mg/Nm ³	Filtro de tejido.	Los filtros de tejido de alto rendimiento pueden alcanzar niveles bajos de metales pesados. La concentración de metales pesados está ligada a la concentración de polvo y la proporción de metales en el polvo.
Cloruros, fluoruros y gases ácidos	SO ₂ < 50 - 200 mg/Nm ³ Cloruros < 5 mg/Nm ³ Fluoruros < 1 mg/Nm ³	Lavador alcalino húmedo o semiseco.	
NO _x	< 100 mg/Nm ³ < 100-300 mg/Nm ³	Quemador bajo en NO _x . Quemador de oxicom bustible.	Los valores más elevados están asociados con el enriquecimiento con oxígeno para reducir el uso energético. En estos casos, el volumen de gas y la masa de las emisiones se reduce.
Total carbono orgánico como C	< 5-15 mg/Nm ³ < 5-50 mg/Nm ³	Postcombustión. Combustión optimizada.	Pretratamiento del material secundario para eliminar los recubrimientos orgánicos si es necesario.
Dioxinas	< 0,1 - 0,5 ng TEQ/Nm ³	Sistema de eliminación de polvo de alta eficacia (ej. filtro de tejido), postcombustión seguida de enfriamiento rápido con agua. Hay otras técnicas disponibles (ej. adsorción sobre carbón activado, catalizador de oxidación).	

Nota. Emisiones recogidas solamente. Las emisiones asociadas se indican como medias diarias basadas en una medición continua durante el periodo operativo. En casos en los que la medición continua no sea practicable, el valor será la media a lo largo del periodo de muestreo. En cuanto al sistema de eliminación empleado, las características del gas y el polvo se tendrán en cuenta en el diseño del sistema, y se utilizará la temperatura correcta. Para la eliminación de SO₂ o de carbono total, la variación en la concentración del gas sin tratar durante los procesos en discontinuo puede afectar el rendimiento del sistema de eliminación.

4.4.4 Aguas residuales

Se trata de un aspecto específico de cada centro de producción, los tratamientos existentes se consideran de un estándar elevado. Toda el agua residual debe ser para eliminar los sólidos y aceites/alquitranes, y los gases ácidos absorbidos (ej. dióxido de azufre, HF, HCl) deben neutralizarse si es necesario. Las técnicas listadas en la sección 2.9 son las técnicas a considerar. En algunas instalaciones, el agua de refrigeración y las aguas residuales tratadas, incluida el agua de lluvia, se reutilizan o se reciclan en los procesos.

Para aluminio primario y secundario, las emisiones totales al agua se basan en:

- La producción de alúmina.
- El sistema de almacenamiento del material.
- El sistema de refrigeración del transformador electrolítico.
- El sistema de lavado si se utiliza.
- El sistema de tratamiento de aguas residuales y el agua de circulación.

El uso de agua es mínimo, ya que los procesos son esencialmente secos aparte de los sistemas de lavado húmedo. La tabla siguiente resume las concentraciones que se alcanzan utilizando métodos adecuados de tratamiento de efluentes. Cuando resulta adecuado, los lodos pueden devolverse al proceso.

Tabla 4.36: Emisiones al agua asociadas con el uso de la s MTD para producción de aluminio primario con una planta de ánodos asociada

Componente	Concentración mg/l	Comentario
Sólidos en suspensión	14	Incluye planta de ánodos
COD	37	Incluye planta de ánodos
Fluoruro	17	Incluye planta de ánodos
Total hidrocarburos	0,8	Incluye planta de ánodos

Nota: Las emisiones asociadas son de la planta de Aluminio Dunkirk y se indican como medias diarias durante la operación del proceso.

4.4.5 Residuos de proceso

Los principios de la minimización y la reutilización de residuos de proceso son técnicas que forman parte de las MTD.

Los procesos de producción en este sector han sido desarrollados por la industria para potenciar al máximo la reutilización de la mayoría de residuos de proceso de las unidades de producción o para producir residuos en una forma que permita su uso en otros procesos de producción. Las secciones 4.2.1.4 y 4.2.2.3 ofrecen un resumen de los posibles usos finales para los residuos. En estas secciones se indican algunas cantidades a modo de ejemplo de instalaciones específicas.

Ejemplos particulares son:

- El uso de los RCC en otros procesos como materia prima o como combustible, si es posible.
- Minimización del uso de fundente salino cuando sea práctico.
- Reciclaje de la escoria salina para recuperar las porciones de aluminio, sal y óxido.
- Reutilización de los revestimientos de horno si es posible.

- Reutilización de los polvos de filtro de aluminio primario en el proceso.
- Reutilización de los polvos de filtro de los hornos de aluminio secundario en el proceso, si es posible. Tratamiento de estos polvos de filtro si es necesario para destruir las dioxinas, antes de su desecho.

La cantidad de residuos producidos depende fuertemente de las materias primas, en particular el contenido de sodio de las materias primas, el contenido de otros metales no férricos (ej. Mg) en las materias secundarias y la presencia de otros contaminantes como compuestos orgánicos. Las emisiones al suelo puede por lo tanto ser muy específicas del lugar y de los materiales, y dependen de los factores discutidos anteriormente. Por consiguiente, no es posible producir una tabla realista típica de las cantidades asociadas con el uso de las MTD son detallar la especificación de las materias primas. Los principios de MTD incluyen la prevención y minimización de residuos y la reutilización de residuos cuando sea práctico. La industria es particularmente eficaz en estas prácticas.

Tabla 4.37: Opciones para los residuos de una fundición primaria de aluminio.

Fuente	Uso/opciones de tratamiento
Escorias superficiales de Al	Recuperación.
Polvo de filtro	Reutilización en proceso.
RCC	Carburante, fundente y revestimientos de horno.
Ladrillos	De los hornos de ánodos, reutilización.
Acero	Recuperación.
Polvo de carbono (planta de ánodos)	Reutilización.

Tabla 4.38: Opciones para los residuos de la producción de aluminio secundario

Residuo	Origen	Tratamiento	Comentarios sobre el tratamiento
Escoria salina	Fusión en horno de tambor rotatorio	Recuperación vía técnicas de molidura, disolución y cristalización. Producción de sustancias reutilizables si es posible: granulado de Al, sal mixta, Al_2O_3 (y otros óxidos).	El proceso debe conseguir un elevado estándar medioambiental. Las emisiones fugitivas de polvo y gases como fosfina o hidrógeno deben recogerse y tratarse. El objetivo es evitar el desecho en vertedero.
Polvo de filtro	Limpieza del gas de extracción	Desecho con pretratamiento o desecho subterráneo, Reacondicionamiento parcial con escoria salina o Uso en la industria siderúrgica	Prohibición de desecho superficial en algunos países, tratamiento térmico posible (neutralización con $NaHCO_3$ o $Na_2CO_3 \rightarrow$ uso con escoria salina)
Revestimiento de horno	Horno de fusión	Potencial de reacondicionamiento con escorias superficiales, o Lixiviación + vertedero	Prohibición de desecho superficial en algunos países. Se reporta la producción de componentes para moldeo por inyección.
Escorias superficiales	Todos los hornos que no usen sal, Limpieza del horno de fundición, fundiciones	Fundición en horno rotatorio. Recuperación, pelets usados en horno de tambor rotatorio, polvo de escoria usado en la recuperación de escorias salinas.	El objetivo es evitar el desecho en vertedero.

Nota: * Utilizando un horno de pozo cerrado
 ** Productos no metálicos (parte de óxido de la chatarra de Al)

4.4.6 Costes asociados con las técnicas

Se han recopilado datos de costes para gran diversidad de variaciones de procesos y sistemas de eliminación. Los datos de costes son muy específicos de los centros y dependen de numerosos factores, pero los márgenes indicados permiten realizar algunas comparaciones. Los datos se facilitan en un apéndice de este documento, con el fin de poder comparar los costes de los procesos y sistemas de eliminación en el conjunto de la industria de metalurgia no férrea.

4.5 Tecnologías Emergentes

- La reutilización del polvo de filtro de la producción secundaria de aluminio se realiza en España Austria. El polvo y los vapores de un horno rotatorio se tratan con bicarbonato sódico y carbón activado como medio de lavado para eliminar los cloruros producidos por el fundente salino, y se forma cloruro sódico. El polvo es luego recogido en un filtro de tejido y puede incluirse con la sal cargada en el horno [tm 145, Winter 1998].
- Existen varios procesos para recuperar hierro del lodo rojo, pero no han sido explotados comercialmente [tm 212, Noyes 1993]. También se han realizado investigaciones para el uso del lodo rojo en la construcción, fabricación de ladrillos o de cemento.
- Anodos inertes. El desarrollo de nuevos ánodos sin carbono, que permitiría construir una célula electrolítica completamente nueva sin ninguna parte consumible directamente, y que produciría oxígeno en el ánodo en lugar de dióxido de carbono, Esto eliminaría asimismo las emisiones de HAPs del proceso. La tecnología para ello está en fase de planta piloto, y todavía no está documentada satisfactoriamente en fase de ensayo.
- Cátodos humedecibles. Desarrollo de nuevos materiales de cátodo o recubrimientos para los materiales de cátodo existentes, para conseguir una mejor eficacia energética para el proceso de electrólisis. Esta en fase de desarrollo y ha sido ensayado en células experimentales.
- Separación de aleaciones. Se han ensayado técnicas para la separación de chatarra de aluminio en distintos tipos de aleaciones mediante tecnología de láser y de corrientes parásitas. Sus ventajas serán una selección más fácil de materiales para reciclaje y la capacidad de producir las aleaciones deseadas en plantas de reciclaje.
- Inyección rotatoria de fundente o gas para refinado. Permite una adición más controlada de fundentes a los hornos de retención. La técnica se halla ya implantada en algunas plantas.
- Bolsas de filtro catalíticas para controlar las emisiones de dioxinas. El catalizador destruye las dioxinas en lugar de sólo recogerlas.
- Uso de un horno de arco eléctrico para la fusión sin sal de escorias.
- Proceso de escoria salina en estado seco.
- Recuperación de sal mediante electrodiálisis en lugar de concentración.
- Medición continua de HF en las emisiones de chimenea para permitir la detección de los fallos del sistema de eliminación (lavador de alúmina/filtro de tejido).

5 PROCESOS PARA LA PRODUCCIÓN DE PLOMO, ZINC Y CADMIO (+Sb, Bi, In, Ge, Ga, As, Se, Te)

5.1 Técnicas y Procesos Aplicados

Estos metales están a menudo asociados juntos en minerales y concentrados, y se utilizan una serie de técnicas para recuperar y separar los metales. El estado químico (sulfuro u óxido) y las proporciones relativas de los metales determinan normalmente la técnica pirometalúrgica o hidrometalúrgica o combinación empleada. Algunas de las técnicas se utilizan asimismo para materias primas secundarias o mezclas de materias primas primarias y secundarias [tm 12, HMIP Zn 1993; tm 102, DFIU Zn 1999]. En algunos casos, las materias primas secundarias se separan, y algunas partes como la pasta de las baterías, son enviadas a procesadores que puedan tratar dichas materias.

5.1.1 Plomo primario

Hay dos procesos pirometalúrgicos básicos disponibles para la producción de plomo a partir de sulfuro de concentrados de sulfuro de plomo o de mezcla de sulfuros de plomo y zinc: sinterización/fundición o fundición directa. Los procesos pueden también utilizarse para concentrados mezclados con materias primas secundarias.

5.1.1.1 Sinterización/Fundición en Alto Horno u Horno de Fundición Imperial

Los concentrados de plomos se mezclan con finos de sinterización reciclados, materias secundarias y otros materiales de proceso, y se peletizan en tambores rotatorios. Los pelets se alimentan a una máquina de sinterización de tiro ascendente o de tiro descendente, y se inflaman. Los pelets en combustión se transportan a través de una serie de cajas de viento, a través de las cuales se inyecta aire. El azufre se oxida a dióxido de azufre, y la reacción genera suficiente calor para fundir y aglomerar los pelets [tm 12, HMIP Zn 1993; tm 102, DFIU Zn 1999].

El producto sinterizado se tritura y se criba al tamaño correcto para el horno. El material más pequeño se enfría mediante mezcla con lodo deshidratado recogido del equipo de limpieza de gases, y es devuelto a la zona de mezcla.

El dióxido de azufre se recupera de los gases de escape de la máquina de sinterización, mediante enfriamiento, limpieza y recuperación en forma de ácido sulfúrico. También hay cadmio y mercurio, que se recuperan de los gases de escape o del ácido sulfúrico que se produce.

El sinterizado es cargado en el alto horno con coque metalúrgico. Se inyecta aire y/o aire enriquecido con oxígeno a través de las toberas del horno, que reacciona con el coque para producir monóxido de carbono. Esto genera suficiente calor para fundir la carga. El contenido de ganga de la carga del horno se combina con los fundentes o reactivos para formar una escoria.

El monóxido de carbono reduce los óxidos metálicos de la carga. La escoria y el plomo se acumulan en el fondo del horno y son sangrados de forma periódica o continua. La escoria se enfría y granula con agua, o se deja enfriar y luego se tritura, según su destino o uso ulterior.

Para la fundición de concentrados en bruto de plomo y zinc y materias primas secundarias, se utiliza un horno especialmente diseñado, el Horno de Fundición Imperial (HFI). En él se carga el sinterizado caliente y el coque precalentado, así como briquetas calientes. Con estas materias primas se inyecta aire caliente, en ocasiones enriquecido con oxígeno. La reducción de los óxidos metálicos no sólo produce plomo y escoria, sino también zinc, que es volátil a la temperatura operativa del horno y que sale fuera del HFI con los gases de escape del horno. Los gases contienen asimismo algo de cadmio y plomo.

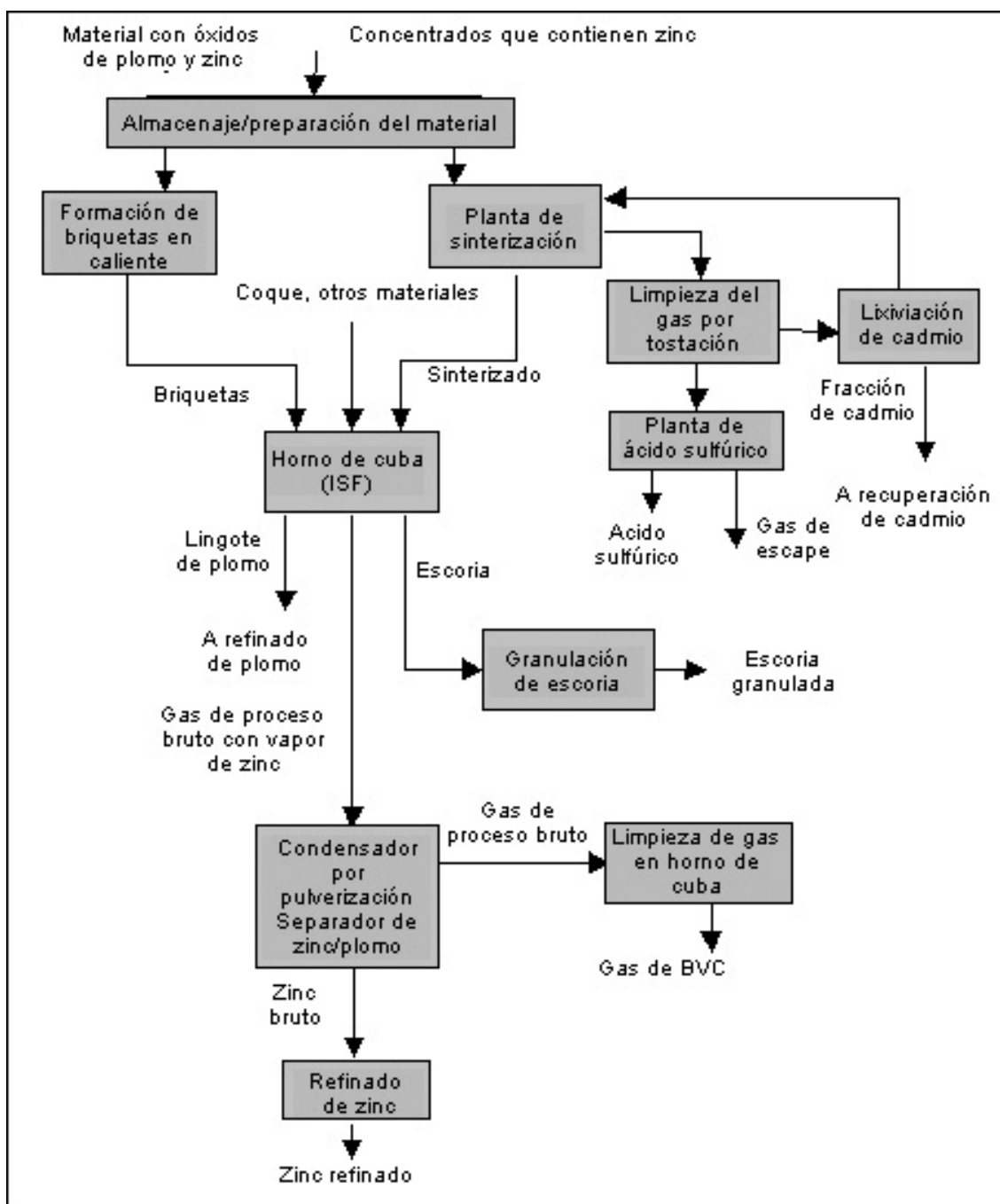


Figura 5.1: Esquema típico de un Proceso de Fundición para producción de zinc y plomo [tm 102, DFIU Zn 1999].

Los gases del horno pasan a través de un condensador por chapoteo en el que un rocío de plomo fundido los enfría, y los metales son absorbidos en el plomo líquido. La aleación resultante se enfría, y el zinc flota a la superficie, siendo separado del plomo. El zinc se refina por destilación, proceso que se cubre más adelante en este capítulo. El plomo es reciclado al condensador por chapoteo [tm 12, HMIP Zn 1993; tm 102, DFIU Zn 1999].

Tras el condensador por chapoteo, los gases del horno de bajo valor calorífico (gas de BVC), que contienen monóxido de carbono e hidrógeno, se limpian y se queman para precalentar el aire y el coque.

5.1.1.2 Fundición directa

Se utilizan varios procesos para la fundición directa de concentrados de plomo y algunas materias primas secundarias para producir plomo bruto y escoria. Se utilizan procesos de fundición en baño – hornos ISA Smelt/Ausmelt (en ocasiones en combinación con altos hornos), y los procesos integrados Kaldor (TBRC) y QSL se utilizan en la UE y en el resto del mundo. También se utiliza el proceso integrado Kivcet, que es un proceso de fundición flash. Los hornos se describen en la sección 2.6 de este documento. Los hornos ISA Smelt/Ausmelt y el proceso QSL utilizan pelets húmedos o como alimentación, mientras que los procesos Kaldor y Kivcet utilizan alimentación seca.

La etapa de sinterización no se realiza por separado en este caso. Los concentrados de sulfuro de plomo y las materias primas secundarias se cargan directamente en un horno y luego se funden y oxidan. Se forma dióxido de azufre, que se recoge, limpia y convierte en ácido sulfúrico. Se agrega carbono (coque o gas) y fundentes a la carga fundida, y el óxido de plomo se reduce a plomo, formándose una escoria. En el horno se volatiliza algo de zinc y cadmio, sus óxidos son capturados en la planta de eliminación y recuperados [tm 120 TU Aachen 1999].

Estos procesos producen todos una escoria rica en plomo, pero los hornos QSL y Kivcet incorporan una zona de reducción integral para reducir el contenido de plomo de la escoria a un nivel aceptable, mientras que el proceso Kaldor utiliza un proceso auxiliar de vaporización de escoria. La escoria a base de sílice del proceso QSL se acepta como material de construcción en el momento presente. En estos procesos también se realiza recuperación de calor y conversión del dióxido de azufre en ácido sulfúrico. El polvo recogido en la planta de eliminación es devuelto al proceso y puede lavarse o lixiviarse para reducir los haluros y el Zn / Cd en el polvo reciclado [tm 120 TU Aachen 1999].

Todos estos procesos han necesitado un cierto tiempo para su apropiada puesta en práctica, así como para conseguir la productividad y los índices de conversión anticipados. El proceso Kaldor es un proceso de dos etapas [tm 12, HMIP Zn 1993; tm 35, LRTAP 1995; tm 102, DFIU Zn 1999] y está bien establecido. Se reporta que el proceso QSL ha superado todos los problemas iniciales y funciona eficazmente, El proceso ISA Smelt/Ausmelt opera sólo en la fase de fundición inicial en el momento presente, y no ha sido puesto en práctica para la fase de reducción de escoria. El proceso Kivcet ha estado funcionando con éxito desde 1990 [tm 120 TU Aachen 1999].

Tabla 5.1: Procesos de fundición directa

Proceso	Contenido de plomo de la escoria, %	Comentarios
QSL	< 3	Operación eficaz. Proceso viable.
Kivcet	3 – 5	Operación con éxito.
Ausmelt/ISA Smelt	No disponible	Sólo se ha aplicado la fase de fundición
Horno Kaldor	2 – 4	Operación eficaz – mezcla de Pb/Cu

5.1.2 Plomo secundario

5.2.1.2 Recuperación de plomo de chatarra de baterías

La chatarra de baterías de automoción (automoción, fuerza motriz y baterías de socorro) son una fuente básica de plomo secundario. En la tabla siguiente se indica la composición típica de la chatarra de baterías ácidas de plomo [tm 102, DFIU Zn 1999]:

Tabla 5.2: Composición típica de la chatarra de baterías ácidas de plomo de automoción

Componente	[% peso]
Componentes de plomo (aleación) (rejilla, polos, ...)	25 – 30
Pasta de electrodo (partículas finas de óxido de plomo y sulfato de plomo)	35 - 45
Acido sulfúrico (10 – 20% H ₂ SO ₄)	10 – 15
Polipropileno	4 – 8
Otros plásticos (PVC, PE, etc.)	2 – 7
Ebonita	1 – 3
Otros materiales (vidrio, ...)	< 0,5

Hay dos tipos principales de proceso para la recuperación de plomo de las baterías de automoción [tm 12, HMIP Zn 1993; tm 35, LRTAP 1995; tm 102, DFIU Zn 1999]: -

- a) Se elimina el ácido de las baterías y se alimentan enteras en el alto horno y horno de cuba (proceso Varta), o

Se introducen las baterías enteras y fundentes en el alto horno de forma cerrada, y se inyecta aire enriquecido con oxígeno. Se produce lingote de plomo con antimonio, junto con una escoria a base de sílice y una mata de plomo/hierro que puede recuperarse en un horno de fundición primaria de plomo [tm 120 TU Aachen 1999].

Los compuestos orgánicos de los gases de escape del horno se oxidan en un sistema de postcombustión, y los gases son luego filtrados en un filtro de tejido. El polvo de filtro es desclorado y devuelto al horno.

- b) Se elimina el ácido de las baterías, y éstas se rompen y separan en distintas fracciones mediante equipo automático patentado (procesos MA y CX).

Los procesos MA y CX (Engitec) utilizan molinos a martillo para aplastar las baterías enteras. El material triturado pasa por una serie de cribas, clasificadores húmedos y filtros para obtener fracciones separadas que contienen componentes metálicos, pasta de óxido-sulfato de plomo, polipropileno, plásticos no reciclables y caucho, y ácido sulfúrico diluido [tm 106, Farrell 1998]. Algunos procesos utilizan una segunda etapa de molturación antes de tratar finalmente la fracción de plástico. El polipropileno se recicla en la medida de lo posible. El ácido sulfúrico drenado de las baterías se neutraliza a menos que existe un uso local para el mismo, y el sulfato sódico producido puede recristalizarse y venderse. Estas opciones dependen mucho del mercado existente.

Se utilizan varias alternativas para tratar el azufre contenido en los materiales de las baterías.

- Antes de la fundición, la pasta de sulfato de plomo puede desulfurizarse mediante reacción con carbonato sódico o hidróxido sódico (en el proceso CX y similares).
- El sulfato de plomo puede separarse y enviarse a una instalación capaz de tratar el contenido de azufre de los gases, por ejemplo uno de los procesos de fundición directa de plomo primario.
- El azufre puede fijarse en la escoria o como mata de Fe/Pb.

La desulfurización de la pasta antes de la fundición puede reducir la cantidad de escoria producida y, según el método de fundición empleado, la cantidad de dióxido de azufre emitido a la atmósfera.

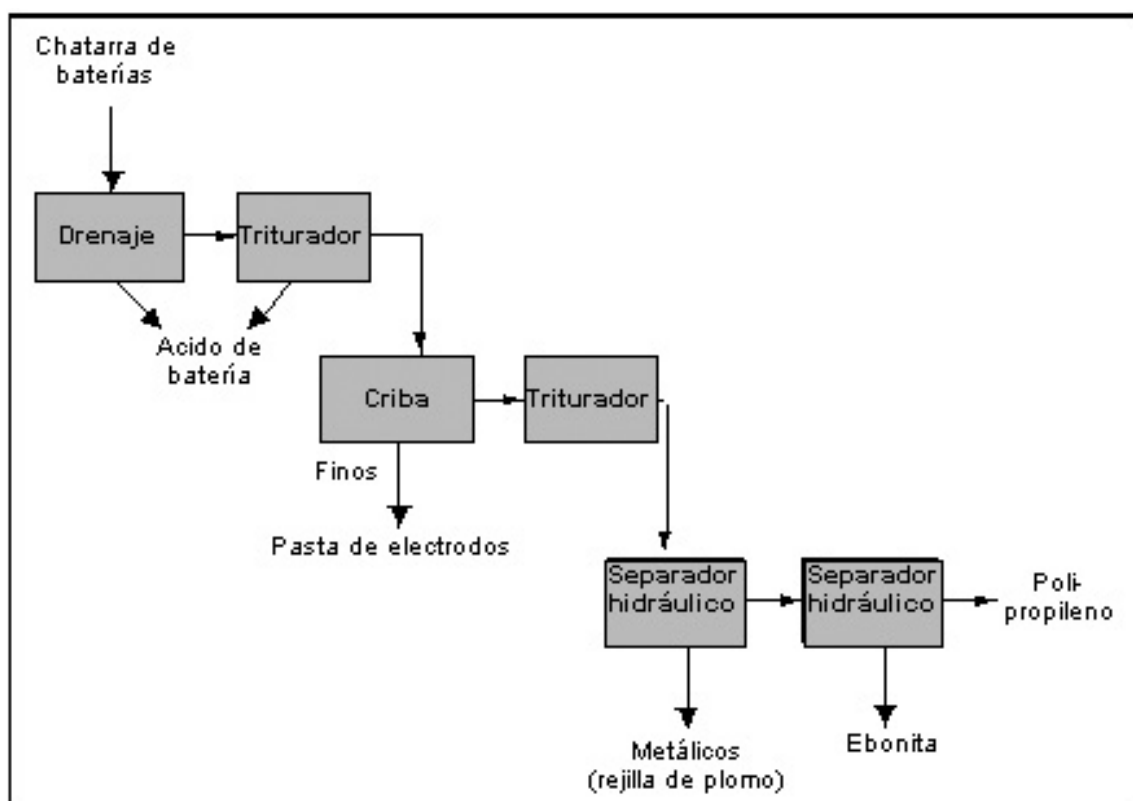


Figura 5.2: Esquema de un proceso típico de recuperación de baterías [tm 102, DFIU Zn 1999].

La fundición puede realizarse en los siguientes recipientes [tm 102, DFIU Zn 1999]:

- horno rotatorio,
- horno de reverbero y alto horno u horno eléctrico,
- horno de secado rotatorio,
- horno ISA Smelt,
- horno eléctrico.

Los hornos rotatorios y de reverbero pueden ser con combustión de gas o de fuel oil. En muchas instalaciones se utiliza enriquecimiento con oxígeno. La fundición se realiza normalmente de forma discontinua, la escoria y el metal se sangran separadamente, y la escoria se trata en discontinuo para recuperar más plomo y producir una escoria estable. La mayor parte del azufre de la carga se fija en la escoria, que es un compuesto de sodio-hierro-azufre con pequeñas cantidades de plomo y otros metales.

En el proceso ISA Smelt, pasta desulfurizada y reductor son alimentados continuamente en el horno, y periódicamente se sangra lingote de plomo. Cuando el recipiente de proceso contiene el máximo volumen de escoria, se agregan un reductor y fundentes para producir un lingote con elevado contenido de antimonio y una escoria que se descarta [tm 41, Ausmelt 1997; tm 102, DFIU Zn 1999]. La escoria puede también reducirse en un horno separado.

El horno de resistencia eléctrica se utiliza para materiales secundarios complejos y utiliza un baño de escoria abierto cubierto por coque. Las materias primas se alimentan en la parte superior del baño, donde reaccionan para producir metal y escoria, que se sangran

periódicamente. El gas residual contiene CO y se quema, el polvo de combustión se recoge y de él se recupera zinc. Se utiliza en campañas de producción, alternando con la producción de cobre secundario en una fundición de cobre.

El lingote crudo producido por cualquier método de fundición es refinado mediante los métodos descritos a continuación.

5.1.2.2 Recuperación de plomo de otras chatarras y residuos

La chatarra de plomo metálico puede tener muy diversas formas, puede estar contaminada por material plástico o bitumen, y puede estar aleado con otros elementos, en particular estaño, antimonio y plata. Este material se recupera normalmente en los procesos descritos anteriormente, dado que las instalaciones de fusión simple no pueden procesar el material parcialmente combustionado de los gases de escape. El horno eléctrico se utiliza asimismo para la recuperación de plomo de materias primas secundarias complejas de plomo/cobre y de plomo/metales preciosos. La postcombustión de los gases se emplea para destruir el CO y los hidrocarburos, incluidas dioxinas.

La chatarra limpia se funde en calderas especialmente diseñadas, que con calentadas indirectamente mediante aceite o gas. La chatarra se carga desde una tolva situada sobre la caldera. Las escorias superficiales y fragmentos se retiran por derivación de la superficie del metal fundido y luego pasan a través de una criba que separa las fracciones finas y gruesas. La escoria es la fracción fina y se recicla como residuo no metálico. Los fragmentos son principalmente metales con un punto de fusión más elevado que el plomo, que se tratan aparte.

Los residuos, principalmente no metálicos, pero a menudo mezclados con chatarra de plomo metálico, se funden con fundentes en hornos rotatorios. Los residuos que contienen plomo de la producción de tetraalquilplomo se funden en hornos de reverbero con combustión a gas.

La aleación de plomo o el plomo recuperado de la chatarra se refina, si es necesario, utilizando las técnicas descritas a continuación.

5.1.3 Refinado de plomo primario y secundario

El lingote de plomo puede contener cantidades variables de cobre, plata, bismuto, antimonio, arsénico y estaño. El plomo recuperado de materias primas secundarias puede contener impurezas similares, pero generalmente dominan el antimonio y el calcio. Existen dos métodos de refinar el plomo crudo: el refinado electrolítico y el refinado pirometalúrgico. El refinado electrolítico utiliza ánodos de lingote de plomo descobreado y cátodos de inicio de plomo puro. Se trata de un proceso de elevado coste que se utiliza raramente.

Una refinería pirometalúrgica consiste en una serie de calderas, calentadas indirectamente mediante fuel oil o gas [tm 4, HMIP Pb 1993, tm 102, DFIU Zn 1999]. El cobre es el primer elemento que se elimina, y se separa como escoria de sulfuro. Si el metal bruto es deficitario en azufre, debe añadirse más en forma de azufre en polvo o piritita. La escoria de sulfuro se elimina de la superficie del metal mediante derivadores mecánicos, que la evacúan a contenedores.

Arsénico, antimonio y estaño se eliminan por oxidación. El método habitual, que a menudo se denomina “ablandamiento del plomo”, utiliza una reacción con una mezcla de nitrato sódico y sosa cáustica, seguido de derivación mecánica para eliminar la escoria superficial de óxido. También puede usarse aire/oxígeno como agente oxidante. Según la composición del plomo

bruto, es decir, la cantidad de impurezas que contiene, la mezcla de sales fundidas puede granularse en agua y separar las impurezas hidrometalúrgicamente.

La separación de la plata se realiza mediante el proceso Parkes, que utiliza la solubilidad preferente de la plata en el zinc. Se agrega zinc al plomo a unos 470 °C, y la mezcla se deja enfriar a 325 °C. Se separa una aleación de plomo-zinc, que forma una costra en la superficie. Se separa la costra, y el zinc se separa de la plata mediante destilación al vacío. El lingote de plata se refina con oxígeno para dar plata bruta. El exceso de zinc se elimina del plomo sin plata por destilación al vacío, y tratamiento subsiguiente con sosa cáustica.

El bismuto se elimina mediante tratamiento con una mezcla de calcio y magnesio (proceso Kroll-Betterton). Se forma una aleación de calcio-magnesio-bismuto como escoria en la superficie del plomo, que se separa por derivación. La escoria es luego oxidada con cloruro de plomo, cloro gas o una mezcla de sosa cáustica / nitrato sódico, y el óxido de calcio y magnesio se separa por derivación. Se recupera una aleación de bismuto-plomo, que es sometida a un refinado ulterior para producir bismuto.

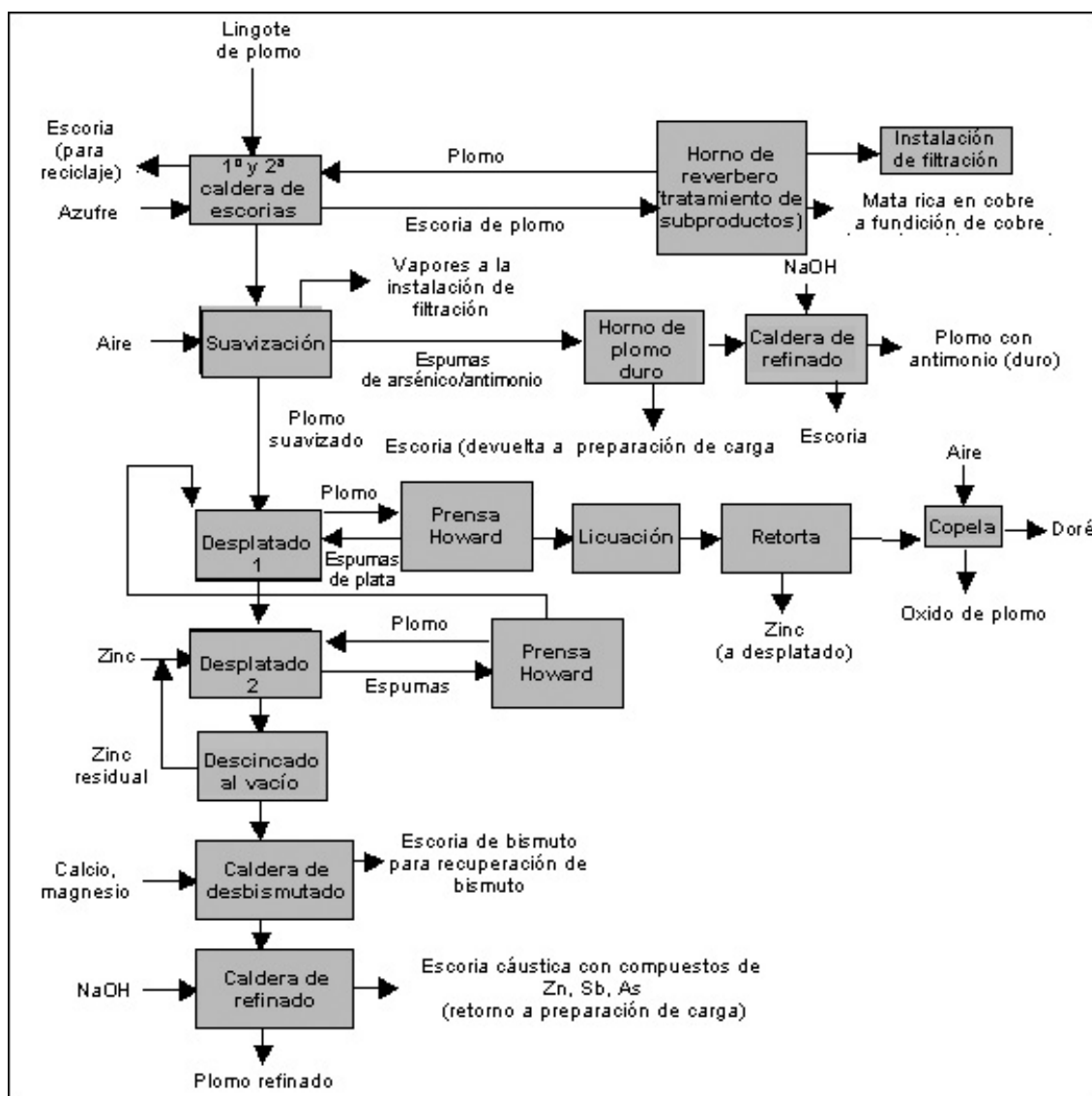


Figura 5.3: Esquema de los procesos de refinado de plomo [tm 102, DFIU Zn 1999].

El plomo puro se moldea en bloques o lingotes. Los vapores, escorias superficiales, litargas y otros residuos se funden normalmente en un alto horno pequeño o en un horno rotatorio para producir lingote de plomo, que se recicla al circuito de refinado.

5.1.4 Procesos de fusión y aleación para plomo

La fusión y aleación se realizan normalmente en hornos de crisol o calderas calentados indirectamente mediante electricidad, fuel oil o gas. El plomo refinado se funde en una caldera, y se agregan los elementos de aleación. El control de temperatura de material fundido puede ser importante. El plomo y las aleaciones de plomo se moldean normalmente en moldes de hierro colado permanentes [tm 4, HMIP Pb 1993].

Los moldes estáticos y las máquinas de moldeo de transportador se utilizan para producir bloques, planchones y lingotes. Se utilizan máquinas de moldeo continuas para producir alambres para su reducción a alambre. Se utiliza extracción de vapores en las artesas y tomas de sangrado.

5.1.5 Zinc primario

El zinc puede producirse a partir de materias primas primarias mediante métodos pirometalúrgicos o hidrometalúrgicos. Los métodos pirometalúrgicos se utilizan en otras partes del mundo, pero han ido perdiendo gradualmente su importancia y no se utilizan en la UE para concentrados simples de zinc. Factores determinantes son la necesidad de una etapa de destilación adicional para obtener zinc de alta calidad, y la eficacia relativamente baja de extracción de zinc. No obstante, el proceso pirometalúrgico con el Horno de Fundición Imperial (ISF) sigue teniendo importancia en la UE, ya que permite el tratamiento simultáneo de concentrados complejos de plomo-zinc y de material secundario, dando plomo y zinc que pueden comercializarse. También sirve para consumir residuos de otros procesos [tm 12, HMIP Zn 1993; tm 101, NL Zn 1998; tm 102, DFIU Zn 1999].

5.1.5.1 La vía pirometalúrgica

La vía pirometalúrgica se utiliza para concentrados mixtos de zinc/plomo y materias primas secundarias y utiliza el Horno de Fundición Imperial (ISF), que se ha descrito anteriormente en la producción de plomo y se ilustra en la sección 2.6. En otras partes del mundo se utiliza el horno electrotérmico. El zinc producido en el Horno de Fundición Imperial puede contener cantidades variables de cadmio, plomo, cobre, arsénico, antimonio y hierro, y el proceso incorpora una etapa de refinado.

El zinc del ISF se refina mediante destilación de reflujo en columnas que contienen gran número de platos refractarios (Destilación New Jersey). La parte baja de las columnas se calienta externamente mediante gas natural. La parte alta no se calienta y funciona a una temperatura suficientemente fresca para permitir el reflujo de los metales de mayor punto de ebullición antes de que los vapores pasen a un condensador [tm 12, HMIP Zn 1993; tm 102, DFIU Zn 1999]. La columna de destilación New Jersey se utiliza asimismo para materias primas secundarias de zinc [tm 120 TU Aachen 1999].

La destilación procede en dos etapas; primero, la separación de zinc y cadmio del plomo, y luego la separación del cadmio del zinc. En la primera etapa, se alimenta zinc fundido a una columna en la que se destila todo el cadmio y un elevado porcentaje de zinc. La mezcla se condensa y se alimenta directamente a una segunda columna. Esta columna opera a una

temperatura ligeramente inferior para destilar principalmente cadmio, que se condensa en forma de una aleación de zinc-cadmio. La aleación es transferida a una refinería de cadmio. El remanente metálico de la parte baja de la segunda columna es zinc de alta calidad (SHG) con una pureza del 99,95% [tm 120 TU Aachen 1999].

El remanente metálico de la primera etapa es zinc con impurezas de plomo, estaño, arsénico, antimonio y cobre. Esta aleación se enfría para separar el plomo, que se recicla al convertidor por chapoteo del ISF, y un compuesto intermetálico de hierro, zinc y arsénico, que se recicla al ISF en sí.

El zinc se trata luego con sodio para eliminar el arsénico y el antimonio residuales como arseniuros y antimoniuros de sodio, que también se reciclan al ISF. El zinc producido de este modo es de baja calidad (GOB) pero exento de cadmio, y se utiliza principalmente para galvanización.

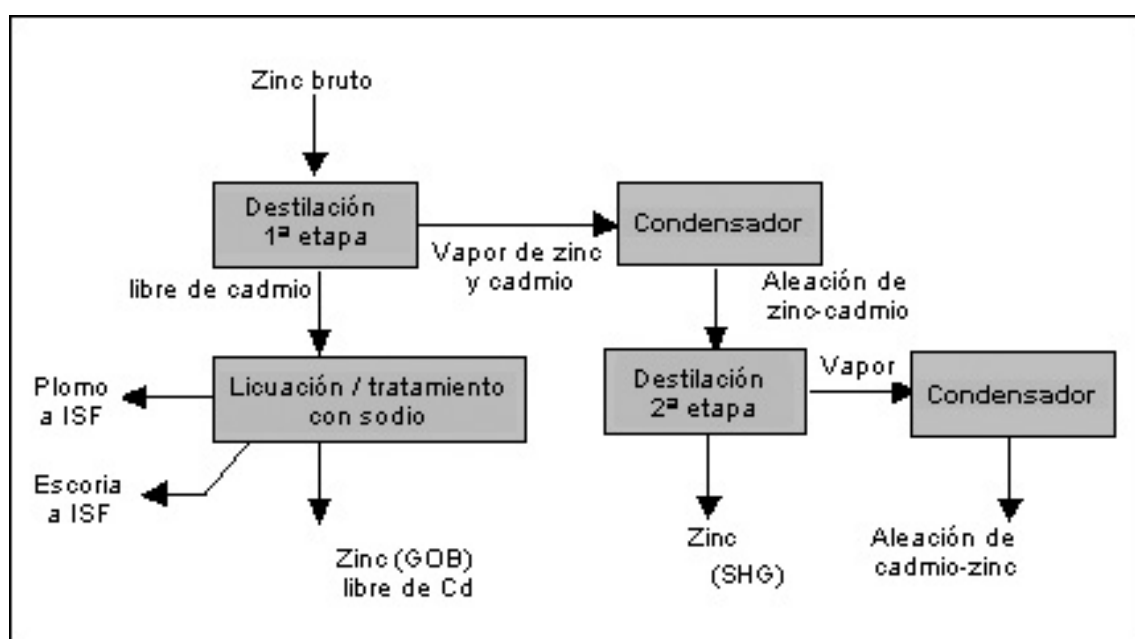


Figura 5.4: Esquema de destilación de zinc/cadmio [tm 102, DFIU Zn 1999].

5.1.5.2 La vía hidrometalúrgica

La vía hidrometalúrgica se utiliza para concentrados de sulfuro (blendas), óxido, carbonato o silicato de zinc, y es responsable del 80% de la producción mundial total [tm 101, NL Zn 1998; tm 102, DFIU Zn 1999]. La mayoría de las instalaciones de producción de la UE utilizan el proceso electrolítico, con una capacidad de producción total de 1665000 t/a en 1997.

Los concentrados de sulfuro se tuestan primero en hornos de tostación de lecho fluidizado para producir óxido de zinc y dióxido de azufre. La tostación es un proceso exotérmico y no se utiliza combustible adicional, el calor generado se recupera. El óxido de zinc (calcinado) pasa desde el horno, y se recoge y enfría. Los gases del horno de tostación se tratan en PEs calientes para eliminar el polvo (que se pasa al calcinado). Otros polvos y metales volátiles como Hg y Se eliminan en un tren de limpieza de gas que incorpora sistemas de lavado y PEs electrostáticos. El dióxido de azufre se convierte luego a ácido sulfúrico en un sistema de recuperación convencional [tm 101, NL Zn 1998; tm 102, DFIU Zn 1999; tm 12, HMIP Zn 1993; tm 101, NL Zn 1998; tm 120, TU Aachen 1999].

La lixiviación del calcinado se realiza en una serie de etapas sucesivas mediante aplicación de ácido sulfúrico caliente de concentración creciente. Las etapas iniciales no disuelven cantidades significativas de hierro, pero las últimas sí. El proceso de lixiviación se lleva a cabo en una serie de reactores con tanques abiertos, recipientes cerrados y recipientes a presión, o una combinación de los mismos [tm 101, NL Zn 1998; tm 102, DFIU Zn 1999].

La lixiviación puede interrumpirse tras la lixiviación neutra. El residuo lixiviado se envía a un ISF y se añade al material sinterizado de alimentación. El zinc, el plomo y la plata se recuperan como metales, el azufre como H_2SO_4 . En lugar de un ISF puede usarse un horno de secado Waelz, pero en tal caso será necesario realizar absorción de SO_2 .

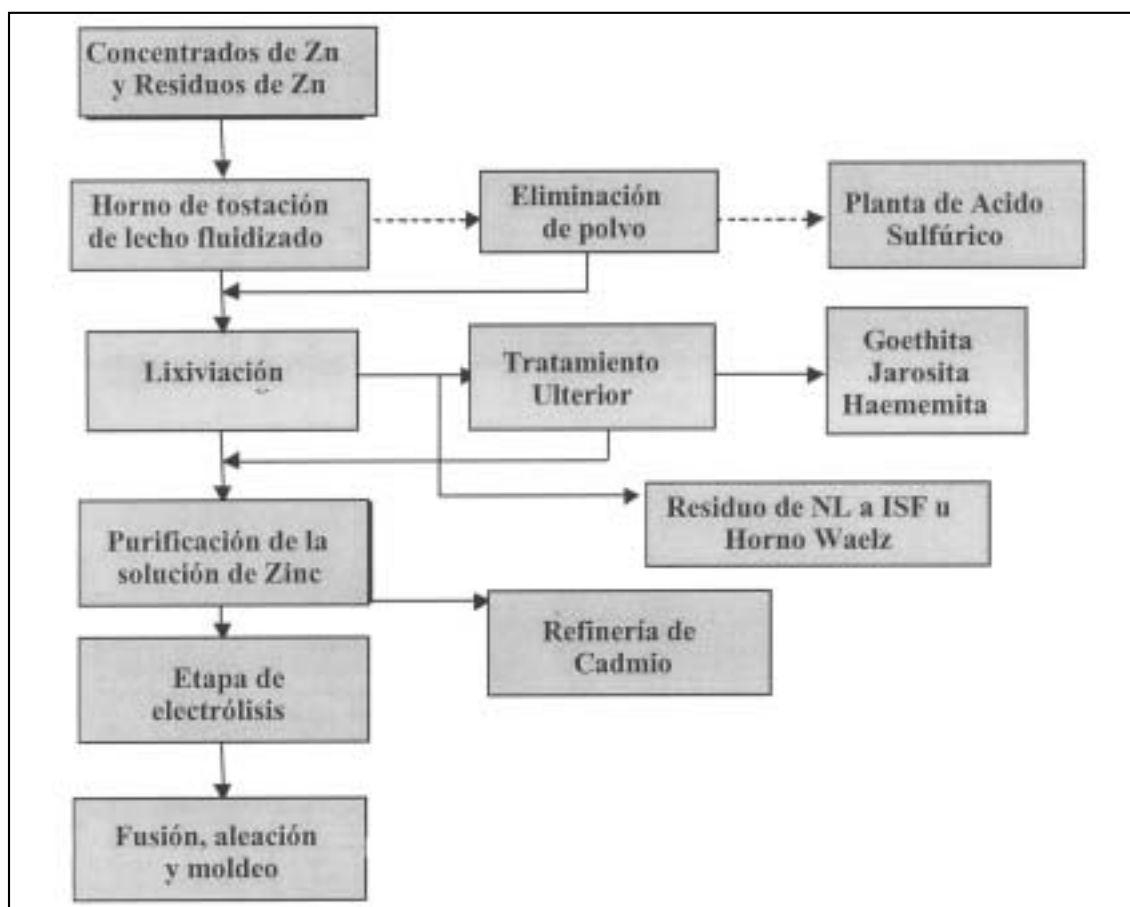


Figura 5.5: Esquema del proceso hidrometalúrgico de zinc.

Durante el proceso se disuelven otros metales, que se eliminan tras la lixiviación. El hierro es la principal impureza y se precipita en 3 formas principales: Jarosita, Goethita y Hematita. la forma de estos precipitados se utiliza para dar nombre a los procesos [tm 101, NL Zn 1998; tm 102, DFIU Zn 1999]. Las etapas de precipitación son:

- Como Jarosita utilizando amoníaco y calcinado de zinc para neutralización. Se utilizan hasta 3 etapas, según si se realiza recuperación de Ag/Pb. También se utiliza un proceso de una sola etapa denominado “Proceso de Conversión”.
- Como Goethita utilizando sulfuro de zinc para pre-reducción, oxígeno para reoxidación y calcinado de zinc para neutralización.
- Como Hematita usando dióxido de azufre o sulfuro de zinc para pre-reducción, y un

autoclave con oxígeno para precipitación. En este caso, se produce un residuo de azufre así como un residuo de hierro.

Las principales diferencias en los precipitados de hierro son su volumen y facilidad de filtrabilidad. También existen diferencias significativas en la inversión para cada proceso así como en los costes operativos [tm 120 TU Aachen 1999]. El balance de los mismos con los costes de desecho de los residuos puede estar influenciado por los costes exteriores al proceso. El proceso de Hematita se creía que era muy atractivo, ya que el volumen de residuos era menor y la hematita es una posible materia prima para hierro. El proceso no ha demostrado ser viable, y la hematita no era aceptable para la industria siderúrgica.

Se ha informado [tm 139, Finland Zn 1999] de que el proceso de Jarosita es capaz de realizar elevadas recuperaciones de zinc, incluso con concentrados que contienen un 10% de Fe. Recuperaciones similares se basan en un bajo contenido de hierro en el calcinado (o ZnO) que se utiliza para la etapa de precipitación.

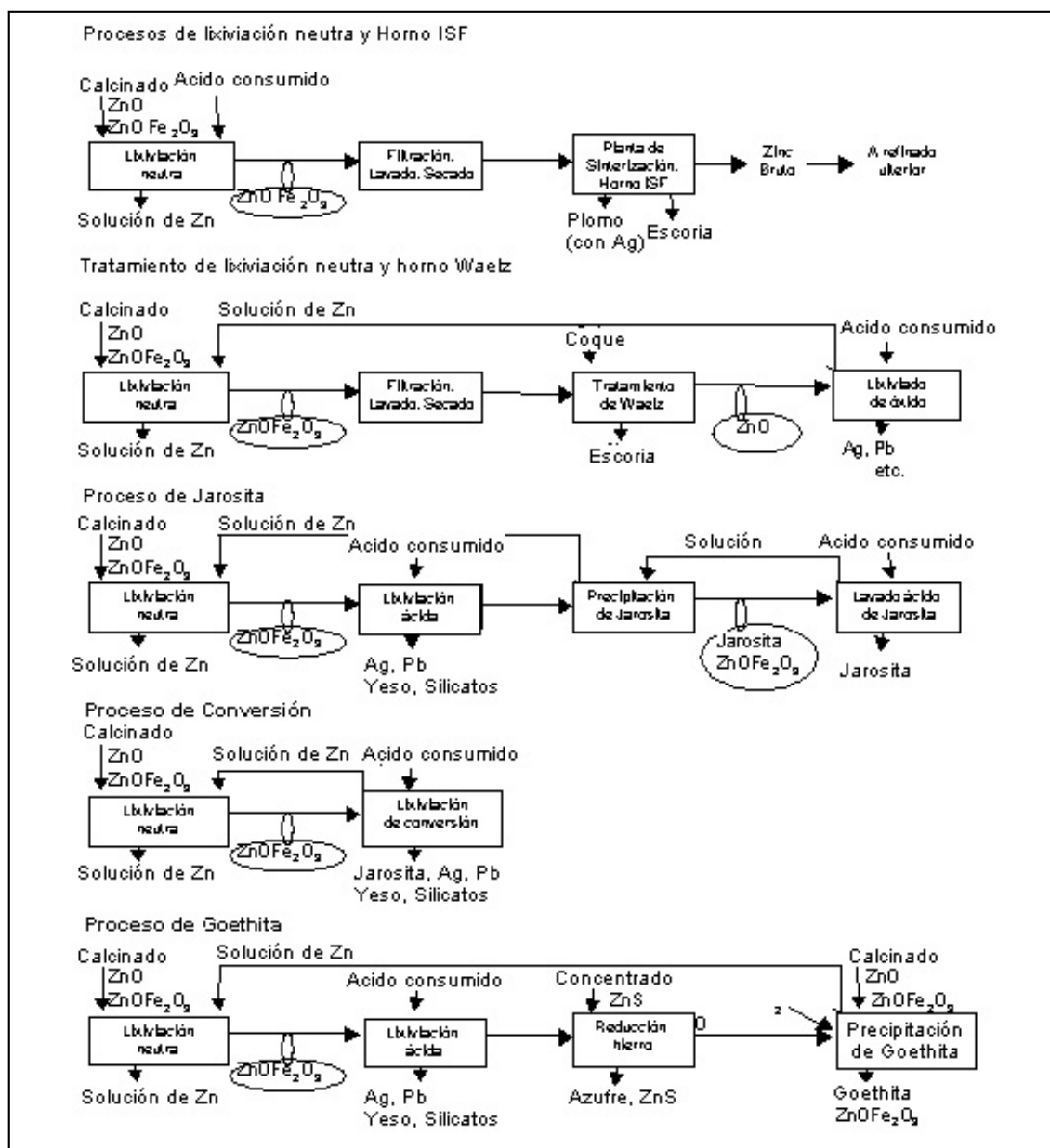
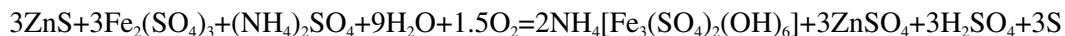


Figura 5.6: Diagramas de flujo simplificados de algunos procesos de eliminación de hierro.

Se conocen dos aplicaciones en las que el concentrado se lixivia directamente sin calcinación, en Korea Zinc y Outokumpu Zinc. En Korea Zinc, el hierro se deja en la solución durante la lixiviación y luego se precipita en un paso separado como goethita, mientras que en Outokumpu el hierro precipita como jarosita simultáneamente con la lixiviación de los sulfuros.

El concentrado, junto con la lechada del proceso de Conversión y ácido de las electrólisis, se alimenta a los reactores en los que se produce la lixiviación inyectando oxígeno en la lechada. El resto de hierro disuelto en la solución de la conversión y el hierro disuelto del concentrado se precipita como jarosita:



Se separa un concentrado de azufre de la lechada por flotación, y se almacena separadamente del residuo de jarosita. Este concentrado de azufre no se utiliza para producción de H_2SO_4 y es un residuo peligroso, al igual que la goethita y la jarosita. El equipo utilizado en el proceso es bastante similar al utilizado convencionalmente en la hidrometalurgia de zinc. A continuación se muestra un diagrama de flujo del proceso utilizado por Outokumpu Zinc [tm 139, Finland Zn 1999].

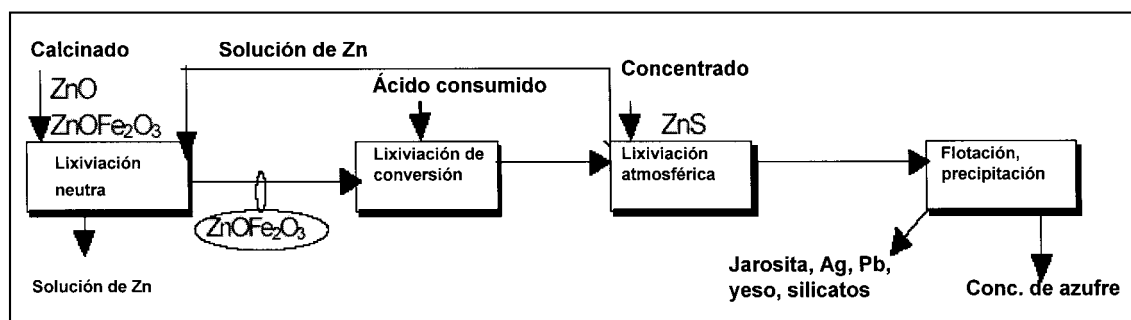


Figura 5.7: Proceso de lixiviación de concentrado.

Sea cual sea el residuo producido por las opciones de proceso de los vapores, la eliminación de zinc se potencia al máximo lavando el residuo. Otros metales solubles pueden tratarse mediante precipitación como hidróxidos o sulfuros. Los residuos se almacenan en áreas de vertido, normalmente en el mismo centro o en sus proximidades, de forma que queden aislados del suelo o de las aguas superficiales. El agua de la zona de almacenaje se recicla normalmente al proceso. Se están realizando desarrollos para evitar los residuos o al menos hacerlos más inertes mediante fijación, que se cubren en el apartado de Técnicas Emergentes.

La lechada de la última etapa de lixiviación se sedimenta, y la solución de rebose se trata para eliminar las impurezas. El sólido depositado en el fondo se filtra y lava en un filtro. El aglomerado de filtro se desecha, y el filtrado se recicla al proceso. Se utilizan distintos diagramas de flujo según factores como la elección del proceso de eliminación de hierro y los procesos de recuperación de impurezas integrados disponibles.

Por ejemplo, se realiza un tratamiento más o menos extensivo del residuo de lixiviación mediante técnicas de lixiviación ulterior o de separación física, antes de desecharse [tm 120 TU Aachen 1999]. Esto se refleja en los índices de recuperación y la composición de los posibles productos de plomo o de plomo/Ag.

La purificación de la solución que contiene zinc se produce en una serie de etapas consecutivas. Los procesos utilizados dependen de las concentraciones de los distintos metales contenidos en el concentrado y varían en consecuencia. Los procesos básicos comportan el uso

zinc en polvo para precipitar impurezas como Cu, Cd, Ni, Co y Tl. La precipitación de Co y Ni comportan asimismo el uso de un segundo reactivo como óxidos de As o Sb. Existen variaciones en la temperatura de una planta a otra. También pueden usarse otros reactivos como hidróxido bórico y dimetilglioxima para eliminar el plomo y el níquel. La vía de recuperación para el subproducto de cobre puede afectar la elección del proceso.

Puede desprenderse hidrógeno, y la producción de arsina o estibina se controla. La recogida y tratamiento de los gases desprendidos depende de la presencia de dichos gases y de la técnica local utilizada. Pueden utilizarse técnicas en naves al aire libre o cerradas, pero el lavado de los gases de los reactores con una solución oxidante para la eliminación de arsina se consigue la máxima eficacia.

La solución purificada pasa a una sección de células electrolíticas, donde se realiza la recuperación electrolítica del zinc con ánodos de plomo y cátodos de aluminio. El zinc se deposita en los cátodos y se forma oxígeno en los ánodos, donde también se genera ácido sulfúrico, que se recicla a la etapa de lixiviación. Durante este proceso se forma una neblina ácida, y se utilizan diversas cubiertas en las células para minimizarla. El aire de ventilación de la sala de células puede ser sometido a un tratamiento de eliminación de neblinas, y recuperarse la neblina ácida. Durante la electrólisis se genera calor, que es absorbido por un circuito de refrigeración que puede estar diseñado para optimizar el balance de agua del proceso pero puede ser una nueva fuente de neblinas.

Los cátodos producidos se desprenden automática o manualmente, y luego se funden en hornos eléctricos y se realizan aleaciones [tm 120 TU Aachen 1999]. Una pequeña parte del zinc producido se convierte en polvo de zinc o polvo para las etapas de purificación. Estas pueden realizarse mediante aire, agua o atomización centrífuga de una corriente de zinc fundido, o condensando vapor de zinc en una atmósfera inerte.

Uno de los aspectos principales de la vía de proceso hidrometalúrgica es el desecho o uso del hierro precipitado. Por el momento se utilizan lugares especiales de contención para su desecho, pero aumenta la presión sobre las opciones de desecho en vertedero, este factor se discute más adelante y se evalúan las opciones. Se están desarrollando varios enfoques para permitir el uso de estos residuos, que se cubren en el apartado sobre Técnicas Emergentes.

La restricción del proceso a lixiviación neutra solamente es un método alternativo que puede usarse para evitar la producción de estos desechos intratables. En este caso, el hierro permanece en el residuo lixiviado junto con una porción considerable del zinc. Este residuo se utiliza como alimentación de un proceso pirometalúrgico para recuperar el zinc, plomo, plata y azufre y convertir el hierro en escoria.

5.1.6 Zinc secundario

Aproximadamente un 30% del consumo anual de zinc en Europa es zinc secundario o reciclado. Aproximadamente un 50% de este zinc secundario se recicla en la industria de consumo o de uso. Esto es particularmente cierto en el sector de la galvanización y el latón; la chatarra derivada de la producción o proceso de productos puede reciclarse casi inmediatamente.

Los residuos y la chatarra que son relevantes para la industria de zinc secundario son:

- polvo de la producción de aleaciones de cobre,
- residuos de la industria de fundición a presión,
- cenizas, escorias superficiales y de fondo de la industria de galvanización,
- tejados antiguos y otros materiales en forma de láminas,

- fracción no férrea del desguace de automóviles y de otros productos compuestos principalmente de acero,
- polvo de la producción de acero con arco eléctrico y la fabricación de hierro colado,
- residuos de usos químicos del zinc y de la combustión de neumáticos.

La ruta de proceso utilizada para recuperar zinc depende de la forma y la concentración de zinc, y del grado de contaminación [tm 120 TU Aachen 1999].

5.1.6.1 Procesos generales

Se utiliza separación física, fusión y otras técnicas de tratamiento a alta temperatura. Los cloruros se eliminan, y los residuos se utilizan para producir zinc metal o aleaciones para reutilización, metal impuro u óxido, que se refina ulteriormente en los procesos de zinc primario. Alternativamente pueden tratarse para producir óxido de zinc metálico o en polvo de calidad comercial [tm 120 TU Aachen 1999; tm 206 TGI 1999]. Los detalles de los procesos son con frecuencia muy confidenciales, pero ejemplos de estos tratamientos específicos son:

- Las cenizas de galvanización que se producen durante la galvanización de piezas, alambre y tubos son esencialmente una mezcla de zinc metal y óxido de zinc, contaminadas con cloruro de zinc y amonio. Se molturan con bolas para liberar las fases. La separación se realiza barriendo el molino con una corriente de aire para arrastrar los componentes no metálicos, que luego se recogen en un filtro de tejido. Alternativamente, se incorpora una criba en el molino, que permite el paso de la fracción de finos no metálicos, pero retiene la fracción metálica gruesa. En ambos casos, la fracción metálica se evacúa del molino, se funde y se moldea en lingotes para la venta, reutilización o tratamiento ulterior.
- La escoria de fondo (también denominada zinc duro o zinc comercial) es una aleación de zinc y hierro, que también contiene algo de plomo, que se forma y acumula en hornos de retención y tanques utilizados para galvanización en discontinuo. Pueden producirse bloqueos, por lo que se utilizan sistemas automáticos de eliminación. La escoria superficial es una aleación de zinc-hierro-aluminio generada por la galvanización en discontinuo en caliente. Las escorias o espumas y otros residuos de la industria de fundición a presión contienen una mezcla de zinc metal y óxido de zinc, con pocos o ningún cloruro. Los esquemas de tratamiento resumidos anteriormente son todos aplicables a estos materiales. Lo mismo se aplica a tejados viejos y otros materiales en forma de láminas, así como a residuos de los usos químicos del zinc y de sus productos.
- El proceso de chatarra de vehículos en una serie de molinos produce residuo de trituradora. Tras la eliminación de la fracción no metálica, la fracción no férrea se separa de los otros productos a base de acero mediante separación magnética. Luego se utiliza separación por medios pesados y otras técnicas para tratarla, seguido de una fusión selectiva para recuperar el zinc.

El residuo se funde en dos etapas en un horno de reverbero con combustión a gas. En la primera etapa se funde el plomo a 340 °C, y se sangra y moldea en lingotes. En la segunda etapa, se eleva la temperatura a 440 °C y se funde el zinc, que se sangra y moldea en lingotes. Un proceso alternativo utiliza un horno de secado rotatorio con combustión indirecta con un revestimiento interior perforado. El zinc se funde y sale a través del revestimiento a un horno de retención, donde se moldea en lingotes. Siempre es necesario un refinado ulterior.

El óxido de zinc se produce también a partir de residuos, en particular el polvo de los hornos de arco eléctrico para producción de acero. Puede usarse hornos de secado Waelz y hornos de volatilización de escoria.

5.1.6.2 Hornos de secado Waelz

El proceso está diseñado para separar zinc (y plomo) de otros materiales reduciendo, volatilizando y oxidando el zinc (y el plomo) de nuevo [tm 102, DFIU Zn 1999; tm 120 TU Aachen 1999].

Se carga polvo, otras materias primas secundarias y finos de coque en silos. Las materias primas se mezclan y también pueden peletizarse. Luego se envían al sistema de alimentación del horno de secado o a su almacenamiento inmediato. Puede utilizarse equipo de lavado para controlar la cantidad de materiales de reducción (coque), según el contenido de zinc de las materias primas, y de coque, según la calidad de escoria deseada.

La temperatura operativa normal dentro de un horno de secado Waelz es de 1200 °C. Dentro del horno, los materiales sólidos se secan primero, y luego de calientan mediante el flujo a contracorriente de gas caliente y el contacto con las paredes refractarias. Según la inclinación, la longitud y la velocidad de rotación, el material tiene un tiempo de permanencia medio en el horno de secado de entre 4 y 6 horas. En la atmósfera fuertemente reductora del lecho sólido, el zinc, plomo y otros metales pesados se reducen. El zinc y el plomo se evaporan a la atmósfera del gas; los cloruros y los álcalis (según la basicidad de la escoria) se volatilizan junto con los metales pesados. Dado que hay un exceso de aire en el horno de secado, los vapores de metales se oxidan. Los óxidos mixtos se extraen del horno con los gases de proceso y se separan en el sistema de tratamiento de gases.

El sistema de tratamiento de gases se compone normalmente de una cámara de sedimentación para la eliminación del polvo grueso, que se realiza mecánicamente, un paso de enfriamiento con agua y un precipitador electrostático para eliminar el Óxido Waelz. También se aplica enfriamiento por aire, seguido de un filtro de tejido. Si es necesario, se emplean técnicas para minimizar y eliminar dioxinas, que se detallan en la sección 2.8.

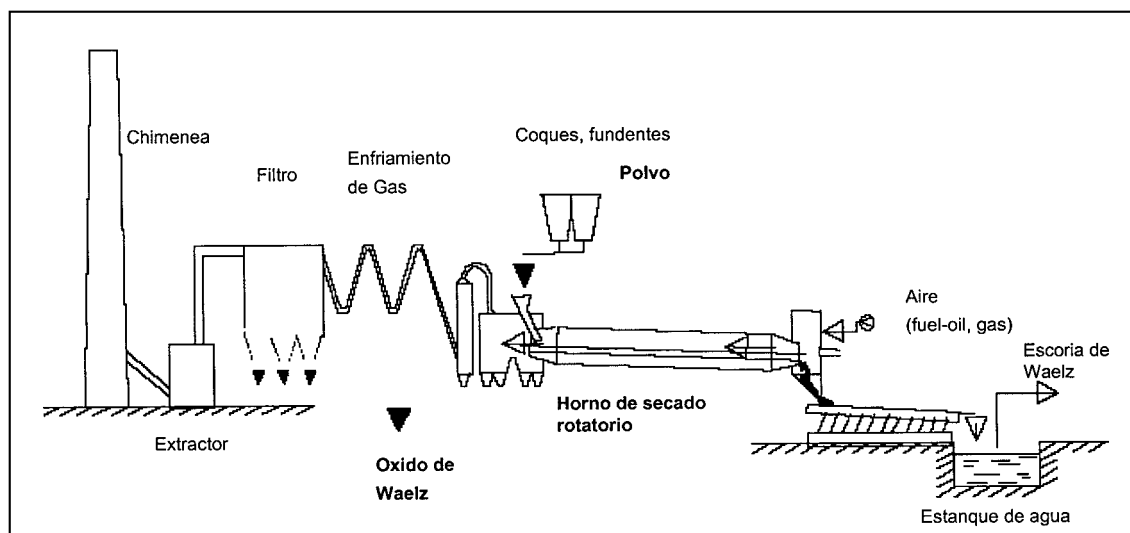


Figura 5.8: Horno de Secado Waelz.

La escoria producida en el horno de secado se evacúa de forma continua desde el extremo del horno, a un sistema de enfriamiento por inmersión. Tras el enfriamiento, cribado y tritución, la escoria puede utilizarse como material en ingeniería civil, p. ej. para construcción de carreteras. Además, la escoria puede ser adecuada como fundente para la producción de cemento blanco o como fuente de hierro en la industria siderúrgica.

El óxido Waelz que se produce puede procesarse en diversas formas. El proceso más básico es el briquetado en caliente o la sinterización para su venta a plantas pirometalúrgicas de zinc, es decir, que utilizan el Proceso de Fundición Imperial. Si el contenido de óxido de plomo es elevado, puede usarse un paso de calcinación para volatilizar el plomo.

El óxido Waelz también puede lixiviarse en un proceso en dos pasos utilizando carbonato sódico en la primera etapa y agua en la segunda para eliminar cloruros, fluoruros, potasio y azufre. El producto final purificado se seca y puede usarse como material de alimentación para el proceso de electrólisis del zinc.

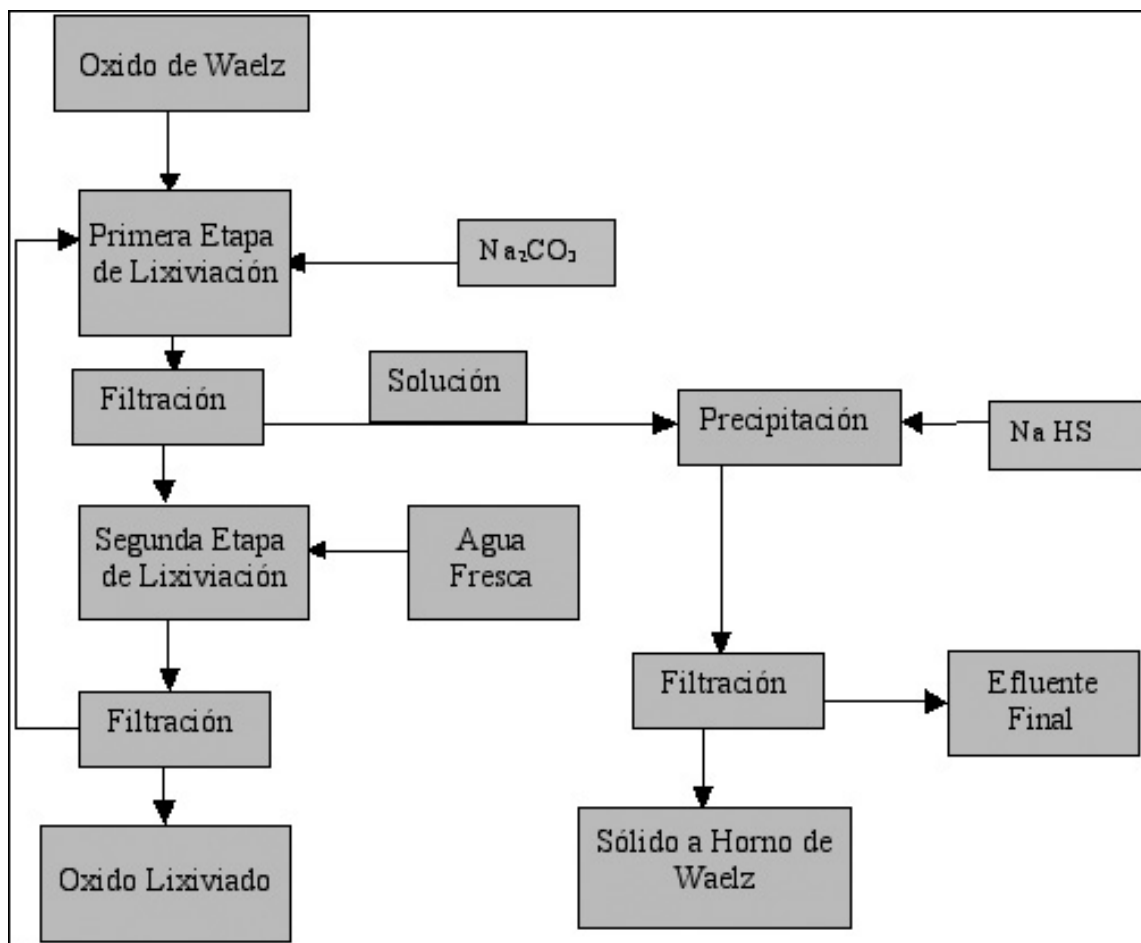


Figura 5.9: Proceso de lixiviación del óxido Waelz.

5.1.6.3 Proceso de volatilización de escorias

Estos procesos se utiliza asimismo para recuperar zinc a partir de residuos. El polvo del horno de arco eléctrico, la mayoría de las escorias de las operaciones de fundición de plomo y otros residuos de la reducción del zinc contienen plomo y zinc, que se pierden si no se someten a tratamiento ulterior. Estos materiales pueden volatilizarse con una fuente de carbono como hulla, para recuperar el plomo y el zinc y para obtener calor del proceso [tm 120 TU Aachen 1999].

Se utilizan hornos de ciclón o tipo convertidor para elevar la temperatura por encima de 1200 °C con el fin de volatilizar los metales y luego formar los óxidos, que luego se recuperan de los gases en una etapa de filtración. El horno de ciclón opera con aire enriquecido con oxígeno, pero el convertidor opera con aire en proporción subestequiométrica. Se produce un exceso de

calor, que se recupera en una caldera de recuperación, generándose electricidad. La escoria producida se utiliza para construcción.

5.1.7 Procesos de fusión y aleación para zinc

La fusión y la aleación se realizan normalmente en hornos de crisol calentados indirectamente o en hornos de inducción, se aplica control de temperatura para asegurar que el zinc no se volatilice formando vapor. El combustible es normalmente gas o fuel oil. El quemador de gas o de fuel oil puede estar situado fuera del crisol, que está englobado en una caja de combustión, o dentro del crisol como calentador de tubo de inmersión [tm 13, HMIP Zn 1993; tm 101, NL Zn 1998].

En ambos casos, el control de temperatura es crítico, ya que la temperatura de colada no debe superar los 450 °C para la mayoría de composiciones de metal, con el fin de evitar la pérdida de metal por volatilización.

Se realizan adiciones de aleaciones, normalmente en forma de sólidos, pero en ciertas operaciones se agrega aluminio fundido desde un horno de fusión adyacente.

Cuando se realizan aleaciones a partir de materias primas impuras, se precisan fundentes para absorber las impurezas. El fundente estándar utilizado contiene cloruro de zinc, cloruro de magnesio y silicofluoruro de sodio. El uso de este fundente produce la emisión de tetrafluoruro de silicio gaseoso, que se elimina mediante un lavador húmedo. El tetrafluoruro se descompone para formar fluoruro de hidrógeno que es absorbido por en medio del lavador.

5.1.8 Procesos de moldeo para zinc

El zinc se funde en hornos eléctricos, y se aplica control de temperatura para evitar la volatilización. En el baño de zinc se aplica periódicamente derivación superficial para eliminar los sólidos ('escoria': óxido y cloruro de zinc). A menudo se agrega un fundente para reducir la pérdida de zinc en la 'escoria'. Esta escoria puede reciclarse al proceso electrolítico de zinc mediante el ISF o el horno de tostación.

El metal se moldea normalmente en moldes permanentes, normalmente de hierro colado. Se utilizan máquinas de moldeo estacionarias o de transporte continuo.

Se utilizan moldes estáticos y máquinas de moldeo con transportador para producir bloques o lingotes. Se emplean máquinas de moldeo en continuo para producir alambres para su reducción a alambre.

5.1.9 Producción de zinc en polvo

El zinc en polvo se produce como producto para otros procesos industriales, y como reactivo para uso durante el proceso de purificación de la solución de lixiviación. Se pulveriza zinc molturado, producido con las mismas técnicas indicadas anteriormente, a través de una boquilla de atomización, y luego se enfría rápidamente en una atmósfera inerte para producir polvo [tm 120 TU Aachen 1999]. También puede usarse aire, agua o la atomización centrífuga de una corriente de zinc fundido para producir polvo. El polvo se elimina con un sistema de filtro de bolsa y se transporta al proceso o se envasa.

5.1.10 Cadmio

5.1.10.1 Producción de cadmio a partir de los procesos de plomo y zinc

El cadmio se produce como subproducto de muchos de los procesos de recuperación de metales. Las producciones de zinc y plomo son las fuente principales [tm 120, TU Aachen 1999].

En el Horno de Fundición Imperial (ISF), el cadmio se recupera a través de dos vías separadas. Algo de cadmio sigue al zinc y se recupera eventualmente como condensado de la segunda etapa de destilación. El resto se recupera desde el polvo de combustión de la sección de limpieza de gas que precede a la planta de ácido sulfúrico. Se lixivia con ácido sulfúrico y luego se separa de esta solución.

El cementado de cadmio, recuperado de la purificación de soluciones de zinc, también se refina hidrometalúrgicamente. En este proceso, el cementado se lixivia en un medio de ácido sulfúrico, se purifica la solución, y se recupera electrolíticamente el cadmio metal. La solución purificada de ZnSO_4 se devuelve al circuito principal de zinc.

El cadmio se recupera asimismo como solución de cloruro de cadmio mediante un proceso de intercambio iónico. La solución se dirige a un tromel sumergido con una banda de zinc de alta calidad que inicia la reacción de intercambio y causa la producción de cadmio esponjoso y solución de cloruro de zinc. La esponja, que también puede producirse a partir de soluciones de sulfato, se funde con escamas de sosa cáustica (hidróxido sódico) para eliminar el zinc remanente, y el producto se moldea y se vende o, si es impuro, se envía para el refinado ulterior del cadmio. El cadmio también puede recuperarse como carbonato, y pueden utilizarse técnicas de electro-recuperación para recuperarlo.

En la refinería de cadmio, el cadmio procedente de ambos procesos se combina y destila a temperatura elevada. El condensado es cadmio con aproximadamente un 1% de zinc, y el remanente es zinc de alta calidad. El cadmio destilado se funde con sosa cáustica y nitrato sódico para eliminar el zinc residual. El cadmio recuperado de las vías hidrometalúrgicas se trata de forma similar, pero se utiliza también una etapa de destilación al vacío.

5.1.10.2 Producción de cadmio a partir de pilas

La otra fuente principal de cadmio es del reciclaje de pilas de Ni-Cd. Existen varias iniciativas de reciclaje, que suministran baterías a la industria para su clasificación automática y recuperación. Las pilas de Ni-Cd se tratan en primer lugar térmicamente para eliminar los recubrimientos de plástico y abrir las cajas de las pilas. Las pilas abiertas se calientan luego en una retorta cerrada para volatilizar y luego condensar el cadmio, que luego se moldea en moldes. Los residuos de níquel y hierro se reciclan luego. Cada una de las etapas de proceso utiliza sistemas de extracción y eliminación de alta calidad para eliminar polvo, metales y COVs como las dioxinas. El proceso es seco y está aislado del sistema de desagüe.

5.1.11 Producción de otros metales (In, Ge, Ga, As, Te, Sb, Bi)

Otros metales están normalmente presentes en los concentrados utilizados para la producción de zinc y plomo. Tienden a estar concentrados en las escorias, escorias superficiales, polvos de combustión y residuos producidos durante el proceso, y estos residuos sirven como materiales de alimentación para estos metales.

Los procesos de recuperación pueden ser complejos y muchos de ellos son confidenciales. Los procesos combinan varias técnicas como lixiviación, cementación, extracción con

disolventes, cloración, electro-recuperación y destilación al vacío. Estas técnicas pueden ir seguidas por técnicas de refinado por zonas y de crecimiento de cristales para producir metales ultrapuros.

5.2 Niveles Actuales de Emisiones y Consumos

Los principales aspectos medioambientales de la industria del zinc y el plomo son la contaminación atmosférica y del agua, y la generación de residuos peligrosos. Las instalaciones tienen normalmente sus propias secciones de tratamiento de aguas residuales, y normalmente se realiza el reciclaje de aguas residuales. Muchos residuos se reutilizan, pero el principal es el residuo de lixiviación, que tiene un alto impacto medioambiental [tm 101, NL Zn 1998; tm 102, DFIU Zn 1999]. Algunos aspectos locales, como el ruido, son relevantes para la industria. Debido a la naturaleza peligrosa de algunos residuos sólidos y líquidos, existe también un considerable riesgo de contaminación del suelo.

Las siguientes tablas muestran los balances de entrada y salida de algunas plantas de plomo y zinc en Europa.

Tabla 5.3: Datos de entrada y salida para una planta de proceso ISP (1998) [tm 102, DFIU Zn 1999]

Entrada	[t/a]	Salida	[t/a]
Materias primas primarias	125.000	Zinc	100.000
Materias primas secundarias	125.000	Lingote de plomo	35.000
Coque	100.000	Acido sulfúrico	125.000 - 200.000
		Escoria de horno ISF	70.000
		Carbonato de cadmio	n. a.

Tabla 5.4: Datos de entrada y salida para el horno ISA Smelt (montaje y datos preliminares) [tm 102, DFIU Zn 1999]

Entrada	[t/a]	Salida	[t/a]
Pasta de baterías de plomo	82.000	Plomo	90.000
Concentrado de plomo	40.000	Acido sulfúrico	25.000
Polvo de combustión reciclado	34.000	Escoria	10.000
Fundentes	3.500	Residuo de mercurio	20
Carbón o coque	7.100	Polvo de combustión (reciclado al horno)	34.000
Oxígeno	13.300		

Tabla 5.5: Datos de entrada y salida para la planta QSL (1997) [tm 102, DFIU Zn 1999]

Entrada	[t/a]	Salida	[t/a]
Materiales que contienen plomo	130.000	Lingote de plomo	90.000
Fundentes (caliza, ...)	20.000	Escoria	50.000
Nitrógeno	12.500	Acido sulfúrico	60.000
Oxígeno	46.000	Plata Doré	250
Carbón (polvo)	12.000	Calomelanos	2 - 5
Gas natural	1.300	Carbonato de Zinc-cadmio	100 - 150

Tabla 5.6: Datos de entrada y salida para una planta de recuperación de baterías sin desulfurización (1998) [tm 102, DFIU Zn 1999]

Entrada			Salida		
<i>Materiales de fusión</i>	[t/t Pb]	2,12	<i>Productos</i>		
Chatarra de baterías	[%]	63	Plomo y aleaciones	[t/t Pb]	1
Otros materiales	[%]	21	Pasta de batería	[t/t Pb]	0,5
Lingote, chatarra de plomo	[%]	16	Compuestos de polipropileno	[t/t Pb]	0,07
<i>Reactivos</i>	[t/t Pb]	0,14	<i>Residuos</i>		
Limaduras de acero	[%]	46	Residuos de plástico	[t/t Pb]	0,10
Coque de petróleo	[%]	32	Escoria	[t/t Pb]	0,23
Sosa	[%]	22	<i>Otros</i>		
			Gases de escape	[Nm³/t Pb]	70.000
Otros: Energía eléctrica	[MWh/t Pb]	0,26			
Gas natural	[MWh/t Pb]	1,19			
Virutas de PP (externas)	[t/t Pb]	0,04			

Tabla 5.7. Datos de entrada y salida para una planta de recuperación de baterías con desulfurización (1998) [tm 102, DFIU Zn 1999]

Entrada			Salida		
<i>Materiales de fusión</i>	[t/t Pb]	1,41	<i>Productos</i>		
Chatarra de baterías	[%]	79,0	Plomo y aleaciones	[t/t Pb]	1
Otros materiales	[%]	3,8	Sulfato sódico	[t/t Pb]	0,096
Lingote, chatarra de plomo	[%]	16,6	Virutas de polipropileno	[t/t Pb]	0,051
Incinerador de polvo de combustión	[%]	0,6	<i>Residuos</i>		
<i>Reactivos</i>	[t/t Pb]	0,307	Residuos de plástico	[t/t Pb]	0,108
NaOH	[%]	49,8	Escoria metalúrgica	[t/t Pb]	0,18
Limaduras de acero	[%]	9,4	<i>Otros</i>		
			Gases de escape	[Nm³/t Pb]	37.000
Coque de petróleo	[%]	17,6			
Sosa	[%]	23,1			
<i>Otros</i>					
Energía eléctrica	[MWh/t Pb]	0,20			
Gas natural	[MWh/t Pb]	0,73			
Vapor	[MWh/t Pb]	0,84			

Tabla 5.8: Datos de entrada y salida para una planta de recuperación de baterías con eliminación de pasta (1998) [tm 102, DFIU Zn 1999]

Entrada	[t/a]	Salida	[t/a]
Chatarra de baterías	65.000	Plomo y aleaciones refinados	28.000
Placas de batería	4.000	Pasta de batería	32.500
Chatarra de plomo	6.000	Granos finos de PP	2.750
		Ebonita y separadores	3.500
		Escoria	3.300

Tabla 5.9: Datos de entrada y salida para una planta de recuperación de baterías con fundición de baterías enteras (1998) [tm 102, DFIU Zn 1999]

Entrada	[por tonelada de lingote de plomo]	Salida	[por tonelada de lingote de plomo]
Baterías usadas, secas	1.100 kg	Lingote de plomo	1.000 kg
Otra chatarra de plomo, residuos	320 kg	Polvo de combustión	32 kg
Fundentes (caliza)	14 kg	Exceso de escoria	50 kg
Coque (de fundición)	109 kg	Escoria de retorno	500 kg
Otras entradas (hierro)	67 kg	Gas de escape	18.200 Nm ³
Carbonato de plomo (del tratamiento de polvo de combustión)	40 kg	Mata de hierro/plomo	140 kg
Escoria (retorno)	500 kg		
Oxígeno	43 Nm ³		
Gas natural	15 Nm ³		
Energía eléctrica	107 kWh		

Tabla 5.10: Datos típicos para una planta de electrólisis de zinc. Tostación - Lixiviación - Purificación - Electrólisis [tm 102, DFIU Zn 1999]

Material	Descripción
Alimentación	Concentrados (50 - 55% Zn)
Productos	Zinc (99,99%) Cadmio Acido sulfúrico
Residuos	Goethita o Jarosita 30 - 40.000 t/a Lodo ácido neutralizado (desecho especial o recirculado)
Productos intermedios	Residuo de Pb/Ag 12.000 t/a Cementados Residuo de Lixiviación Neutra
Producción típica	Zn 100.000t/a Acido sulfúrico 175.000 t/a Cd 300 t/a

Tabla 5.11: Composición típica de la alimentación y de los productos para una planta electrolítica de zinc

Metal	% en Concentrado de Zn	Residuo de Lixiviación Neutra *	Cementado de Cobre*	Residuo de Pb/Ag*	Jarosita**	Goethita**
Zn	53	16 - 27	5.9	5.8	2 - 6	4 - 9
Fe	7.3	15 - 35		9	20 - 32	31 - 43
Pb	1.6	3.6		10 - 25	< 2	< 2
S	32	3 - 11		4	10 - 13	2 - 5
Cu	0.6	0.3 - 2.4	55	0.1	< 0.2	< 0.3
Cd	0.24	0.1 - 0.3	0.3	0.2	< 0.1	< 0.1
Ag	0.016	0.036		0.115	< 0.01	< 0.01
SiO ₂	1.7	4.0		12		

Nota. * La composición puede variar según la concentración de alimentación y el tratamiento.

** Las cantidades dependen del contenido de Fe de la alimentación.

Tabla 5.12: Datos de entrada y salida para un horno de secado Waelz con un proceso de lixiviación de óxido de dos etapas

Entradas	t/a	Salidas	t/a
Residuos de Zn (polvo de horno de arco eléctrico, etc.)	90.000	Óxido Waelz	33.000
Menudo de coque	25.000	Escoria	70.000
Arena de sílice	13.000	Gas del horno de secado (m³/a)	30.000
Carbonato sódico	3.300	Agua tratada (m³/a)	150.000
NaHS (m³/a)	11		
Agua industrial (m³/a)	300.000	Oxido tratado	30.000
Gas natural (Th 000/a)	7.900	Contenido de zinc	19.500
Energía eléctrica MWh/a	5.700		
Carburante Diesel (m³/a)	440		

Tabla 5.13: Datos de entrada y salida para una planta de Waelz (1996/97) [tm 102, DFU Zn 1999]

Entrada	[t/a]	Salida	[t/a]
Residuo de retorta, seco	27.700	Óxido Waelz 17.000	
Portador de zinc, seco (polvo, ...)	33.700	Escoria 48.200	
Menudo de coque	10.800	Gas limpio [Nm³/h]	70.000 – 90.000
Sílice	7.500		
Restos, escombros	2.100		
Aire [Nm³/h]	5.000 – 10.000		
Cal	1.000		
Energía eléctrica [MWh/a]	4.620		
Gas natural [Nm³/a]	92.000		

5.2.1 Energía

Los requisitos energéticos los distintos procesos de plomo y zinc varían en gran medida. Dependen de la calidad del material de alimentación y de los productos, del uso de calor latente o residual y de la producción de subproductos. Las siguientes dos tablas muestran los requisitos medios de energía de los distintos procesos.

Tabla 5.14: Requisitos de energía de los distintos procesos de plomo

Proceso	Electricidad kWh/t Pb	Coque kg/t Pb	Carbón kg/t Pb	Gas Nat Nm³/t Pb	Fuel Oil l/t Pb	O ₂ Nm³/t Pb	Hierro kg/t Pb
Horno de cuba Pb. Primario	180 - 300	150 - 225		50 - 70			120 - 170
Horno de cuba Pb. Secundario	50	100 - 140		35	1		65 - 110
Horno rotatorio Secundario con sistema CX y producción de Na ₂ SO ₄	160		60	65		90	30
QSL	*		100	20		330	
Kivcet	250*	105			25	450	
TBRC	450 - 550	40			30	140	

* Cubierta total o parcialmente por la conversión del calor residual.

Tabla 5.15: Requisitos de energía de los distintos procesos de zinc

Proceso	Energía por:	Electricidad kW/h por t	Coque kg/t	Gas natural Nm³/t
Electrólisis de zinc	t zinc	4.100		
ISF + Destilación NJ	t zinc	1.050	1.100	220
	t metal	750	785	160
Horno de secado Waelz	t OW lixiviado	200	850	20
Volatilización de escoria	t escoria	150	250	

5.2.2 Emisiones a la atmósfera

Las emisiones pueden ser emitidas por el proceso como emisiones controladas chimenea o como emisiones fugitivas, según la edad de la planta y la tecnología utilizada. Las emisiones en chimenea se controlan normalmente de forma continua o periódica y se informa.

Las principales emisiones a la atmósfera de la producción de zinc y plomo son:

- dióxido de azufre (SO₂), otros compuestos de azufre y neblinas ácidas;
- óxidos de nitrógeno (NO_x) y otros compuestos de nitrógeno;
- metales y sus compuestos;
- polvo;
- COVs y dioxinas.

Otros contaminantes se consideran de importancia despreciable para la industria, en parte porque no están presentes en el proceso de producción y en parte porque son neutralizados inmediatamente (ej. cloro) o se producen en concentraciones muy bajas. Las emisiones están en gran medida ligadas al polvo (excepto cadmio, arsénico y mercurio, que pueden estar presentes en la fase vapor) [tm 101, NL Zn 1998].

Las fuentes de emisiones del proceso son:

- tostación (la mayoría de emisiones ocurren en paradas o programadas);
- otros pretratamientos (rotura de baterías);
- transporte y manipulación de material
- fundición y refinado;
- lixiviación y purificación;
- electrólisis;
- moldeo;
- planta de ácido sulfúrico.

Además de las emisiones de los procesos, se producen emisiones fugitivas. Las principales fuentes de emisiones fugitivas son [tm 101, NL Zn 1998]:

- polvo del almacenamiento y manipulación de concentrados (10 t/y);
- fugas de hornos de tostación y fundición;
- polvo de los gases de escape de los recipientes de lixiviación y purificación (1 t/y);
- gases de escape de las torres de refrigeración de las unidades de lixiviación y purificación (0.7 t/y);
- gases de escape de las torres de refrigeración del proceso de electrólisis (08 t/y);
- polvo de los gases de escape de los hornos de moldeo (1.8 t/y);
- otras (0.7 t/y).

Aunque las emisiones fugitivas son difíciles de medir y estimar, existen algunos métodos

Tabla 5.16: Importancia de las posibles emisiones a la atmósfera de la producción de plomo, zinc y cadmio

Componente	Tostación sinterización fundición	Lixiviación y purificación	Electrólisis	Rotura de baterías o pilas	Moldeo, etc.	Planta de ácido sulfúrico
Oxidos de azufre	••*	•	•• (neblina ácida)	•	•	•••
Oxidos de nitrógeno	•*				•	•
Polvo y metales	•••*	•	•	•••	•••	
COVs y dioxinas	•(••)**				•*	

Nota. ••• más significativa• menos significativa.

* Las emisiones directas de las etapas de tostación y fundición se tratan y/o convierten en los pasos de limpieza de gas y planta de ácido sulfúrico; las restantes emisiones de dióxido de azufre y óxidos de nitrógeno de la planta de ácido sulfúrico son todavía relevantes. Las emisiones fugitivas o no capturadas son también relevantes en estas fuentes. La fundición secundaria de pasta de baterías es una fuente de SO₂.

** Las dioxinas y COVs pueden estar presentes si se utilizan materiales secundarios que contienen dioxinas o están contaminados con compuestos orgánicos. Los COVs pueden estar también presentes durante los procesos de extracción de disolventes utilizados para la producción de Ga, Ge, etc.

que se han utilizado con éxito (sección 2.7). La siguiente tabla da algunos datos de emisiones basados en la modernización de un proceso de producción de plomo de un alto horno a un horno ISA Smelt [tm 102, DFIU Zn 1999] e ilustra el potencial de la emisión fugitiva.

Tabla 5.17: Repercusión de las mejoras en la planta sobre las emisiones fugitivas

Emisiones	Planta convencional (1990) [kg/a]			Planta ISA Smelt (1997) [kg/a]			Índice de reducción [%]		
	Controladas	Fugitivas	Total	Controladas	Fugitivas	Total	Controladas	Fugitivas	Total
Plomo	5.236	19.555	24.791	911	540	1.451	83	97	94,1
Cadmio	330	242	572	3,81	0,24	4,05	99	> 99	99,3
Antimonio	151	309	460	25,8	1,77	27,52	83	> 99	94
Arsénico	77,6	141,5	219,1	4,03	1,55	5,58	95	99	97,5
Talio	21,9	16,1	38	1,27	< 0,01	1,27	94	> 99	96,7
Mercurio	16,7	0,4	17,1	0,87	< 0,01	0,87	95	> 97	95
Dióxido de azufre [t/a]	7.085	-	7.085	140,4	-	140,4	98	-	98

Nota – Datos preliminares para la Planta ISA Smelt. Producción de plomo: 1990 - 96.724t; 1997 - 86.941t.

5.2.2.1 Dióxido de azufre y otros componentes de azufre

Las principales fuentes de dióxido de azufre son las emisiones fugitivas de las etapas de oxidación, las emisiones directas de la planta de ácido sulfúrico y la emisión de azufre residual en la carga del horno. Una buena extracción y hermeticidad de los hornos previene las emisiones fugitivas, y los gases recogidos de las etapas de oxidación se pasan a una planta de limpieza de gases y luego a la planta de ácido sulfúrico.

Tras la limpieza, el dióxido de azufre del gas de las etapas de sinterización, tostación o fundición directa se convierte a trióxido de azufre (SO₃). La eficacia se encuentra normalmente entre el 95 y el 99,8% según la planta de ácido sulfúrico utilizada (absorción simple o doble), y la concentración de dióxido de azufre en el gas de entrada y su variación o estabilidad. Pueden emitirse concentraciones de SO₂ en el gas de escape del orden de 200 - 2.300 mg/Nm³. Una

cantidad muy pequeña de SO_3 no se absorbe y se emite junto con el SO_3 . Durante la puesta en marcha y la parada puede haber ocasiones en las que se emitan gases poco concentrados sin conversión. Estos episodios deben ser identificados para cada una de las instalaciones, muchas empresas han realizado importantes mejoras en el control de proceso para prevenir o reducir estas emisiones [tm 101, NL Zn 1998; tm 102, DFIU Zn 1999].

El sinterizado de plomo y algunas materias primas secundarias contienen residuos de azufre y sulfatos. Se ha informado [tm 129, Madelin 1991] de que un 10% del contenido de azufre del concentrado de plomo permanece en el material sinterizado que se alimenta a los hornos. Análogamente, el contenido de azufre de la chatarra de baterías puede ser significativo según el modo en que se realice el pretratamiento y si se incluye o no la pasta. En muchos casos, el azufre se fija en la escoria o en otros subproductos. El grado de fijación depende de los fundentes utilizados y de los otros metales asociados con el proceso. Por ejemplo, puede producirse mata de cobre cuando se tratan juntos concentrados de Pb y Cu. La mata de Pb/Fe se produce en condiciones reductoras cuando se agregan virutas de hierro. En otros casos puede emitirse SO_2 y puede requerir tratamiento ulterior.

Durante la electrólisis, se producen emisiones de aerosoles (ácido sulfúrico diluido y sulfato de zinc) en el aire de la nave. Estas emisiones salen de la sala de células a través del sistema de ventilación (natural) o desde las torres de refrigeración. La emisión es pequeña en comparación con las emisiones de la planta de ácido, pero al ser en forma de aerosol, puede tratarse con eliminadores de neblina o eliminación de polvo [tm 101, NL Zn 1998]. Algunos procesos utilizan cubiertas para las células con perlas de espuma o de plástico para reducir la formación de neblinas [tm 139, Finland Zn 1999]. Una planta ha sido modificada recientemente para mejorar la tostación y para recoger las emisiones fugitivas de la totalidad del proceso. Las emisiones de dióxido de azufre se redujeron desde 3.000 a 1.200 g por tonelada de metal producido. Las emisiones de los otros procesos se muestran a continuación.

Tabla 5.18: Producción de dióxido de azufre de distintos procesos de zinc y plomo

Proceso	Producto	Producción Total de Metal Toneladas al año	Dióxido de Azufre producido g/t de Metal
Tostación y Electrólisis	Zinc	105.000 a 235.000	2.500 a 5.500
ISF ay planta de sinterización	Zinc + Plomo	100.000 Zn 45.000 Pb	5.000 - 9.000
QSL	Plomo	90.000	1.000
ISA	Plomo	90.000	7.500
Baterías – Enteras	Plomo	35.000	7.800
Baterías – Pasta desulfurizada	Plomo	35.000 a 40.000	1.070 a 2.000
Baterías – pasta exclusive	Plomo	35.000	3.200
Baterías + Pasta Extra	Plomo	10.000	210 (sistema FGD)
Horno de cuba para plomo y planta de sinterización	Plomo	110.000 Pb	10.000 – 45.000
Baterías – Proceso MA	Plomo	33.000	6.600

Las neblinas de las trituradoras de baterías pueden también ser responsables de emisiones similares. Las emisiones de las fundiciones que utilizan materiales derivados de baterías pueden contener SO_2 , su concentración depende de si la pasta se funde o se desulfuriza primero, o si se fija con la escoria. Las cifras típicas son 50- 500 mg/Nm³ [tm 102, DFIU Zn 1999].

5.2.2.2 Oxidos de nitrógeno

Las etapas de tostación y fundición son fuentes potenciales de óxidos de nitrógeno (NO_x). Puede formarse NO_x a partir de los componentes de nitrógeno presentes tras las etapas de tostación, pudiendo ser necesario el tratamiento de los gases de tostación por motivos de calidad de producto y motivos medioambientales. Otros hornos que utilizan quemadores de oxcombustible puede también conseguir una reducción en NO_x . El rango para todos los procesos es de 20 a 400mg/Nm³.

5.2.2.3 Polvo y metales

El arrastre de polvo de los procesos de tostación y fundición es una fuente potencial de emisiones de polvo y metales. Los gases se recogen y se tratan en los procesos de limpieza de gases de la planta de ácido sulfúrico. El polvo se elimina y se devuelve al proceso.

Los gases que abandonan los condensadores por chapoteo en el ISF, así como los derivados de las columnas de destilación y de los puntos de sangrado, son también fuentes potenciales. Se requiere un buen sistema de extracción y eliminación en estos puntos para evitar las emisiones fugitivas. El tratamiento y enfriamiento de escorias también origina polvo. El rango de las emisiones de estas fuentes capturadas es de < 1 a 20 mg/Nm³. Las escorias y escorias superficiales producidas durante la recuperación de plomo de las baterías puede contener Sb, y cuando estos residuos se humedecen, pueden producirse emisiones de estibina, que es una gas venenoso.

La eliminación del aire de los recipientes en las etapas de lixiviación y purificación puede emitir polvo y metales. También puede emitirse arsina de las etapas de purificación del zinc. Puede emitirse cadmio de las etapas de destilación y de las plantas de cadmio.

Tabla 5.19: Masa de las emisiones de metales de algunos procesos europeos (emisiones controladas sólo)

Proceso	Producto	Producción (toneladas)	Gramos de zinc por tonelada de metal	Gramos de Pb por tonelada de metal
Tostación	Zinc	130.000 Zn	10	
Tostación	Zinc	215.000 Zn	45	
Tostación	Zinc	235.000 Zn	45	
Tostación	Zinc	105.000Zn	11	
ISF y planta de sinterización	Zinc+Plomo	100.000 Zn 45.000 Pb	30 - 90	5 – 40
QSL	Plomo	90.000 Pb	7,2	10 – 20
ISA Smelt	Plomo	90.000Pb	-	10 – 30
Baterías – Enteras	Plomo	35.000 Pb		< 15
Baterías – Pasta desulfurizada	Plomo	40.000 Pb		10
Baterías – Pasta desulfurizada	Plomo	35.000 Pb		5 - 25
Baterías – Pasta de óxido vendida	Plomo	35.000 Pb		5 - 25
Batería + Pasta Extra	Plomo	10.000 Pb		5 – 25
Baterías – MA	Plomo	33.000	-	20
Horno de cuba para plomo y planta de sinterización	Plomo	110.000 Pb	< 20	60 - 130
Baterías – Proceso MA	Zinc	21.000 Zn	70	2

Las emisiones de aerosoles tienen lugar en la sala de células y en las trituradoras de baterías, que puede contener metales. El rango de las emisiones de neblinas y polvo de estas fuentes es de 0,1 a 4 mg/Nm³.

Los procesos de fusión, aleación, moldeo y polvo de zinc son posibles fuentes de emisiones de polvo y metales. El rango de emisiones de polvo se indica que está entre 200 y 900mg/Nm³ en el gas bruto [tm 101, NL Zn 1998; tm 102, DFIU Zn 1999]. Tras utilizar sistemas de recogida y eliminación de vapores, los valores en el gas limpio están por debajo de 10 mg de polvo/Nm³ [tm 102, DFIU Zn 1999].

Los metales están asociados con los polvos emitidos aproximadamente un 50% es zinc. Cadmio y plomo no están presentes cuando se funde, alea y moldea zinc puro.

5.2.2.4 VOCs y dioxinas

La formación de dioxinas en la zona de combustión y en la parte de enfriamiento del sistema de tratamiento del gas de escape (síntesis de novo) puede ser posible en algunos procesos, particularmente si se incluyen componentes plásticos en los materiales secundarios que se alimentan a un proceso. Se ha observado la presencia de dioxinas en algunos polvos de hornos de secado Waelz que tratan polvo de horno de arco eléctrico.

5.2.3 Emisiones al agua

Los metales y sus compuestos y materias en suspensión son los principales contaminantes emitidos al agua. Los metales involucrados son Zn, Cd, Pb, Hg, Se, Cu, Ni, As, Co y Cr [tm 26, PARCOM 1996; 28, WRC 1993 tm 101, NL Zn 1998; tm 102, DFIU Zn 1999].

Otras sustancias significativas son fluoruros, cloruros y sulfatos.

- metales;
- materias en suspensión;
- cloruros, fluoruros, sulfatos.

Son posibles corrientes de aguas residuales:

- Agua residual de los lavadores húmedos;
- Agua residual de los precipitadores electrostáticos húmedos
- Agua residual del paso de eliminación de mercurio;
- Agua residual de las etapas de trituración y clasificación de baterías;
- Agua residual de la granulación de escoria;
- Agua residual de los diversos procesos hidrometalúrgicos;
- Efluente del líquido de lavado de ánodos y cátodos;
- Agua de sellado de las bombas;
- Operaciones generales, como limpieza de equipos, suelo, etc;
- Desagüe de los circuitos de agua de refrigeración
- Circulación de agua de lluvia de superficie (en particular zonas de almacenaje) y tejados;

El agua residual de la limpieza de gases de las etapas de fundición y de tostación de lecho fluidizado son las fuentes más importantes. Otras fuentes son el efluente de proceso de la electrólisis, la rotura y limpieza de baterías y fuentes varias.

5.2.3.1 Aguas residuales de la planta de eliminación

Por lo general, los sistemas húmedos de limpieza de gases trabajan con reciclado de líquidos. Un sangrado controlado mantiene los sólidos en suspensión y las sales disueltas dentro

de ciertos límites definidos. El sangrado se trata separadamente o en una planta de tratamiento de aguas integrada para eliminar los sólidos y las especies disueltas antes de la descarga. El destino del material separado depende del origen del agua residual.

Los lavadores húmedos tras el proceso de tostación se utilizan con una solución ácida saturada de SO_2 . El lavador elimina fluoruros, cloruros, la mayor parte de mercurio y selenio y algunas partículas que pasan el tratamiento mecánico del gas. Para evitar la acumulación de contaminantes, debe sangrarse algo de líquido continuamente desde el lavador. El SO_2 disuelto se elimina durante el tratamiento antes de la evacuación.

Los filtros electrostáticos húmedos producen asimismo un líquido de lavador ácido, que se recicla tras su filtración. Debe sangrarse algo de líquido de este circuito para evitar la acumulación de contaminantes. Esta solución de sangrado se trata y analiza antes de su evacuación [tm 101, Personal Discussions 1998].

El paso de eliminación de mercurio comporta un tanque de contacto gas-líquido en el que el líquido contiene un reactivo que se combina con el mercurio y lo elimina. Con frecuencia se emplea cloruro de mercurio (HgCl_2), que reacciona con el mercurio metálico del gas para formar una precipitado sólido de Hg_2Cl_2 (denominado “calomelanos”). El líquido relativamente limpio se evacúa como agua residual para su tratamiento ulterior. El Hg_2Cl_2 sólido se vende para recuperación de mercurio o se trata para producir de nuevo cloruro de mercurio. La siguiente tabla da una indicación de la composición de los líquidos de limpieza de gases antes de su tratamiento.

Tabla 5.20: Efluentes típicos de la limpieza de gases

Componente	Concentración (disueltos)	Composición de los Sólidos en Suspensión
Sólidos		250 – 1500 mg/l
Sulfato	13 – 25 g/l	
Cloruro	1,3 - 1,8 g/l	
Fluoruro	0,3 - 0,5 g/l	
Mercurio	0.1 - 9 mg/l	5 – 30% de los sólidos en suspensión
Selenio	0.1 - 50 mg/l	10 – 60% de los sólidos en suspensión
Arsénico	5 – 95 mg/l	< 0,05% de los sólidos en suspensión
Zinc	0,1 - 2,5g/l	2 – 6% de los sólidos en suspensión
Cadmio	1 – 95 mg/l	
Plomo	1 – 13 mg/l	5 – 50% de los sólidos en suspensión

5.2.3.2 Recuperación de baterías

Las etapas de trituración y lavado de las baterías producen un efluente que es ácido y contiene otros metales en suspensión y en solución. Este efluente se neutraliza, y el agua se recicla en el proceso. Si es posible, el ácido se utiliza en otras partes. Una parte se sangra del sistema normalmente para controlar las sales disueltas.

Estos procesos producen asimismo agua superficial contaminada, y en consecuencia este agua también se trata y reutiliza. Es práctica común evacuar un sangrado de este circuito cerrado de agua tras su ulterior tratamiento y análisis. La contaminación de carreteras y superficies se minimiza mediante una limpieza húmeda frecuente de las carreteras, áreas duras y camiones, y mediante una buena práctica en la limpieza de los derrames.

La calidad y la cantidad de agua residual depende del proceso empleado, de la composición

de las materias primas usadas en el proceso y de las prácticas aplicadas por los operarios. La reutilización del agua de proceso y del agua de lluvia es común.

5.2.3.3 Efluente de sangrado de electrolito

El electrolito puede sangrarse desde las células para controlar la acumulación de impurezas, como magnesio, que pueden tener un impacto negativo en el funcionamiento de las células electrolíticas. Para la producción de zinc, los caudales de las células electrolíticas pertenecen al mismo circuito (cerrado) de agua que las etapas de lixiviación y purificación. El ácido sulfúrico formado durante la electrólisis se alimenta al proceso de lixiviación, y el líquido restante se purifica y alimenta a la electrólisis [tm 101, NL Zn 1998; tm 102, DFIU Zn 1999].

El sangrado de efluente del circuito de lixiviación-purificación electrolítica es fuertemente ácido y contiene elevadas concentraciones de zinc y sólidos en suspensión. El volumen de sangrado depende fuertemente de la composición de los concentrados de zinc que se utilizan en la tostación. Los componentes que tienen a acumularse en el circuito, especialmente magnesio, determinarán el caudal del sangrado y el tratamiento requerido.

5.2.3.4 Fuentes diversas

Los electrodos usados durante la electrólisis deben enjuagarse periódicamente para eliminar el material depositado en la superficie. Se forma dióxido de manganeso en la superficie de los ánodos por la reacción del oxígeno con el manganeso disuelto. Tras el enjuague de los ánodos, el manganeso se separa el agua de enjuague para reutilización externa.

Tabla 5.21: Análisis típicos de aguas residuales

Proceso	Efluente [m³/a]	Caudal [m³/h]	Componentes principales [mg/l]					COD
			Pb	Cd	As	Zn	Ni	
Electrólisis		40 - 200	0,01 - 0,5	0,001 - 0,3		0,01 - 6,0		
ISP		380 - 420	0,05 - 0,5	0,005 - 0,035	0,005 - 0,1	0,05 - 1,0		
Horno de Waelz con Planta de Lixiviación de Oxido	150.000	25	< 0,2	< 0,15	< 0,5	< 3,0	< 2,0	
Horno de Waelz	60.000	9 - 10	0,3 - 0,5	0,05 - 0,2		0,8 - 1,0		
CX + Horno Rotatorio	190.000	12,7	0,12 - 1,4	0,06 - 0,09	0,05 - 0,5	0,14 - 1,6	0,1 - 0,7	13 - 225
MA + Horno Rotatorio	124.000		0,02	0,07	< 0,0005	0,27	0,09	
Baterías Enteras	150.000	40	0,4	0,01	< 0,001	0,01	< 0,05	96
Horno de Cuba	17.000		< 0,2	< 0,1		< 0,3		
QSL	90.000	10	0,1	< 0,05	< 0,05	0,3	< 0,05	20
CX + Horno Rotatorio + Refinería de Pb	46.800		0,3	0,03	0,037			83
Ausmelt	110.000	13	0,01 - 0,09	0,001 - 0,01	0,001 - 0,1	0,01 - 0,2		50 - 200

Los cátodos se limpian tras la eliminación de las láminas de zinc o plomo. Los efluentes de líquido de lavado de ánodos y cátodos son ácidos y contienen cobre, zinc, plomo y sólidos en suspensión [tm 101, NL Zn 1998; tm 102, DFIU Zn 1999].

Tabla 5.22: Tabla Resumen de Posibles Fuentes de Aguas Residuales y Opciones

Unidad de proceso	Operación/fuente	Uso/Opciones de tratamiento
General	Agua de carreteras, patios, tejados. Limpieza húmeda de carreteras Limpieza de camiones, ...	Planta de tratamiento de aguas residuales/ reutilización Planta de tratamiento de aguas residuales Recirculación, planta de tratamiento de aguas residuales
Separación de baterías	Derrames	Uso en desulfurización/Planta de tratamiento de aguas residuales
Desulfurización de pasta	Derrames	Uso en desulfurización/Planta de tratamiento de aguas residuales
Operación de fundición y fusión	Agua de refrigeración del horno, maquinaria y equipo	Recirculación
Granulación de escoria	Efluente de PE húmedo Agua de granulación	Recirculación, Planta de tratamiento de aguas residuales Recirculación
Sistema de limpieza de gas	Condensado de enfriamiento de gases, PE húmedo Condensado de eliminación de mercurio Fuga	Eliminación de polvos en suspensión y reutilización como alimentación, planta de tratamiento de aguas residuales. Tras eliminación de mercurio, a planta de tratamiento de aguas residuales Recirculación
Planta de ácido sulfúrico	Equipo de agua de refrigeración Fuga	Recirculación Planta de tratamiento de aguas residuales
Planta de cadmio	Solución tras eliminación de cadmio Fuga	Planta de tratamiento de aguas residuales A eliminación de cadmio o planta de tratamiento de aguas residuales
Almacenamiento del material de alimentación	Agua superficial (lluvia/mojado)	Planta de tratamiento de aguas residuales
Planta de sinterización	Lavador (enfriamiento de sinterizados finos)	Planta de tratamiento de aguas residuales
Limpieza de gases de tostación	Limpieza húmeda de gases	Planta de tratamiento de aguas residuales
Lixiviación de cadmio	Lixiviación de cadmio	Planta de tratamiento de aguas residuales
Horno ISF	Limpieza de gases Cámara de calentamiento de coque para limpieza de gas	Planta de tratamiento de aguas residuales; recirculación Recirculación
Granulación de escoria	Agua residual de granulación	Recirculación, planta de tratamiento de aguas residuales
Tostación/Limpieza de gases de tostación	Limpieza húmeda de gases de tostación	Planta de tratamiento de aguas residuales
Lixiviación	Operaciones generales, incluida la limpieza húmeda de gases	Retorno a lixiviación
Purificación	Operaciones generales	Retorno a lixiviación
Electrólisis	Limpieza de células, ánodos y cátodos	Retorno a lixiviación
Todas las unidades de proceso	Mantenimiento	Planta de tratamiento de aguas residuales
Planta de tratamiento de agua residual	Tratamiento de efluentes	Reutilización para ciertas aplicaciones/ evacuación

El agua de refrigeración de la granulación de escoria se recircula normalmente en un sistema de circuito cerrado.

5.2.4 Residuos de proceso y desechos

La producción de metales está relacionada con la generación de varios subproductos, residuos y desechos, que también se incluyen en el Catálogo Europeo de Desechos (Decisión del Consejo 94/3/EEC). A continuación se detallan los residuos específicos de procesos más importantes.

Los residuos sólidos derivados de las distintas etapas de proceso y eliminación tienen tres posibles destinos:

- Reciclaje en el proceso o en etapas anteriores;
- Tratamiento posterior para recuperar otros metales;
- Desecho final, si es necesario tras su tratamiento para asegurar un desecho seguro.

Las siguientes producciones de desechos sólidos son significativas:

La producción electrolítica de zinc es una de las principales fuentes de residuos sólidos en la industria de metales no férreos. En el proceso de lixiviación se generan cantidades relativamente grandes de sólidos con base de hierro. La jarosita y la goethita están clasificadas como desecho peligroso debido al contenido de elementos lixiviables como Cd, Pb y As. Los procesos de lixiviación y purificación y la electrólisis del zinc y las etapas de refinado del plomo generan asimismo otros sólidos ricos en metales. Normalmente son ricos en un metal específico y se reciclan al proceso de producción apropiado.

Los hornos ISF o de fundición directa también son una fuente significativa de escorias sólidas. Estas escorias han sido sometidas a altas temperaturas y generalmente contienen bajos niveles de metales lixiviables, en consecuencia puede usarse en construcción.

También se generan residuos sólidos como producto del tratamiento de efluentes líquidos. El principal residuo es el residuo de yeso (CaSO_4) y los hidróxidos metálicos que se producen en la planta de neutralización de aguas residuales. Estos residuos se consideran que son un efecto sobre otros medios de estas técnicas de tratamiento, pero muchos de ellos se reciclan a procesos pirometalúrgicos para recuperar los metales.

Los polvos o lodos del tratamiento de gases se utilizan como materias primas para la producción de otros metales como Ge, Ga, In y As, etc., o pueden devolverse a la fundición o al circuito de lixiviación para la recuperación de plomo y zinc.

Los residuos de Hg/Se se generan en el pretratamiento de caudales son mercurio y selenio de la etapa de limpieza de gases. Este residuo sólido supone aproximadamente 40 - 120 t/a en una planta típica. Es posible recuperar Hg y Se de estos residuos según el mercado existente para estos metales.

5.2.4.1 Residuos de lixiviación

La producción de sólidos con base de hierro (goethita, jarosita o hematita) representa el mayor volumen de desechos según el proceso empleado. Su composición se muestra en la tabla siguiente [tm 101, NL Zn 1998].

Tabla 5.23: Ejemplo de composiciones de distintos tipos de residuos [tm 101, NL Zn 1998; tm 120, TU Aachen 1999]

Proceso	%Fe	%Zn	%Pb	%Cu	%Cd
Hematita (con lixiviación directa integral)	65 - 67	< 0,2	< 0,01	< 0,02	< 0,01
Hematita (sin lixiviación directa)	59	1	0,01	0,02	0,02
Goethita	40 - 42	5 - 9	< 2	< 0,3	< 0,1
Para-goethita	40	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Jarosita convencional	20 - 30	2 - 6	0,2 - 6	< 0,2	0,05 - 0,2
Jarosita baja en contaminantes	32	0,3	0,1	0,2	0,001
Jarosita Dor	26	1	4	0,08	0,05

n.d. = no disponible

Normalmente, estos residuos representan lo siguiente:

- Jarosita – 0,35 a 0,80 toneladas por tonelada de zinc producido.
- Goethita – 0,3 a 0,35 toneladas por tonelada de zinc producido.
- Hematite – 0.2 toneladas por tonelada de zinc producido.

Los procesos de hematita no han resultado competitivos en el aspecto económico, ya que el proceso es considerablemente más complejo y caro de explotar. Además, la hematita no ha resultado ser aceptable como materia prima en otras industrias.

Quedan todavía algunos metales lixiviables en el lodo tras la filtración y el lavado. El residuo puede ser tratado para convertirlo en una forma menos lixiviable mediante neutralización y tratamiento con sulfuro. El desecho de estos residuos puede tener un coste considerable, ya que para contener el material se utilizan estanques revestidos especialmente contruidos o áreas aisladas. Se tiene particular cuidado con las fugas, por lo que estos estanques plantean la necesidad imperiosa de controlar las aguas superficiales [tm 101, NL Zn 1998; tm 102, DFIU Zn 1999]. Existe un considerable efecto sobre otros medios en comparación con los procesos capaces de producir un residuo inerte.

Como se ha indicado anteriormente en 5.1.5.2, los residuos de lixiviación pueden tratarse en un horno ISF o de Waelz.

El tratamiento pirometalúrgico de estos residuos se practica también en Corea, produciendo una escoria no lixiviable y óxidos metálicos recuperables [tm 41 & 43, Ausmelt 1997], aunque se han señalado problemas con acumulación de contaminantes [Zn Expert response to 1st Draft, 1998]. En Técnicas Emergentes se cubren otros desarrollos.

5.2.4.2 Escorias y residuos pirometalúrgicos

Las escorias de los procesos de Alto Horno, ISF, Fundición Directa y Horno Waelz contienen normalmente concentraciones muy bajas de metales lixiviables. Por consiguiente, generalmente son adecuados para su uso en construcción [tm 102, DFIU Zn 1999]. La producción de escoria está entre el 10 y el 70% en peso del metal producido, según las materias primas empleadas.

Las escorias de las plantas de proceso de baterías representan de un 13 a un 25% del peso de plomo producido. Puede ser adecuadas para la construcción según el potencial de lixiviación

de los metales que contienen. El potencial de lixiviación está influenciado por los fundentes empleados y las condiciones operativas [tm 102, DFIU Zn 1999]. El uso de fundentes a base de sodio (Na_2CO_3) para fijar el azufre produce un aumento en la cantidad de metales lixiviables. Estas escorias y escorias superficiales de los procesos de recuperación de baterías pueden contener Sb, que normalmente se recupera, pero su almacenamiento en condiciones húmedas puede causar la emisión de estibina.

En los Estados miembros se utilizan una serie de ensayos estándar de potencial de lixiviación, que son específicos del país en cuestión.

Tabla 5.24: Valores de eluado de escoria granulada de horno ISF [tm 102, DFIU Zn 1999]

Componente	Eluado (según DEVS4) [mg/l]
Zn	0,02 - 0,1
Pb	0,005 - 0,1
As	0,001 - 0,02
Fe	0,05 - 0,2
Cu	< 0,001 - 0,05
pH	7 - 11

Tabla 5.25: Valores de eluado para escoria ácida de horno Waelz [tm 102, DFIU Zn 1999]

Componente	Eluado (según DEVS4) Escoria de horno Waelz (mg/l)
Zn	0,05
Pb	0,02
As	0,008
C _{rtot}	0,002
Ni	0,005
Fe	0,5
Cu	0,05
F	1
Cl	5
pH	9,9

Tabla 5.26: Valores de eluado para escoria del proceso QSL [tm 102, DFIU Zn 1999]

Componente	Eluado (según DEVS4) (mg/l)
As	0,05
Cd	0,001
Cu	0,005
Pb	0,02 – 0,2
FeO	< 0,05

Tabla 5.27: Material sólido del refinado de lingote de plomo

Paso de refinado	Sólido de salida	Uso/Opciones de tratamiento
Escoriado/Descobreado	Escoria de cobre	Proceso ulterior para recuperar cobre y plomo
Ablandamiento (proceso Harris, ablandamiento con oxígeno)	Escorias de Harris Escoria de antimonio	Tratamiento hidrometalúrgico para recuperación de metales Tratamiento pirometalúrgico para recuperación de metales
Desplatado	Costra de zinc-plata	Recuperación de metales nobles
Descincado	Zinc metal	Reutilización para desplatado
Desbismutado	Costra de bismuto	Recuperación de bismuto
Eliminación de metales alcalinos y alcalinotérreos	Escoria superficial de óxido de Mg-Ca	Reciclaje interno como fundente
Acabado	Escoria superficial cáustica	Reciclaje interno

Las escorias superficiales y sólidos eliminados durante las etapas de fusión y refinado de zinc y plomo contienen metales adecuados para recuperación.

5.2.43 Otros materiales

Las plantas de proceso de baterías producen asimismo polipropileno de las cajas de baterías trituradas. El contenido total de plástico supone del 11 al 20% del peso de plomo producido [tm 102, DFIU Zn 1999]. Hay una serie de plantas de fabricación de plástico diseñadas específicamente para este material, y producen polipropileno granular para la industria de automoción. El lavado eficaz de la fracción de polipropileno y la separación de otros componentes plásticos como ebonita o PVC es esencial para producir productos conformes a especificación.

Las siguientes tablas muestran las opciones de uso o tratamiento de los residuos producidos por diversos procesos.

Tabla 5.28: Residuos de los procesos de zinc [tm 120, TU Aachen 1999]

Paso de producción	Producto o residuo	Cantidad kg/t Zn	Opciones de uso o tratamiento
<i>Lixiviación/Electrólisis</i>			
Tostación/Planta de ácido sulfúrico	Acido sulfúrico Vapor Producto de Hg Lodo ácido	1750 2000 0,3 - 0,8 < 0,5	Venta Conversión de energía Venta Desecho controlado o retorno a tostación
Planta de lixiviación	Residuo lixiviado neutro Goethita o Jarosita Concentrado de Pb/Ag Residuo final si se elimina en concentrado de Pb/Ag	500 - 600 300 - 650 40 - 120 150 2 - 4	A horno ISF, Waelz o lixiviación ácida en caliente Desecho controlado Recuperación de Ag Desecho controlado
Purificación	Cadmio Cementado de Cu	hasta 10 10*	Venta Venta
Tratamiento de aguas residuales	Precipitado. Lodo		Desecho o a fundición de Pb-/Zn
<i>ISF</i>		0.25	
Planta de sinterización/ Planta de ácido sulfúrico	Lodo ácido Producto de Hg Polvo de combustión Acido sulfúrico	0.15 200 1300 18	Desecho controlado Según composición, venta o desecho controlado A planta de Cd Venta
Planta de cadmio	Carbonato de cadmio Sulfuro de talio Residuo lixiviado	0.25 180 600 - 900	Venta Desecho controlado A planta de sinterización
Horno de Fundición Imperial (ISF)	Escoria de ISF	30	Venta o desecho controlado**
Tratamiento de aguas residuales	Lodo precipitado		Reciclaje a planta de sinterización
<i>Destilación New Jersey</i>		15***	
Licuación	Plomo Zinc duro	25 - 50*** < 1 - 5*	A refinado de Pb o ISF Retorno a ISF
Eliminación de As	Escoria superficial	10	Retorno a ISF
Tratamiento de gas residual	Polvo de combustión		Retorno a planta de sinterización

Nota. *valor estimado ** según calidad y legislación. *** la cantidad puede variar con el material de alimentación.

Tabla 5.29: Residuos de los procesos de plomo [tm 120, TU Aachen 1999]

Paso de producción	Producto o residuo	Cantidad kg/t Zn	Opciones de uso o tratamiento
<i>Planta de volatilización de escoria</i>			
Volatilización de escoria	Escoria	700	Material de construcción resistente al agua A fundición de Cu Conversión de energía
	Mata Vapor	2,5 - 25 2.500	
<i>Proceso de baterías – horno rotatorio corto</i>			
Tratamiento físico de baterías	Na ₂ SO ₄ (CX) Pasta de batería (MA) Polipropileno Residuos de plástico	140 500 70 - 80 100 - 130	Venta A fundición primaria Venta Desecho o incineración
Fundición	Escoria Polvo de combustión	150 - 200 25 - 60	Desecho Tras tratamiento, retorno a fundición de Pb
Refinado	Escoria superficial	60 - 90	A fundición primaria
Agua residual	Lodo de precipitado		Retorno a fundición
<i>Proceso de baterías – Alto Horno</i>			
Preparación del material de entrada	Acido consumido	100	Uso externo o neutralización
Horno de cuba	Mata de Fe/Pb Escoria Polvo de combustión	< 150 50 500 < 50	Venta a fundición primaria de PbCu Construcción de carreteras Escoria de retorno Reciclaje Externo/interno
Refinado	Escoria superficial	80	Venta para recuperación de metales
<i>Horno de cuba para plomo primario</i>			
Máquina de sinterización	Polvo de combustión	hasta 100	Tras lixiviación de Cd, retorno a sinterización
Planta de H ₂ SO ₄	Sinterizado de retorno H ₂ SO ₄ Calomelanos Lodo ácido	hasta 3.000 600	Retorno a sinterización Venta Venta o desecho controlado
Planta de Cd	Precipitado de CdZn		Venta
Horno de cuba	Escoria Polvo de combustión	retorno 500 + 600 hasta 80	Retorno a sinterización
Tratamiento de aguas residuales	Lodo	3	Retorno parcial a sinterización

Tabla 5.30: Residuos de los procesos de fundición directa de plomo [tm 120, TU Aachen 1999]

Paso de producción	Producto o residuo	Cantidad kg/t Zn	Opciones de uso o tratamiento
<i>Proceso Kivcet</i>			
Fundición	Escoria	700	Desecho controlado
	Polvo de combustión I	110	Retorno a fundición
	Polvo de combustión II	100	A lixiviación de zinc
	Vapor	1.300	Conversión de energía
Planta de H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄	1.100	Venta
	Calomelanos	< 0,10	Venta
	Lodo ácido	0.5	Desecho controlado
Tratamiento de aguas	Lodo		
<i>Proceso Kaldo</i>			
TBRC (Kaldo)	Escoria	350	A volatilización
	Polvo de combustión	160	Retorno a fundición
	Vapor	700	Conversión de energía
H ₂ SO ₄ plant	H ₂ SO ₄	500	Venta
	Calomelanos		
	Lodo ácido		
Tratamiento de aguas	Lodo		
<i>Proceso QSL</i>			
Fundición	Escoria	440	Construcción de carreteras
	Polvo de combustión	60	Retorno a fundición tras lixiviación de Cd
	Vapor	1.300	Conversión de energía
Planta de H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄	720	Venta
	Calomelanos	0,02 - 0,05	Venta
	Lodo ácido	0,5	Retorno a fundición
Planta de Cd	Precipitado de Cd/Zn	1,1	Venta
Tratamiento de agua	Lodo		Retorno a fundición
<i>Horno ISA Smelt/Ausmelt</i>			
Fundición	Escoria primaria	600	Retorno a fundición*
	Escoria final	275	
	Polvo de combustión	250	Retorno a fundición o a planta de lixiviación
	Escorias superficiales	125	Retorno a fundición*
	Polvo de ZnO	50	A fundición de zinc
	Vapor		Conversión de energía
Planta de H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄	350	Venta
	Lodo ácido	< 1	Retorno a fundición
	Precipitado de Hg	0,2	Producción de calomelanos
Lixiviación de polvo	Precipitado de Cd/Zn	1,1	A fundición de zinc
	Residuo de plomo	40	Retorno a fundición
Tratamiento de aguas	Lodo	< 5	Retorno a fundición

Nota. * Campañas especiales para reducción de escoria.

5.3 Técnicas a Considerar en la Determinación de las MTD

Esta sección presenta una serie de técnicas para la prevención o reducción de las emisiones y residuos, así como técnicas para la reducción del consumo global de energía. Todas ellas están disponibles comercialmente. Se facilitan ejemplos para demostrar las técnicas, que ilustran un alto nivel de comportamiento medioambiental. Las técnicas que se dan en los ejemplos dependen de la información facilitada por la industria, los Estados Miembros Europeos y la Oficina Europea de PCIC. Las técnicas generales descritas en el Capítulo 2 sobre “procesos comunes” son aplicables en gran medida a los procesos en este sector e influyen en el modo en que se controlan y utilizan los procesos principales y asociados.

El control de los parámetros operativos de los hornos y la prevención de las emisiones fugitivas de los hornos y de los procesos de sangrado y vertido es también importante. Las técnicas aplicadas por otros sectores son también aplicables, particularmente las relativas al uso de sistemas de recuperación de azufre.

Las técnicas apropiadas en cada centro concreto están fuertemente influenciadas por las materias primas a procesar, y en particular el tipo y la variabilidad del concentrado o de las materias primas secundarias pueden ser cruciales para la elección del proceso. A nivel mundial, algunas operaciones tienen una sola fuente especializada de materia prima, pero la mayoría de plantas de Europa compran concentrado en el mercado abierto y necesitan mantener flexibilidad para poder procesar una gama de materias primas. Análogamente, el estándar de los sistemas de recogida y mantenimiento utilizados en todo el mundo en la industria reflejan las normativas de calidad medioambiental locales, regionales o de largo alcance, y la comparación directa del comportamiento medioambiental de las combinaciones de procesos es por consiguiente difícil. No obstante, es posible juzgar cómo puede comportarse un proceso particular con un equipo de eliminación moderno y apropiado

Los procesos descritos anteriormente se aplican a una amplia gama de materias primas de distinta cantidad y composición, y son asimismo representativas de las utilizadas en todo el mundo. Las técnicas han sido desarrolladas por las empresas de este sector para tener en cuenta esta variación. La elección de la técnica pirometalúrgica o hidrometalúrgica esta en función de las materias primas utilizadas, su cantidad, las impurezas presentes, el producto y el coste de la operación de reciclaje y purificación [tm 120 TU Aachen 1999]. Estos factores son por lo tanto específicos del centro. Los procesos básicos de recuperación anteriormente descritos constituyen por lo tanto técnicas a considerar para los procesos de recuperación, si se utilizan con etapas de eliminación apropiadas. Las técnicas a considerar para las etapas de recogida y eliminación y otros aspectos de la operación y el control de proceso se cubren en las secciones 2.6, 2.7 y 2.8.

5.3.1 *Procesos de almacenamiento, manipulación y pretratamiento de materiales*

Las materias primas son concentrados, materias primas secundarias, fundentes y combustible, otras materias importantes son los productos, el ácido sulfúrico, las escoria, lodos y residuos de proceso. Aspectos importantes son la prevención de fugas de polvo y material húmedo, la recogida y tratamiento de polvo y líquidos y el control de las condiciones de entrada y de los parámetros operativos de los procesos de manipulación y alimentación. Los aspectos específicos de este grupo son:

La naturaleza potencialmente polvorienta de los concentrados y fundentes significa en estos casos que puede ser necesario utilizar sistemas cerrados de almacenamiento, manipulación y tratamiento. El polvo generado por algunas operaciones de trituración significa que la recogida y eliminación pueden ser aplicables a este proceso. Análogamente, el agua de granulación puede requerir sedimentación u otro tratamiento antes de su evacuación.

Los concentrados se mezclan con fundentes para producir una alimentación bastante

uniforme, por lo que la práctica general es el muestreo y análisis para caracterizar los concentrados y almacenar los distintos concentrados individualmente de modo que pueda prepararse la mezcla óptima para fundición.

Las mezclas de alimentación pueden prepararse desde sistemas de dosificación utilizando transportadores con pesaje o sistemas de control de pérdida de peso. La mezcla y homogeneización final puede producirse en mezcladoras, peletizadoras o en los sistemas de transporte y medición. Para el material polvoriento se emplean transportadores cerrados o sistemas de transferencia neumática. Pueden usarse secadores rotatorios de gas caliente o secadores de serpentín de vapor si el proceso requiere un material de alimentación seco. Los secadores de serpentín de vapor utilizan calor residual de otras partes del proceso, siempre que el balance de calor lo permita. La etapa de secado y la eliminación de polvo asociada dependen por consiguiente de condiciones específicas del centro como la fiabilidad del suministro de vapor. Los filtros de tejido o cerámicos consiguen mejores eficacias de eliminación de polvo que los PEs cuando se utilizan en esta etapa del proceso.

El ácido producido durante el proceso puede almacenarse en tanques de doble pared o tanques situados en recintos químicamente resistentes. El tratamiento de los lodos ácidos de la planta de ácido sulfúrico y de los ácidos diluidos de los sistemas de lavado depende de las normativas locales de proceso o desecho, a menos que exista una aplicación local para el material.

Los lodos u otros residuos metálicos destinados para recuperación externa pueden almacenarse en bidones u otra forma adecuada según el material. Los lodos producidos durante el proceso que estén destinados para desecho in situ deben lavarse para eliminar el zinc y otros metales, y deshidratarse todo lo posible. Las instalaciones de desecho deben ser totalmente contenidas y a prueba de fugas, y están sujetas a controles y reglamentos locales. El agua de las áreas de contención de lodos puede ser devuelta al proceso.

Existe gran diversidad de materias primas secundarias que se utilizan, que van desde polvos finos a elementos grandes. El contenido de metal varía para cada tipo de material, así como el contenido de otros metales y contaminantes. Las baterías son una fuente común de plomo y pueden contener ácido, por lo que el almacenamiento y la manipulación deben tener en consideración el contenido de ácido y las neblinas ácidas que puedan formarse. Las pilas de níquel y cadmio son normalmente secas, pero puede haber otras baterías presentes, por lo que es posible que haya fugas de electrolito, lo que debe tenerse en cuenta en el método de almacenamiento y separación empleado. Las técnicas utilizadas para almacenamiento, manipulación y pretratamiento variarán por lo tanto según el tamaño del material y el grado de contaminación presente. Estos factores varían de un centro a otro, y las técnicas discutidas en la sección 2.4 deben aplicarse en base a los distintos centros y materiales específicos. Los siguientes aspectos son aplicables a este grupo de metales.

- El almacenamiento de materias primas depende de la naturaleza del material, como se ha descrito. Se utiliza el almacenamiento de polvos finos en recintos cerrados o en envases herméticos. Las materias primas secundarias que contienen componentes solubles en agua se almacenan a cubierto. Puede realizarse el almacenaje de material no polvoriento e insoluble (excepto baterías) en montones abiertos y de los elementos grandes individualmente en lugares abiertos.
- Con frecuencia se aplican etapas de pretratamiento para producir sinterizado o eliminar cajas o recubrimientos, así como para separar otros metales. Se utilizan técnicas de molienda y trituración con una buena extracción y eliminación de polvo. El polvo fino que se produce puede tratarse para recuperar otros metales, utilizándose técnicas de separación neumática u otras técnicas de separación por densidades.
- Los polvos finos pueden almacenarse y manipularse en un modo que evite la emisión de polvo. Muchas veces se mezclan y aglomeran, para suministrar una alimentación consistente al horno.
- La sinterización se utiliza para preparar los concentrados para algunos de los procesos de fusión. Pueden utilizarse máquinas de sinterización de tiro ascendente o descendente, y

Tabla 5.31: Técnicas de almacenamiento, manipulación y pretratamiento para plomo, zinc y cadmio

Material	Almacenamiento	Manipulación	Pretratamiento	Comentarios
<i>Materias Primas Primarias</i>				
Carbón o coque.	Almacenes cubiertos, silos.	Transportadores cubiertos si no forma polvo. Neumática.		
Fuel oil y otros aceites.	Tanques o bidones en recintos aislados.	Conducciones seguras o sistema manual.		
Fundentes.	Cerrado (Silo)	Transportadores cerrados con recogida de polvo. Neumática.	Mezcla con concentrados u otros materiales.	
Concentrados.	Cerrado	Cerrada con recogida de polvo. Transporte cerrado o neumático.	Mezcla con transportadores. Secado o sinterización.	
<i>Materias primas secundarias</i>				
Polvo fino	Cerrado o en bidones.	Transporte cerrado o neumático.		Polvo de Horno de Arco Eléctrico
Polvo grueso (materia prima o escoria granulada)	Almacenes cubiertos.	Cargadora mecánica.		Recogida de aceite si es necesario.
Terrones (materia prima o escoria).	Abierto.	Cargadora mecánica.		Recogida de aceite si es necesario.
Elementos Enteros	Almacenes abiertos o cubiertos.	Cargadora mecánica.		Recogida de aceite si es necesario.
Baterías y pilas - Ácidas de plomo - Ni/Cd	Almacenaje cubierto Bidones o recipientes cerrados	Cargadora mecánica y transportador Cargadora mecánica y transportador	Trituración o alimentación entera. Eliminación del plástico y pirólisis	Recogida de ácido. Reutilización si es posible Separación de Fe y Ni
<i>Productos y Residuos.</i>				
Ácidos: Ácido Residual Ácido Producto	Tanques resistentes al ácido. Tanques resistentes al ácido.		Uso en proceso o neutralización. Venta	
Productos - Cátodos, lingotes y galápagos - Polvo	Zona de cemento cubierta. Bidones o bolsas.	Cargadora mecánica.		
Residuos de proceso para recuperación.	Cubierto o cerrado según la formación de polvo.	Depende de las condiciones.		Sistema de desagüe apropiado. Potencial de hidrólisis de Sb y As.
Residuos para desecho (ej. revestimientos de horno)	Almacenes cubiertos, cerrados, o herméticos (bidones) según el material.	Depende de las condiciones.		Sistema de desagüe apropiado.

también podría ser apropiado el proceso recientemente desarrollado de sinterización con correa de acero. La recogida de vapores y gases es importante, y el proceso de sinterización de tiro ascendente es inherentemente mejor para la captura de vapores. Los gases contienen dióxido de azufre, por lo que deben ser sometidos a ulteriores procesos de eliminación y recuperación de dióxido de azufre. El contenido de dióxido de azufre normalmente es bajo y variable, lo que influye en el diseño de la planta de ácido sulfúrico.

- Los concentrados de zinc son sometidos a tostación antes de su proceso hidrometalúrgico. Los hornos de tostación de lecho fluidizado son de uso prácticamente universal, y necesitan buenos sistemas de extracción y de eliminación de calcinado. Los gases se tratan en procesos integrados de eliminación y recuperación de dióxido de azufre.

5.3.2 Procesos de fundición de plomo primario

Los procesos de fundición de plomo a considerar son [tm 120 TU Aachen 1999]:

- Para concentrados mixtos de plomo y zinc tras la sinterización: Horno de Fundición Imperial (ISF) con un condensador por chapoteo y una columna de destilación New Jersey para purificación y separación de zinc y cadmio. Las etapas de sinterización deben tener una buena recogida de gases.
- Para concentrados de plomo y algunas materias primas secundarias: Alto horno y horno eléctrico tras la sinterización, tostación o fundición de los concentrados. Procesos de fundición directa que aplican los procesos Kaldor, ISA Smelt/Ausmelt, QSL o Kivcet .
- Para concentrados mixtos de cobre y plomo. Horno eléctrico tras la tostación del concentrado en un horno de tostación de lecho fluidizado.

Tabla 5.32: Resumen de fundiciones primarias de plomo

Horno	Recogida de Gases	Ventajas	Desventajas	Comentarios
Alto Horno 110.000 t/a Pb	Semicerrado	Rendimiento metalúrgico sólido.	Tecnología antigua, requiere un control de proceso moderno.	Cierre con doble campana en la tolva de alimentación u operación con parte superior fría.
Horno de Fundición Imperial (ISF) 100.000 t/a Zn 40.000 t/a Pb	Cerrado	Rendimiento metalúrgico sólido. Uso de gas de bajo valor calorífico.	Tecnología antigua, requiere un control de proceso moderno.	Cierre con doble campana en la tolva de alimentación.
ISA Smelt/Ausmelt 90.000 t/a Pb	Cerrado o Semicerrado	Materias primas primarias o secundarias.	Etapas de reducción de escoria no puesta en práctica.	Alto contenido de SO ₂ en el gas de escape. Materiales mixtos de Cu/Pb.
QSL 90.000 t/a Pb	Cerrado	Materias primas primarias o secundarias. Proceso ahora fiable.	Sustitución frecuente de toberas.	Proceso integrado con recuperación de energía. Alto contenido de SO ₂ en el gas de escape.
Kivcet 90.000 t/a Pb	Cerrado	Materias primas primarias o secundarias. Fiabilidad no reportada.	Elevado contenido de plomo de la escoria.	Proceso integrado con recuperación de energía. Alto contenido de SO ₂ en el gas de escape.
Horno Kaldor 65.000 t/a Pb	Recinto Cerrado	Materias primas primarias o secundarias.	Caro.	Materiales mixtos de Cu/Pb.

El sistema de eliminación a considerar para los procesos de fundición primaria es la eliminación de polvo y la eliminación de otros metales, seguido de la recuperación de dióxido de azufre. Normalmente se consigue mediante la conversión a ácido sulfúrico en un proceso de doble contacto con cuatro o más pasadas, en ocasiones se utiliza un catalizador dopado con cesio. Puede realizarse la conversión de parte del SO_2 en SO_3 líquido, y convertir el resto en ácido sulfúrico. El uso de una planta de contacto simple o proceso WSA es una técnica a considerar para corrientes de gas con baja concentración de dióxido de azufre.

Los gases se enfrían (con recuperación de calor/energía) y limpian antes de su conversión. Se utiliza una combinación de enfriadores y precipitadores electrostáticos en caliente, o una combinación de lavadores (radiales o de chorro) y PEs húmedos. Se utilizan sistemas de recuperación de mercurio según las técnicas discutidas en la sección 2.8.

Los procesos de sinterización con correa de acero, tiro ascendente o tiro descendente totalmente cerrado son técnicas a considerar. La sinterización con correa de acero ofrece diversas ventajas para ciertos grupos de metales y puede minimizar los volúmenes de gases, reducir las emisiones fugitivas y recuperar calor.

5.3.3 Fundiciones secundarias de plomo

El rango de materias primas secundarias y la variación en el contenido metálico y el grado de contaminación ha llevado al desarrollo de una gama de hornos de fundición para materiales secundarios. El alto horno, el horno ISA Smelt, el TRBC, el horno eléctrico y el horno rotatorio se utilizan para una amplia gama de materiales [tm 120 TU Aachen 1999]. Estos hornos son técnicas a considerar en la determinación de las MTD.

Varias de las técnicas descritas en la sección 2.6, 2.7 y 2.8 son aplicables a la extracción y eliminación de vapores y los sistemas de control de proceso utilizados por estos hornos. Estas técnicas no son utilizadas rutinariamente por todas las instalaciones en el momento presente. El sistema de control de proceso para algunos altos hornos se considera que puede ser perfeccionado.

Los gases de las fundiciones secundarias contienen algo de dióxido de azufre según el origen del material. En particular, puede ser necesaria la desulfurización de la pasta de las baterías a menos que se trate por separado en un horno de fundición primaria o el azufre pueda fijarse en una mata de plomo/hierro o en la escoria utilizando un fundente a base de sodio u otros fundentes que puedan realizar la misma función. Si no se fija el azufre, puede ser necesario un sistema de lavado. Los gases pueden contener cantidades significativas de los metales más volátiles como antimonio y cadmio, etc. Las etapas de eliminación para fundición secundaria comportan el enfriamiento de gases (con recuperación de calor/energía), separación de partículas gruesas si es necesario y filtro de tejido. Puede ser necesaria un sistema de eliminación de dióxido de azufre y postcombustión según la composición de los gases del horno (ej. COVs y dioxinas). Los polvos recogidos se reciclan para recuperar los metales.

En determinados casos, pueden existir concentraciones significativas de material orgánico (incluidas dioxinas), según la materia prima usada. Por ejemplo, el polvo de horno de arco eléctrico tendrá un alto contenido en dioxinas, y la alimentación de baterías enteras (o su separación incompleta) producirá una carga considerable de carbono orgánico y de plásticos clorados. En tales casos puede ser necesario el uso de postcombustión o adsorción de carbono, así como eliminación de polvo de alta eficacia.

EJEMPLO 5.01 USO DE UN SISTEMA DE POSTCOMBUSTION

Descripción: Uso de un sistema de postcombustión y filtro de tejido para eliminar COVs, metales y polvo del gas de escape de un horno. El ejemplo ilustrado es parte de un sistema de

recuperación de baterías ácidas que utiliza los productos de pirólisis del contenido de plástico como combustible en el sistema de postcombustión. El sistema de eliminación incorpora postcombustión para destruir los COVs.

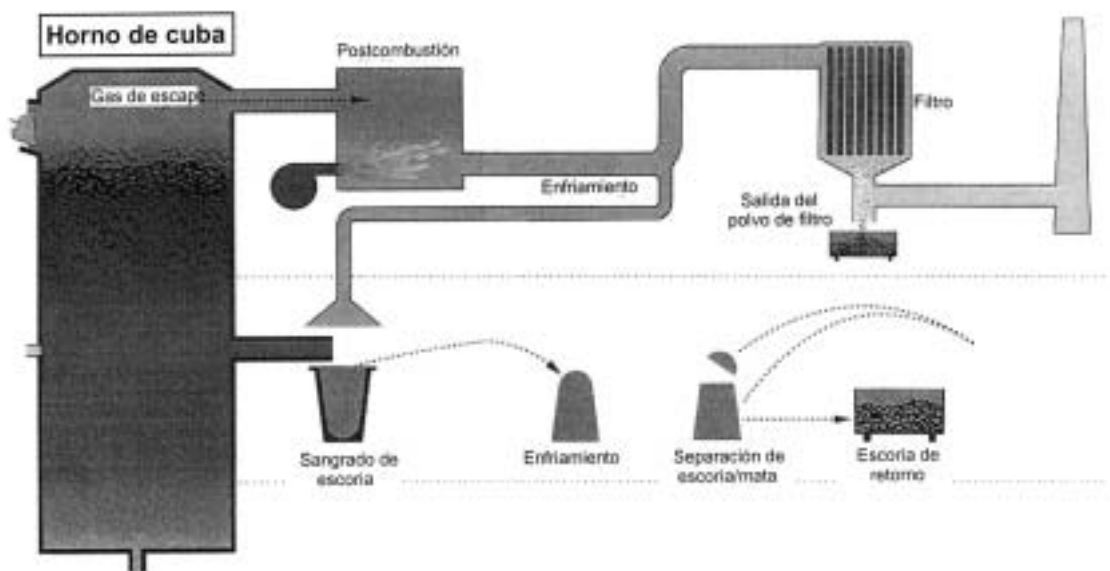


Figura 5.10: Sistema de postcombustión utilizado con un horno de fundición de baterías enteras.

Principales beneficios medioambientales: Destrucción de COVs y recuperación de la energía de los gases de escape. La eliminación de polvo y metales del gas de escape permite el retorno del polvo de filtro al horno.

Datos operativos:

Tabla 5.33: Datos operativos para postcombustión

Sustancia en el gas de escape (65000 m ³ /h)	Contenido
Polvo [mg/Nm ³]	< 1,0
Pomo [mg/Nm ³]	< 0,5
Cadmio [mg/Nm ³]	< 0,05
Carbono _{total} [mg/Nm ³]	< 10
Dióxido de azufre [mg/Nm ³]	< 500
Oxido nítrico (NO _x como NO ₂) [mg/Nm ³]	< 50
Monóxido de carbono [mg/Nm ³]	< 50
Cloruro de hidrógeno (HCl) [mg/Nm ³]	< 5
Fluoruro de hidrógeno (HF) [mg/Nm ³]	< 0,5
PCDD/PCDF (S TE, NATO) [ng-TE/Nm ³]	< 0,1

El caudal de gas de escape asciende a 65.000 Nm³/h. Las emisiones como polvo, monóxido de carbono y dióxido de azufre se controlan continuamente. Puede inyectarse un aditivo de hidróxido cálcico en el canal del gas de escape, para evitar los picos de emisión de dióxido de azufre. El polvo del filtro de tejido tiene un contenido de plomo de hasta un 65% en peso, y puede ser reciclado de nuevo al horno de fundición como material de entrada tras la eliminación de cloro. Para conseguirlo, el polvo de filtro se trata externamente en un proceso hidrometalúrgico para producir carbonato de plomo. El carbonato de plomo se devuelve y se alimenta como materia prima al horno de cuba.

Efectos sobre otros medios: Efecto positivo al reducir las emisiones, uso del contenido orgánico como combustible. Potencialmente negativo por la pérdida de plástico y el coste energético de sustitución.

Economía: No disponible, pero en el anexo sobre costes se incluyen datos sobre un sistema similar. Varias plantas operan viablemente.

Aplicabilidad: La mayoría de hornos con una elevada carga orgánica.

Plantas de referencia: Alemania, Bélgica y Suecia.

Bibliografía: [tm 102, DFIU Zn 1999, tm 120, TU Aachen 1999]

La siguiente tabla ofrece un resumen de las ventajas y desventajas de los hornos de fundición secundaria para diversos materiales.

Tabla 5.34: Resumen de los hornos de fundición secundaria

Horno	Recogida de Gases	Ventajas	Desventajas	Comentarios
Horno rotatorio	Cerrado durante la operación. Zona de carga con campana.	Robusto, bien establecido	Gama de materias primas. Posibles emisiones fugitivas.	Zona integral de alimentación y sangrado. Enriquecimiento con oxígeno.
Ausmelt / ISA Smelt	Campana integral, sistema de carga hermético.	Alta velocidad de fundición. Amplia gama de materias primas	Todavía en desarrollo.	Enriquecimiento con oxígeno.
Alto horno	Cerrado mediante una doble campana o puerta.	Proceso robusto. Amplia gama de materias primas	Los sistemas de control de proceso deben perfeccionarse.	Postcombustión para compuestos orgánicos y CO.
Horno eléctrico	Cerrado.	Bajo volumen de gas.	Algunas restricciones de alimentación.	Postcombustión para compuestos orgánicos y CO.
TBRC	Sistema en recinto cerrado.	Compacto, alta velocidad de fundición, gracias a la rotación.	Caro.	Enriquecimiento con oxígeno.

Nota. En todos los casos, los sistemas de eliminación deben tener en cuenta las materias primas y su tratamiento previo. Los sistemas de postcombustión, eliminación de dióxido de azufre, enfriamiento de gas y supresión de polvo (filtro de tejido) se utilizarán en diversas combinaciones según el pretratamiento aplicado.

Se ha realizado una comparación de las técnicas de proceso de baterías para evaluar los principales tipos de proceso. Hay un equilibrio entre la recuperación de polipropileno de las cajas y el uso del contenido de plástico como combustible en el proceso. El comentario más obvio es que el contenido energético de la batería debe compararse con el coste de la energía para fabricar el plástico y moldearlo. No obstante, hay efectos locales como la existencia de una salida local para el PE y otros plásticos, así como los posibles usos locales del ácido y del calor y los factores de largo alcance, como los posibles efectos del dióxido de azufre. Estos factores deben evaluarse de forma específica para cada centro.

El otro factor que debe determinarse a nivel local es la desulfurización de la pasta de baterías, el potencial de fijación del azufre en mata de Pb/Fe o en la escoria, y las posibles instalaciones para la fundición de la pasta de baterías en otro centro. Aunque la escoria producida por el uso de fundentes a base de sosa puede no ser adecuado para su desecho local. Existen otros fundentes disponibles para fijar el azufre en la escoria y evitar compuestos solubles, pero no se dispone de detalles en el momento presente.

5.3.4 Tratamiento de escorias

Las etapas de volatilización y de reducción de escorias discutidas anteriormente como técnicas disponibles son las técnicas a considerar en la determinación de las MTD. Los materiales de alimentación específicos influirán sobre el proceso elegido en último término. Las técnicas discutidas en la sección 2.8 apropiadas para el proceso son asimismo técnicas a considerar.

5.3.5 Refinado de plomo

Los procesos discutidos anteriormente como técnicas disponibles son todos ellos técnicas a considerar en la determinación de las MTD. El contenido específico de otros metales influirá sobre el proceso elegido en último término. Las técnicas discutidas en el Capítulo 2 deben también considerarse, en conjunción con estos procesos, en particular el control de temperatura de las calderas y de los sistemas de recogida y eliminación de vapores. Las calderas de refinado no se consideran apropiadas para la fusión de chatarra de plomo contaminada con compuestos orgánicos.

5.3.6 Zinc primario

La columna de destilación New Jersey es una técnica a considerar para la producción pirometalúrgica de zinc primario utilizada en conjunción con el horno ISF para concentrados mixtos de plomo y zinc.

Tabla 5.35: Resumen de fundiciones de zinc primario

Horno	Recogida de Gases	Ventajas	Desventajas	Comentarios
Electro-recuperación de zinc. 105.000 – 235.000 t/a Zn	Horno de tostación cerrado	Rendimiento probado	Precipitado de hierro	
Horno de Fundición Imperial (ISF) 100.000 t/a Zn 40.000 t/a Pb	Cerrada	Rendimiento metalúrgico robusto		Uso de gas de bajo valor calórico
Columna de Destilación New Jersey 20.000 a 100.000 t/a Zn	Cerrada	Integrada con el horno ISF para producción de zinc. Rendimiento probado	Problemas de bloqueo	Requiere control de proceso y detección de vibraciones

Los procesos hidrometalúrgicos son muy importantes para la producción de zinc. Los procesos discutidos anteriormente como técnicas disponibles son todos ellos técnicas a considerar en la determinación de las MTD [tm 120 TU Aachen 1999]. Los materiales de alimentación específicos influirán en la elección del proceso definitivo. Como se ha indicado anteriormente, el proceso de Goethita se basa en un bajo contenido de hierro del calcinado (o ZnO) utilizado para la precipitación, mientras que el proceso de Jarosita es capaz de dar una buena recuperación de zinc incluso con un elevado contenido de hierro (hasta un 10%) [tm 139, Finland Zn 1999]. En ambos casos se requiere un lavado eficaz del hierro precipitado. Las técnicas discutidas en el Capítulo 2 deben también considerarse en conjunción con estos procesos.

Dado que los procesos hidrometalúrgicos comportan etapas de lixiviación y electrólisis, debe tenerse en consideración un desecho adecuado del material lixiviado y del sangrado de

electrolito. Debe considerarse la conexión de los reactores y filtros a lavadores o eliminadores de neblinas adecuados, con el fin de evitar la emisión de aerosoles. Las técnicas discutidas en la sección 2.9 para evitar las emisiones al agua, por ejemplo conteniendo los sistemas de desagüe, son relevantes. Las técnicas para hacer inertes los residuos de Jarosita o Goethita deben ser utilizadas si es posible.

5.3.6.1 Refinado químico

Los procesos discutidos anteriormente como técnicas disponibles son todos ellos técnicas a considerar en la determinación de las MTD. Los materiales de alimentación específicos influirán sobre el proceso elegido en último término. Las técnicas discutidas en el Capítulo 2 deben también considerarse, en conjunción con estos procesos, por ejemplo la eliminación de arsina y estibina lavando los gases de las etapas de tratamiento químico con un agente oxidante como permanganato potásico.

5.3.6.2 Electro-recuperación

Los procesos de recuperación electrolítica con dimensiones optimizadas de las células (espaciado, número de células, etc.), y el uso de cátodos en blanco de aluminio son técnicas a considerar. La recogida y el desprendimiento mecanizado (y automático), así como una detección más elaborada de cortocircuitos son también elementos a considerar, según la escala de la operación.

La electro-recuperación produce gases que se desprenden en el ánodo y producen una neblina ácida. Esta debe recogerse y eliminarse, para lo que se utiliza extracción y eliminación de neblinas, devolviendo la neblina recogida al proceso. El lavado de los gases recogidos no permite la reutilización de la neblina y contribuye a la producción de aguas residuales. Deben utilizarse cubiertas en las células para reducir la cantidad de neblina formada. Pueden usarse capas de perlas de compuestos orgánico o de plástico.

EJEMPLO 5.02 RECOGIDA Y TRATAMIENTO DE LA NIEBLA ELECTROLITICA

Descripción: Recogida de los gases de las células o del aire de ventilación de la sala de células, con el fin de eliminar las neblinas.

Principales beneficios medioambientales: Eliminación de neblinas ácidas, que de otro modo se emitirían al medio ambiente local. Mejora de las condiciones en el lugar de trabajo.

Datos operativos: No disponibles, la comparación subjetiva con una planta no modificada muestra una mejora significativa dentro y fuera de la planta.

Efectos sobre otros medios: Efecto positivo, recuperando ácido que puede devolverse al proceso. Coste energético de los ventiladores.

Economía: No se ha evaluado pero es viable económicamente en una serie de instalaciones.

Aplicabilidad: Todos los procesos de recuperación electrolítica.

Plantas de referencia: España.

Bibliografía: [tm 106, Farrell 1998].

Debe realizarse el enfriamiento del electrolito, y recuperar el calor si es posible. También deben eliminarse las neblinas del aire de refrigeración.

Los procesos y las técnicas de control, recogida de neblinas y eliminación de gases ácidos son adecuadas para su uso con instalaciones nuevas y existentes.

Los sistemas de desagüe cerrados en la sección de tanques y la recuperación del sangrado de electrolito son asimismo técnicas a considerar.

5.3.7 Zinc secundario

Los procesos discutidos anteriormente como técnicas disponibles son todos ellos técnicas a considerar en la determinación de las MTD. Los materiales de alimentación específicos influirán sobre el proceso elegido en último término. Las técnicas discutidas en el Capítulo 2 deben también considerarse en conjunción con estos procesos.

5.3.7.1 Hornos de secado Waelz y hornos de volatilización de escoria

Los procesos discutidos anteriormente como técnicas disponibles son todos ellos técnicas a considerar en la determinación de las MTD.

EJEMPLO 5.03 LAVADO DEL ÓXIDO WAELEZ

Descripción: El óxido Waelz puede también lixivarse en un proceso de dos etapas, utilizando carbonato sódico en la primera etapa y agua en la segunda etapa para eliminar cloruros, fluoruros, sodio, potasio y azufre. El producto final purificado se seca y puede usarse como material de alimentación del zinc en el proceso de electrólisis.

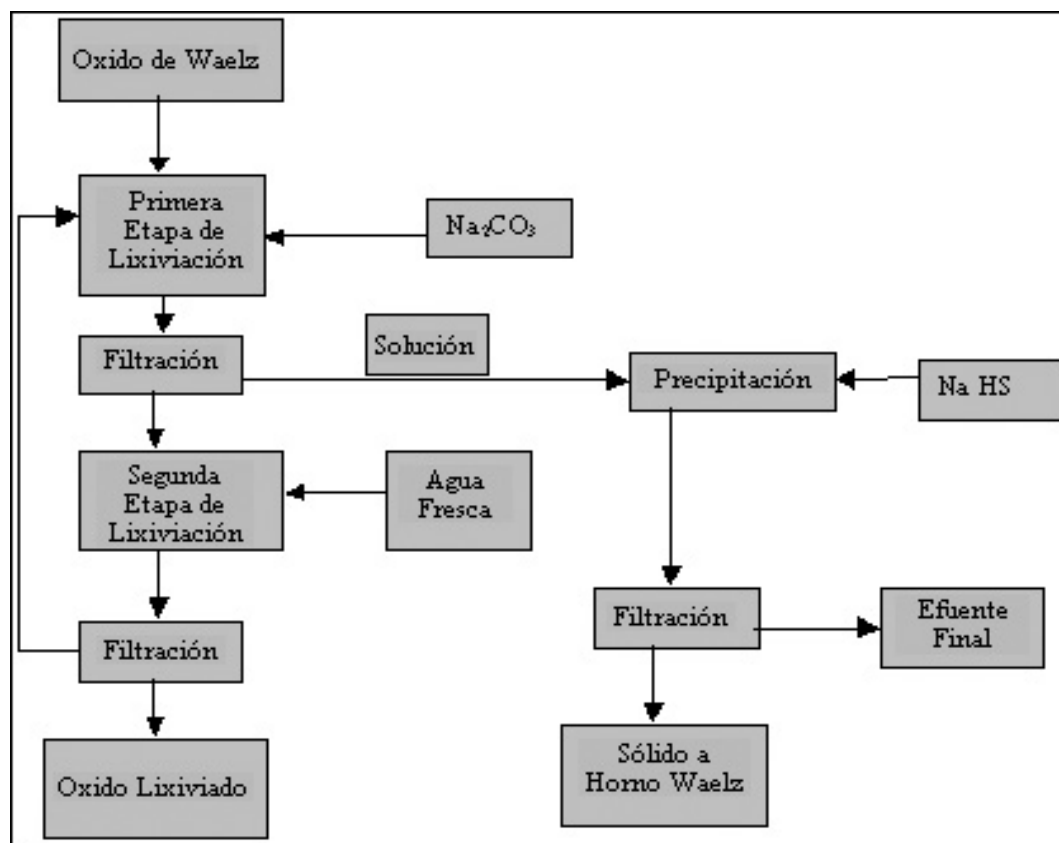


Figura 5.11: Esquema de un circuito de lavado de Óxido Waelz

Principales beneficios medioambientales: Positivos globalmente. Fijación de las impurezas en la escoria del horno o en el lodo de tratamiento de efluentes. Coste energético del proceso.

Datos operativos:

Tabla 5.36 Efecto del lavado

Componente	Óxido Waelz sin lavar	Óxido Waelz lavado
Zn%	55 - 60	60 - 68
Pb%	7 - 10	8 - 11
S%	0.5 - 1	< 0,15
F%	0.2 - 0.5	< 0,15
Cl%	4 - 8	< 0,15
K ₂ O%	1 - 3	< 0,15

Tabla 5.37: Agua residual del proceso de lavado

Componente	Agua residual tras tratamiento con NaHS
Zn mg/l	0.1 - 0.2
Pb mg/l	0.05 - 0.15
Cd mg/l	0.01 - 0.15

Efectos sobre otros medios: Positivo, simplificando el uso del óxido Waelz en una etapa de lixiviación/electrólisis.

Economía: No se ha evaluado, pero el proceso está en uso y es viable económicamente.

Aplicabilidad: La mayoría de hornos de Waelz .

Plantas de referencia: España, Alemania.

Bibliografía: [tm 95, Borja Garcia-Egocheaga 1998]

Las técnicas discutidas en el Capítulo 2 deben también considerarse en conjunción con estos procedimientos con estos procesos, en particular las técnicas para evitar la formación de dioxinas y destruirlas.

Los procesos y las técnicas para la lixiviación del óxido Waelz son adecuadas para su uso con instalaciones nuevas y existentes.

5.3.8 Cadmio y otros metales

Los procesos discutidos anteriormente como técnicas disponibles son todos ellos técnicas a considerar en la determinación de las MTD. Los materiales de alimentación específicos influyen sobre el proceso elegido en último término, y deberá realizarse la separación del talio si es necesario. Las técnicas discutidas en el Capítulo 2 deben también considerarse en conjunción con estos procesos. También pueden producirse COVs y olores durante los procesos de extracción con disolventes empleados para la producción de Ga, Ge, etc.

5.3.9 Recogida y eliminación de vapores/gases

Las técnicas discutidas en la sección 2.7 y 2.8 de este documento para la eliminación de SO_2 , COVs, dioxinas y polvo son técnicas a considerar para las distintas etapas de proceso involucradas en la producción de los metales de este grupo. El diseño del sistema de campanas debe tener en cuenta el acceso para la carga y otras operaciones del horno, así como el modo en que los gases originados o de proceso cambian a lo largo del ciclo de proceso. Esto puede conseguirse mediante el uso de un sistema de control inteligente que focalice automáticamente las emisiones de vapores a medida que se producen durante el ciclo, sin el elevado coste energético de un funcionamiento continuo.

El uso de campanas para las operaciones de sangrado y moldeo es también una técnica a considerar. Los vapores de sangrado consisten principalmente en óxidos de los metales involucrados en el proceso de fundición. El diseño del sistema de campanas debe tener en cuenta el acceso para carga y otras operaciones del horno, así como el modo en que los gases originados o de proceso cambian a lo largo del ciclo de proceso. A continuación se muestra un ejemplo de campana común para carga y sangrado.

EJEMPLO 5.04 RECOGIDA DE VAPORES

Descripción: Zona común de carga y sangrado para un horno rotatorio.

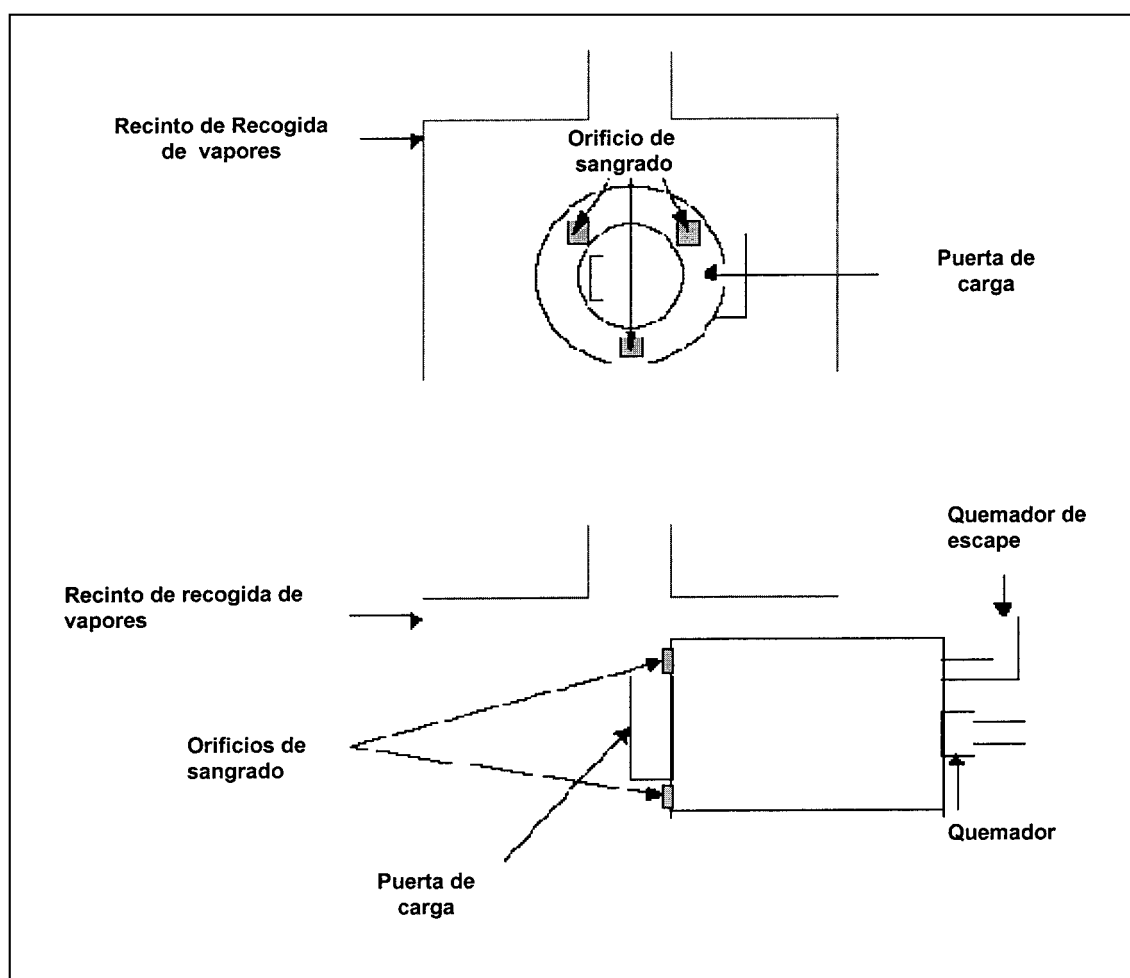


Figura 5.12: Sistema común de recogida de vapores.

El desgaste del revestimiento del horno puede hacer que los orificios de sangrado del lado de la puerta no permitan sangrar todo el metal.

Principales beneficios medioambientales: Recogida de vapores más fácil y eficaz desde un solo punto.

Datos operativos: No disponibles.

Efectos sobre otros medios: Efecto positivo. Buena eficacia de recogida con consumo energético reducido.

Economía: Bajo coste de modificación. En uso viablemente en varias instalaciones.

Aplicabilidad: Todos los hornos rotatorios.

Plantas de referencia: Francia, Reino Unido, Alemania.

Bibliografía: - [tm 106, Farrell, 1998; tm 120, TU Aachen 1999].

Existen diversos aspectos específicos de cada centro aplicables, algunos de los cuales se han tratado anteriormente en este capítulo. Las tecnologías de proceso discutidas en este capítulo, junto con un sistema de eliminación apropiado, permiten cumplir las demandas de una estricta protección medioambiental.

Tabla 5.38: Métodos de tratamiento químico para compuestos gaseosos

Reactivos utilizados	Compuestos en el gas de escape	Método de tratamiento
Disolventes, COVs, (para In, Ga etc.)	COVs	Condensación. Carbón activado, Biofiltro
Cloro, HCl (para In, Ga etc.)	Cl ₂	Recogida. Sistema de lavador cáustico
Acido Nítrico (para In, Ga etc.)	NO _x	Oxidación y absorción, reciclaje, sistema de lavador
Amoníaco (para In, Ga etc.)	NH ₃	Recuperación, sistema de lavador
Oxidos de antimonio o arsénico	Estibina o arsina	Oxidación y absorción en un sistema de lavador

5.3.10 Plantas de ácido sulfúrico

El dióxido de azufre producido durante las etapas de fundición y conversión puede tener un grave impacto medioambiental y es eliminado de los gases en una planta de ácido sulfúrico o mediante recuperación de dióxido de azufre. Los diversos procesos utilizados para la eliminación de dióxido de azufre se describen en el Capítulo 2 de este documento, y deben evaluarse en relación con la concentración de dióxido de azufre producida por la etapa de sinterización, tostación o fundición. El proceso utilizado depende de los mercados locales para dióxido de azufre líquido, por lo general se emplea conversión a ácido sulfúrico [tm 92, Copper Expert Group 1998]. Existen varios factores específicos para la industria del cobre. Todas estas técnicas son técnicas a considerar en la determinación de las MTD.

El uso de enriquecimiento con oxígeno en fundiciones de cobre produce un elevado contenido de dióxido de azufre en los gases del horno de fundición. Aunque posteriormente se diluye a un 14% de SO₂ para conversión, la reducción del volumen de gas permite un ahorro considerable en el tamaño de las conducciones, los ventiladores y la planta de eliminación. El otro factor presente con una elevada concentración de gas es el potencial de utilizar el exceso de

calor presente en el gas, particularmente tras las etapas de catálisis, que son fuertemente exotérmicas. La dilución del gas antes mencionada debe también proporcionar suficiente oxígeno para el proceso catalítico.

El otro factor que afecta el contenido de dióxido de azufre es el contenido variable de los gases del convertidor de cobre, que se describe arriba. Esta variación del contenido de SO_2 significa que debe tenerse en cuenta el diseño de la planta de ácido en las etapas de lavado y transferencia de calor, así como en la elección del catalizador. Como se ha indicado anteriormente, la selección de catalizadores es ahora mayor, y los catalizadores dopados con óxido de cesio pueden mejorar el comportamiento. Con un gas de baja concentración, puede aportarse calor a los gases para mantener la temperatura correcta en las pasadas del catalizador.

El comportamiento de una planta de ácido metalúrgica depende del rendimiento de la sección de limpieza de gases. Si el sistema de limpieza no es bastante eficaz en la eliminación de impurezas del gas de entrada, el comportamiento de la sección de contacto se deteriorará. Aunque el diseño de los sistemas de limpieza húmeda de gases puede variar ampliamente, todos ellos tienen los siguientes requisitos y características en común:

- Los contaminantes sólidos deben ser eliminados, dando una calidad del gas final de $< 1 \text{ mg sólido/Nm}^3$ (ópticamente limpio).
- El contenido de trióxido de azufre del gas debe reducirse al nivel de $15 - 25 \text{ mg/Nm}^3$.
- Los fluoruros y cloruros deben ser eliminados para evitar daños en el enladrillado de la torre de salida y el catalizador del convertidor.
- El gas debe enfriarse a una temperatura satisfactoria para el balance de agua de la planta. La temperatura depende de la concentración de SO_2 del gas y de la concentración del ácido producido. Un gas con un $4 - 6\%$ de SO_2 requiere un enfriamiento a temperaturas por debajo de 30°C , mientras que un gas con un contenido de SO_2 claramente por encima del 10% puede tolerar temperaturas de gas de unos $35 - 40^\circ\text{C}$, en la producción de ácido de una calidad del 98.5% .

El índice de conversión del dióxido de azufre en trióxido de azufre se facilita generalmente para estos procesos, y puede ser del orden del $99,5$ al $99,9\%$ para los gases producidos de la fundición y conversión primaria de cobre. No obstante, existen varios factores que influyen sobre el índice de conversión y deben tenerse en cuenta a nivel local. Estos factores son:

- Limpieza del gas de entrada para reducir el empobrecimiento del catalizador, ej. la eliminación de mercurio según el contenido de la alimentación.
- Concentración y consistencia del gas de entrada. Los gases de mayor concentración y las concentraciones más consistentes de SO_2 tienen a permitir la obtención de mayores eficacias de conversión. Esto es debido en parte a la mayor eficacia de enfriamiento entre pasadas que puede conseguirse cuando hay menos variaciones en la concentración.
- Elección del catalizador. Los catalizadores dopados con óxido de cesio tienden a aumentar los índices de conversión siempre que se controlen los otros factores para evitar su empobrecimiento. Los cambios rutinarios de catalizador pueden permitir efectuar mejoras en el catalizador durante el mantenimiento, pero para ser totalmente efectivas deben ir acompañadas de mejoras en otras áreas.
- Temperatura correcta del gas de entrada, contenido de oxígeno y balance de agua (ver arriba).
- Ajuste efectivo de las condiciones del gas, en particular la temperatura, entre las pasadas por el catalizador.

Los índices de conversión varían por consiguiente con el tiempo, y los valores en estado estacionario pueden inducir a error; no obstante, los siguientes ejemplos ilustran los resultados que pueden conseguirse en plantas bien diseñadas que trabajen con distintas características del gas de entrada.

EJEMPLO 5.05 PROCESO DE ACIDO SULFURICO DE GAS HUMEDO (WSA) PARA LA PRODUCCION DE ACIDO SULFURICO A PARTIR DE GASES CON BAJO CONTENIDO EN SO₂

Descripción: El proceso es especialmente adecuado para la producción de ácido sulfúrico a partir de gases de escape en los que el contenido de SO₂ es bajo. En el proceso, hasta un 99,3% del SO₂ se convierte catalíticamente en SO₃, que reacciona con el agua del gas, formando con ello ácido sulfúrico gaseoso. El ácido es condensado en un condensador WSA. Utilizando una cierta economía de calor y un poco de sensibilidad con el equilibrio de agua, no es necesario efectuar combustión adicional de azufre. El catalizador empleado en la tecnología WSA es un catalizador de vanadio activado con potasio y sodio en anillos extrusionados de 10 y 20 mm.

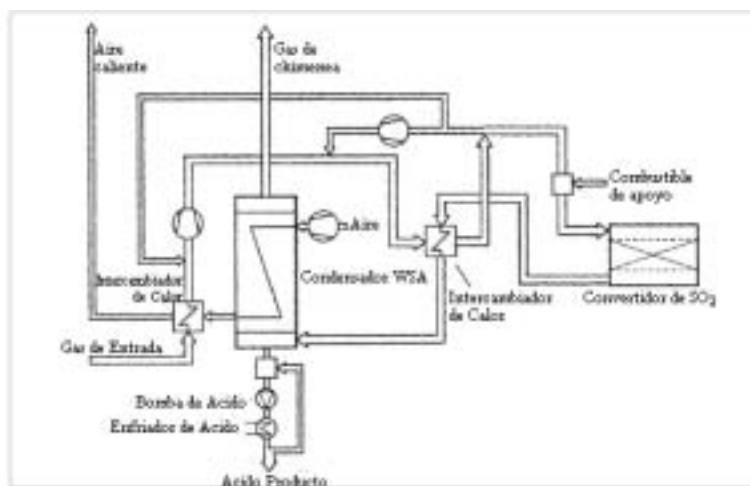


Figura 5.13. Esquema del proceso WSA

Principales beneficios medioambientales: La conversión de SO₂ en ácido sulfúrico reduce las emisiones de SO₂ y por consiguiente el efecto de la lluvia ácida.

Datos operativos: En la tabla siguiente se presentan datos típicos de una planta WSA.

Tabla 5.39: Comportamiento del sistema WSA

	Tostación de plomo
Caudal Nm ³ /h	100.000
T entrada °C	30 - 35
T salida °C	105
Entrada H ₂ O, % vol.	5.5
Entrada O ₂ , % vol.	14.2
Contenido de SO ₂ , % vol.	2.0 - 3.5
Conversión en %	99
SO ₃ en gas limpio, mg/Nm ³	< 28
H ₂ SO ₄ producto, % peso	> 97.5
Temp. del producto °C	21
Producción de ácido [t/d]	~290
Consumo de energía (electricidad y combustible), kW	200 - 300 (a 2,7% SO ₂)
Consumo de agua de refrigeración Gcal/h/tonelada de ácido	0.25 (DT = 5 °C)

Efectos sobre otros medios: El proceso WSA no genera productos residuales (excepto el catalizador consumido) ni agua residual, y no utiliza absorbentes u otros agentes químicos.

Economía: No disponible, pero varias plantas operan viablemente.

Aplicabilidad: El proceso WSA es aplicable a todas las plantas nuevas y existentes, especialmente para plantas de tostación de molibdenita y plomo, en las que el contenido de SO₂ es inferior al 5 - 6%.

Plantas de referencia: Francia.

Bibliografía: [tm 165, Bendixen, Haldor Topsøe, 1996], [tm 166, Bendixen, Haldor Topsøe, 1996], [tm 167, Bendixen, Haldor Topsøe, 1997], [tm 205, SADACI 1999]

EJEMPLO 5.06 PLANTA DE ACIDO SULFURICO QUE FUNCIONA EN DIVERSAS CONDICIONES DE GASES

Descripción: Sección de limpieza y lavado de gases. Planta de ácido sulfúrico de doble contacto, 4 - 5 pasadas, catalizador moderno. Acido diluido para neutralización ~ 12 – 15 m³/h de H₂SO₄ 5%.

Principales beneficios medioambientales: Alto índice de conversión para dióxido de azufre. Se consigue más de un 99,6% con una instalación reciente.

Datos operativos:

Tabla 5.40: Comportamiento del proceso de ácido sulfúrico

Condiciones de salida (valores medidos):	
Volumen de gas de escape	34.200 Nm ³ /h
SO _x	685 mg/Nm ³
SO ₃	28 mg/Nm ³
NO _x (como NO ₂)	114 mg/Nm ³
Cl- (como HCl)	1,1 mg/Nm ³
F- (como HF)	no detectable
Concentración media:	
Cd	0,02 mg/Nm ³
Hg	no detectable
Tl	no detectable
As	< 0,05 mg/Nm ³
Se	no detectable
Sb	no detectable
Pb	0,17 mg/Nm ³
Cu	0,25 mg/Nm ³
PCDD/PCDF	no detectable

Efectos sobre otros medios: Efecto positivo – Reducción de las emisiones principales de dióxido de azufre mediante conversión a ácido sulfúrico, recuperación del calor de los gases desprendidos durante la conversión.

Economía: Varias plantas operan viablemente. Ver también apéndice sobre costes.

Aplicabilidad: Gases de escape de tostación o fundición. Estas características pueden también aplicarse a la mayoría de instalaciones existentes.

Plantas de referencia: Alemania.

Bibliografía: [tm 124, DFIU Zn 1999].

5.3.11 Control de proceso

Los principios del control de proceso discutidos en la sección 2.6 son aplicables a los procesos de producción utilizados en este Grupo. Algunos de los hornos y procesos son susceptibles de mejora mediante la adopción de muchas de estas técnicas. Se requiere particular atención a la medición y control de temperatura de los hornos y calderas utilizados para fundir los metales de este grupo, de modo que se evite o minimice la formación de humos.

Los procesos y las técnicas para el control de los hornos y de la temperatura de fusión son adecuados para uso con instalaciones nuevas y existentes.

5.3.12 Agua residual

Se trata de un aspecto específico de cada centro, los sistemas de tratamiento existentes se indica que son de un alto estándar. Toda el agua residual debe ser tratada para eliminar los metales disueltos y sólidos, y en algunos casos se utiliza un proceso de precipitación en dos etapas, con una etapa de hidróxido seguida de una etapa con sulfuro, para asegurar la eliminación de plomo y cadmio [tm 171, Steil & Hahre 1999]. Las técnicas detalladas en la sección 2.9 son técnicas a considerar. En una serie de instalaciones, el agua de refrigeración y las aguas residuales tratadas, incluida el agua de lluvia, son reutilizadas o recicladas dentro de los procesos.

5.3.13 Residuos de proceso

Los procesos discutidos anteriormente como técnicas disponibles son todos ellos técnicas a considerar en la determinación de las MTD. Los materiales de alimentación específicos influirán sobre el proceso elegido en último término. Las técnicas tratadas en el Capítulo 2 deben también considerarse en conjunción con estos procesos.

5.4 Mejores Técnicas Disponibles

Para la comprensión de esta sección y de su contenido, se llama la atención del lector al prefacio de este documento, y en particular a la sección quinta del prefacio: “Cómo entender y utilizar el presente documento”. Las técnicas y niveles asociados de emisiones y/o consumos, o rangos de niveles, presentados en esta sección han sido determinados mediante un proceso iterativo que comporta los siguientes pasos:

- Identificación de los aspectos medioambientales claves del sector.
- Examen de las técnicas más relevantes para tratar estos aspectos clave, que para la producción de plomo y zinc son polvo, vapores metálicos, COVs (incluidas dioxinas), olores, SO₂, otros gases ácidos, aguas residuales y residuos como lodo, polvo de filtro y escoria.
- Identificación de los mejores niveles de comportamiento medioambiental, sobre la base de los datos disponibles en la Unión Europea y en todo el mundo.

- Examen de las condiciones en las que se consiguen estos niveles de comportamiento, como costes, efectos sobre otros medios o razones principales de la puesta en práctica de estas técnicas.
- Selección de las mejores técnicas disponibles (MTD) y de los niveles asociados de emisión y/o consumo para este sector en un sentido general, todo ello de acuerdo con el Artículo 2(11) y el Anexo IV de la Directiva.

La evaluación experta por parte de la Oficina Europea de IPPC y el Grupo Técnico de Trabajo (TWG) ha desempeñado un papel clave en cada uno de estos pasos y el modo en que aquí se presenta la información.

Sobre la base de estas técnicas de evaluación, y en la medida de lo posible, en este capítulo se presentan niveles de emisiones y consumos, asociados con el uso de las mejores técnicas disponibles, que se consideran apropiados para el sector en su conjunto y en muchos casos reflejan el funcionamiento real de algunas instalaciones del sector. Cuando se presentan niveles de emisiones o consumos “asociados con las mejores técnicas disponibles”, debe entenderse que ello significa que tales niveles representan el comportamiento medioambiental que podría preverse como resultado de la aplicación, en este sector, de las técnicas descritas, teniendo en cuenta el equilibrio de costes y ventajas inherente a la definición de las MTD. No obstante, no son valores límite de consumo o emisión ni deben entenderse como tales. En algunos casos puede ser técnicamente posible conseguir mejores niveles de emisiones o consumos, pero debido a los costes involucrados o por la consideración de efectos sobre otros medios, no se consideran apropiados como mejor técnica disponible para el sector en su conjunto. No obstante, tales niveles pueden ser considerados justificados en casos más específicos en los que existan motivos especiales de puesta en práctica.

Los niveles de emisiones y consumos asociados con el uso de las mejores técnicas disponibles deben ser contemplados en el contexto de las condiciones de referencia que se especifiquen (ej. periodos de promedio).

El concepto de “niveles asociados con las MTD” arriba descrito debe distinguirse del término “nivel obtenible” utilizado en otros lugares de este documento. Cuando un nivel se describe como “obtenible” usando una técnica particular o una combinación de técnicas, debe entenderse que significa que se puede esperar conseguir el nivel a lo largo de un periodo de tiempo sustancial en una instalación o proceso bien mantenido y gestionado mediante tales técnicas.

Cuando se hallan disponibles, se facilitan datos relativos a costes junto con las técnicas presentadas en el capítulo anterior. Estos dan una indicación aproximada de la magnitud de los costes involucrados. No obstante, el coste real de la aplicación de una técnica dependerá mucho de la situación específica relativa, por ejemplo, a los impuestos, tasas y características técnicas de la instalación en cuestión. No es posible evaluar con detalle estos factores específicos de cada centro de producción. En ausencia de datos relativos a costes, las conclusiones sobre la viabilidad económica de las técnicas se extraen a partir de observaciones de las instalaciones existentes.

La intención es que las mejores técnicas disponibles generales de este capítulo sean un punto de referencia en relación al cual se juzgue el comportamiento presente de una instalación o se estudie una propuesta de una nueva instalación. De este modo servirán de ayuda en la determinación de las condiciones apropiadas “basadas en las mejores técnicas disponibles” para la instalación, o en el establecimiento de reglamentos de aplicación general conforme al Artículo 9(8). Esta previsto que las nuevas instalaciones puedan diseñarse para tener un comportamiento igual o incluso mejor que los niveles generales para las mejores técnicas disponibles aquí presentados. También se considera que las instalaciones existentes podrían moverse hacia los niveles generales para las mejores técnicas disponibles o incluso mejorarlos, con arreglo a la aplicabilidad técnica y económica de las técnicas en cada caso.

Aunque los BREFs no establecen normas de cumplimiento legal, tienen por finalidad facilitar información que sirva de referencia a la industria, los Estados miembros y el público acerca de los niveles obtenibles de emisiones y consumos al utilizar las técnicas especificadas. Los valores límite apropiados para cualquier caso específico deberán determinarse teniendo en cuenta los objetivos de la Directiva IPPC y las consideraciones locales.

Las Mejores Técnicas Disponibles están influenciadas por una serie de factores de este subsector y se requiere una metodología de examen de las técnicas. El enfoque utilizado se detalla a continuación.

- En primer lugar, la elección del proceso depende en gran medida de las materias primas disponibles par un centro en particular. Los factores más significativos son la composición, la presencia de otros metales incluidos, la distribución de sus tamaños (incluido el potencial para formar polvo) y el grado de contaminación por compuestos orgánicos. Básicamente puede haber materias primas primarias disponibles de una o varias fuentes, materias primas secundarias de distinta calidad o una combinación de materias primas primarias y secundarias.
- En segundo lugar, el proceso debe ser adecuado para ser usado con los mejores sistemas de recogida y eliminación de gases disponibles. Los procesos de recogida y eliminación de vapores empleados dependerán de las características de los procesos principales, por ejemplo algunos procesos evitan las transferencias con cuchara y son por consiguiente más fáciles de cerrar. Otros procesos pueden tratar materiales reciclados con más facilidad y por consiguiente reducen el mayor impacto medioambiental evitando el desecho.
- Por último, se han tenido en consideración los aspectos del agua y los desechos, en particular la minimización de residuos para desecho y el potencial para utilizar los residuos y el agua en el mismo proceso o en otros procesos. La energía utilizada por los procesos y la eliminación es otro factor que se tiene en consideración en la elección de procesos.

La elección de la MTD en un sentido general es por lo tanto complicada y depende de los factores anteriores. Los requisitos variables significan que la MTD está influenciada principalmente por las materias primas disponibles en el centro de producción y la productividad requerida de la planta. Existen ventajas para algún proceso primario que sea capaz de aceptar algunos materiales secundarios.

Los siguientes puntos resumen la metodología recomendada utilizada en este trabajo:

- ¿Está el proceso probado y es fiable industrialmente?
- ¿Existen limitaciones en el material inicial que puede procesarse? ej.: En la fundición primaria, algunos procesos son adecuados para concentrado “limpio”, y otros para fundición de materiales complejos.
- El tipo de alimentación y otros metales contenidos en la misma (ej. Pb, Zn) influye la sección del proceso.
- ¿Hay restricciones a nivel de producción? ej.: Un nivel superior demostrado o una productividad mínima requerida para que el proceso sea económico.
- ¿Pueden aplicarse al proceso las técnicas más recientes y eficaces de recogida y eliminación?
- ¿Pueden las combinaciones de procesos y sistemas de eliminación obtener los niveles de emisiones más bajos? Las emisiones asociadas se reportan más adelante.
- ¿Existen otros aspectos como la seguridad relacionados con los procesos?

En el momento presente, diversas combinaciones de procesos y sistemas de eliminación podían utilizarse con el máximo estándar medioambiental y cumplir los requisitos de las MTD.

Los procesos varían en la productividad que puede alcanzarse y los materiales que pueden emplearse, por lo que se incluyen varias combinaciones. Todos los procesos potencian al máximo la reutilización de residuos y minimizan las emisiones al agua. La economía de los procesos varía. Algunos necesitan operar a una productividad elevada para conseguir una operación económica, mientras otros no pueden alcanzar productividades altas.

Las técnicas de recogida y eliminación utilizadas con estos procesos se trataron en el Capítulo 2 y en las técnicas a considerar en la determinación de las MTD en este capítulo, y si se aplican en combinación con el proceso metalúrgico producen un alto nivel de protección medioambiental.

Como se ha indicado en el prefacio general de este documento, esta sección propone técnicas y emisiones que se consideran compatibles con las MTD en general. La finalidad es proporcionar indicaciones generales de los niveles de emisiones y consumos que pueden considerarse como un punto de referencia apropiado de un comportamiento basado en las MTD. Esto se hace indicando los niveles alcanzables en rangos aplicables por lo general a plantas nuevas tanto nuevas como modernizadas. Las instalaciones existentes pueden tener factores, como limitaciones de espacio o altura, que impidan la plena adopción de las técnicas.

El nivel varía asimismo con el tiempo según el estado del equipo, su mantenimiento y el control de proceso de la planta de eliminación. La operación del proceso de origen influye también en el rendimiento, ya que es probable que existan variaciones en la temperatura, el volumen de gas e incluso en las características del material a lo largo de un proceso o carga. Las emisiones alcanzables son por lo tanto sólo una base a partir de la cual puede juzgarse el comportamiento real de la planta. La dinámica del proceso y otros aspectos específicos del centro deben tenerse en consideración a nivel local. Los ejemplos dados en la sección sobre técnicas a considerar en la determinación de las MTD indican las concentraciones asociadas con algunos procesos existentes [tm 137 Cu Expert Group 1998].

5.4.1 Manipulación y almacenamiento de materiales

Las conclusiones extraídas para las Mejores Técnicas Disponibles para las etapas de manipulación y almacenamiento de materiales se detallan en la sección 2.17 de este documento, y son aplicables a los materiales de este capítulo.

5.4.2 Selección de procesos

No es posible concluir que un único proceso de producción pueda aplicarse a este grupo de metales. Las técnicas para las siguientes etapas de proceso se consideran como MTD para las materias primas disponibles.

5.4.2.1 Fundición primaria de plomo

Teniendo en consideración la metodología, las siguientes técnicas, utilizadas con las técnicas apropiadas de recogida y eliminación, se consideran como MTD para la producción de plomo.

Los buenos sistemas de recogida y eliminación de gases y de recuperación de energía aplicados a estos procesos ofrecen ventajas en cuanto a eficacia energética coste, producción y facilidad de adaptación a instalaciones existentes.

Los gases de los procesos de sinterización, tostación o fundición directa deben ser tratados para eliminar el polvo y los metales volátiles, recuperar calor y energía, y recuperar el dióxido de azufre o convertirlo en ácido sulfúrico, según los mercados locales para dióxido de azufre.

Tabla 5.41: Fundiciones primarias de plomo consideradas como MTD

Técnica aplicada	Materias Primas	Comentarios
Proceso Kaldor TBRC (Totalmente cerrado).	Concentrado de Pb y material secundario (la mayoría de calidades).	Alimentación seca, dióxido de azufre variable. Opera en una instalación compleja con otras fundiciones de Cu.
Horno ISF y Destilación New Jersey	Concentrados de Zn/Pb.	Alimentación sinterizada. Requiere etapa de sinterización anexa.
QSL	Concentrado de Pb y material secundario	Alimentación húmeda, peletizada
Horno Kivcet	Concentrado de Cu/Pb y material secundario.	Alimentación seca.
Horno Kaldor	Concentrado de Pb y material secundario.	Alimentación húmeda, peletizada.
Horno ISA Smelt	Concentrado de Pb y material secundario.	Alimentación húmeda, peletizada.
Alto Horno	Materiales primarios y secundarios complejos con plomo.	Se requiere control de proceso de alta calidad y sistemas de recogida y eliminación de gases. Requiere etapa de sinterización anexa o combinada con otro horno.

5.4.2.2 Fundición secundaria de plomo

Para la producción de plomo a partir de materias primas secundarias, debe tenerse en cuenta también la variación en el material de alimentación a nivel local, lo que influirá sobre la combinación de hornos y los sistemas asociados de recogida y eliminación empleados. Los procesos considerados como MTD son: el alto horno (con buen control de proceso), el horno ISA Smelt/Ausmelt, el horno eléctrico y el horno rotatorio.

El horno de arco eléctrico sumergido se utiliza para materiales mixtos de cobre y plomo. Se trata de una unidad cerrada, por lo que es inherentemente más limpia que las demás, siempre que el sistema de extracción de gas esté correctamente diseñado y dimensionado. En la actualidad, el horno eléctrico se utiliza para material secundario que contiene azufre y se conecta a una planta de ácido sulfúrico. El volumen de gas producido se reporta que es inferior al de los otros hornos, por lo que el tamaño de la planta de eliminación también podría ser menor.

Tabla 5.42: Fundiciones secundarias de plomo consideradas como MTD

Técnica Aplicada	Materias Primas	Comentarios
Horno de arco eléctrico sumergido cerrado.	Materiales de Cu / Pb	Horno cerrado, menores volúmenes de gas.
Horno ISA Smelt.	Material secundario (la mayoría de calidades)	La etapa de tratamiento de escoria debe ser verificada.
Horno Rotatorio.	La mayoría de materiales secundarios	Proceso en discontinuo, puede ofrecer flexibilidad para diversos materiales.
Alto Horno.	Batería enteras	Alta eficacia energética. Requiere un buen control de proceso, eliminación mediante postcombustión y control de emisiones.
Crisolos y calderas de fusión	Sólo plomo limpio y chatarra limpia	Se requiere control de temperatura de las calderas.

5.4.2.3 Procesos de refinado de plomo

Las etapas de refinado que se consideran como MTD son todas las técnicas que se detallan como técnicas aplicadas, la combinación de procesos de refinado dependerá de los metales contenidos en el lingote de plomo.

Eliminación y separación de cobre como escoria de sulfuro. Arsénico, antimonio y estaño se eliminan mediante oxidación con una mezcla de nitrato sódico y sosa cáustica, seguido de una derivación mecánica superficial para eliminar la escoria de óxido. También puede usarse aire/oxígeno. Desplataado mediante el proceso Parkes y eliminación del zinc por destilación al vacío. Eliminación de bismuto mediante tratamiento con una mezcla de calcio y magnesio en el proceso Kroll-Betterton.

Los procesos deben utilizarse con un sistema eficaz de recogida vapores primarios, y si es necesario también de secundarios. El control de temperatura de las calderas de refinado es particularmente importante para evitar los vapores de plomo, y la forma más eficaz de conseguirlo es mediante calentamiento indirecto.

5.4.2.4 Zinc primario

Los sistemas de tostación y de recuperación de azufre y los procesos hidrometalúrgicos tratados anteriormente como técnicas a considerar son todos ellos considerados como MTD. Los materiales de alimentación específicos disponibles influirán en el proceso elegido en último término, particularmente el modo en que se precipita el hierro. También deben considerarse técnicas apropiadas para controlar y eliminar arsina y estibina en conjunción con estos procesos.

5.4.2.4.1 Purificación de electrolito

Los procesos discutidos anteriormente como técnicas a considerar son todos ellos considerados como MTD. Los materiales de alimentación específicos disponibles influirán en el proceso elegido en último término. Debe prestarse atención particular a evaluar el potencial de las emisiones de arsina y estibina de los gases de lavado de las etapas de tratamiento químico con un agente químico como permanganato potásico.

5.4.2.5 Zinc secundario

Los procesos discutidos anteriormente como técnicas son todos ellos considerados como MTD siempre que se utilicen buenos sistemas de control de proceso, recogida y eliminación de gases. Entre los procesos se incluyen:

- La separación física, fusión y otras técnicas de tratamiento a alta temperatura, seguido de la eliminación de cloruros.
- El uso de hornos de secado Waelz, hornos de ciclón o convertidores para elevar la temperatura con el fin de volatilizar los metales y luego formar los óxidos, que más tarde se recuperan de los gases en una etapa de filtración.

Los materiales de alimentación específicos disponibles influirán en el proceso elegido en último término. Las técnicas discutidas en el Capítulo 2 deben también considerarse en conjunción con estos procesos, en particular el control de la temperatura del horno y de los sistemas de recogida y eliminación de vapores.

5.4.2.6 Cadmio y otros metales

Los procesos discutidos anteriormente como técnicas son todos ellos considerados como MTD. Los materiales de alimentación específicos disponibles influirán en el proceso elegido en último término. Las técnicas discutidas en el Capítulo 2 deben también considerarse en conjunción con estos procesos, en particular las técnicas de manipulación, almacenamiento y pretratamiento, así como los sistemas de recogida y eliminación de vapores. Dado que estos metales y sus compuestos son particularmente tóxicos, debe tenerse especial cuidado con la elección de los sistemas de proceso, control y eliminación.

5.4.2.7 Otras etapas de proceso

5.4.2.7.1 Electro-recuperación

Los procesos discutidos anteriormente como técnicas a considerar son todos ellos considerados como MTD. Los materiales de alimentación específicos disponibles influirán en el proceso elegido en último término. Las técnicas discutidas en el Capítulo 2 deben también considerarse en conjunción con estos procesos, en particular la prevención, recogida y recuperación de neblinas en las salas de células.

Tabla 5.43: Resumen de otras etapas de proceso consideradas como Mejores Técnicas Disponibles

Etapas de Proceso	Técnica	Comentarios
Electro-recuperación	Cátodo permanente, reducción de la formación de neblinas en la célula.	La recogida de neblinas devuelve el ácido al proceso.
Volatilización de escoria y horno Waelz	Métodos citados anteriormente capaces de producir un producto para uso directo.	Recuperación de energía. Destrucción de dioxinas.
Trituración de baterías	Proceso de 2 etapas para permitir la separación por etapas y minimizar la contaminación de la fracción de plástico.	Recogida y reutilización del ácido de las baterías. Recogida de neblinas.

5.4.2.8 Recogida y eliminación de gases

Los sistemas de recogida de vapores utilizados deben explotar los sistemas cerrados de horno y pueden diseñarse para mantener una depresión en el horno que evite las fugas y emisiones fugitivas. Deben emplearse sistemas que mantengan la hermeticidad del horno o instalar campanas. Ejemplos de ello son las adiciones de material a través de la campana, los carros de carga herméticos y el uso de válvulas rotatorias robustas en los sistemas de alimentación. A menudo es practicable utilizar un sistema de extracción inteligente capaz de focalizar la extracción de vapores en el lugar de origen y con la duración de la emisión, con el fin de minimizar el consumo de energía.

Las mejores Técnicas Disponibles para sistemas de tratamiento de gases y vapores son las que utilizan enfriamiento y recuperación de calor si es práctico antes del filtro de tejido, excepto cuando se utilizan como parte de la producción de ácido sulfúrico, que se detalla más adelante. Los filtros de tejido que utilizan materiales modernos de alto rendimiento en una estructura bien

construida y mantenida son aplicables. Incluyen sistemas de detección de rotura de bolsa y métodos de limpieza en línea.

Los sistemas de recuperación de azufre y las etapas asociadas de recuperación de polvo y metales son las descritas en la sección 2.8 del presente documento, la producción de ácido sulfúrico es la técnica más aplicable, a menos que exista un mercado local para dióxido de azufre.

Tabla 5.44: Resumen de las opciones de eliminación de los componentes en los gases de escape

Etapas de Proceso	Compuestos en el gas de escape	Opción de eliminación
Manipulación de materias primas	Polvo y metales.	Correcto sistema de almacenamiento. Recogida de polvo y filtro de tejido.
Pretratamiento térmico de materias primas (decapado/desprendimiento mecánico) (decapado térmico)	Polvo y metales. Compuestos orgánicos*	Pretratamiento correcto. Recogida de gas y filtro de tejido. Operación del proceso, postcombustión, inyección de carbón activado y correcto enfriamiento de gases.
Tostación y fundición primaria. Sinterización	Polvo, metales y dióxido de azufre. Hg.	Operación de proceso, recogida de gases, limpieza de gases (PE seco y húmedo, etc.), enfriamiento y planta de ácido sulfúrico.
ISF	CO, vapor metálico	Lavado húmedo (para enfriar el gas) antes de su uso como gas de bajo valor calorífico.
Granulación de escoria	Vapor, polvo, H ₂ S, SO ₂	PE húmedo, lavador
Fundición secundaria	Polvo y metales. Compuestos orgánicos* Dióxido de azufre.**	Operación de proceso y recogida de gases, enfriamiento y filtro de tejido. Operación de proceso, postcombustión, inyección de carbón activado y enfriamiento correcto de los gases. Lavado si es necesario.
Refinado químico	Neblinas y metales (As, Sb)	Operación de proceso y recogida de gases con lavador oxidante.
Extracción con disolventes	COVs y olores	Contención, Condensador. Carbón activo o biofiltro si es necesario.
Electro-recuperación	Neblinas ácidas	Recogida de gases y lavado/eliminación de neblinas.
Refinado térmico	Polvo y metales Dióxido de azufre**	Operación de proceso y recogida de gases, enfriamiento y filtro de tejido. Lavador si es necesario.
Fusión, aleación, moldeo y producción de polvo.	Polvo y metales Compuestos orgánicos*	Operación de proceso y recogida de gases, enfriamiento y filtro de tejido. Operación de proceso, postcombustión, inyección de carbón activado y enfriamiento correcto.
Volatilización de escoria y procesos con horno Waelz	Polvo y metales Compuestos orgánicos*	Operación de proceso y recogida de gases, enfriamiento y filtro de tejido o PE húmedo si se usa enfriamiento rápido con agua. Operación de proceso, postcombustión, inyección de carbón activado y enfriamiento correcto.

Nota. * Las materias orgánicas incluyen COVs indicados como carbono total (excluido CO), dioxinas y CO, el contenido exacto depende del contenido orgánico de las materias primas utilizadas. ** Puede haber dióxido de azufre si se utilizan materias primas (ej. pasta de baterías) o combustibles que contienen azufre y no se fija el azufre en una escoria o mata.

La etapa de limpieza de gases que se utiliza antes de la planta de ácido sulfúrico contiene una combinación de PEs secos, lavadores húmedos, eliminación de mercurio y PEs húmedos. Los factores que afectan los procesos de esta sección se han descrito anteriormente en la sección de técnicas a considerar en la determinación de las MTD.

Los sistemas de granulación de escoria precisan un lavador Venturi o PE húmedo debido a la elevada carga de vapor. Los gases de proceso del horno ISF también precisan de un lavador húmedo para enfriar los gases antes de su uso como combustible.

Los sistemas de recogida de vapores siguen la mejor práctica referida en las técnicas descritas en la sección 2.7. Los sistemas de eliminación que se consideran como MTD para los componentes que pueden encontrarse en los gases de escape se resumen en la tabla siguiente. Puede haber variaciones en las materias primas que influyan en la gama de componentes o el estado físico de algunos componentes, como el tamaño y las propiedades físicas del polvo producido, que deben evaluarse localmente.

5.4.2.9 Emisiones a la atmósfera asociadas con el uso de las MTD

Las emisiones a la atmósfera incluyen las emisiones capturadas/eliminadas de las diversas fuentes, más las emisiones fugitivas o no capturadas de dichas fuentes. Los modernos sistemas de eliminación con una buena operación producen la eliminación de contaminantes, y la información disponible en el momento presente indica que las emisiones fugitivas pueden ser la máxima contribución a las emisiones totales a la atmósfera.

Para todos los procesos, las emisiones totales a la atmósfera se basan en las emisiones de:

- La manipulación y almacenamiento de materiales, así como las etapas de secado, peletización, sinterización, tostación y fundición.
- La volatilización de escoria y procesos con horno Waelz.
- Las etapas de refinado químico, refinado térmico y electro-recuperación.
- Las etapas de fusión, aleación, destilación, moldeo, etc.

Las emisiones fugitivas pueden ser muy significativas y pueden predecirse a través de la eficacia de captura de los gases de proceso y mediante mediciones de control medioambiental (ver sección 2.7).

Las siguientes tablas resumen las técnicas y emisiones asociadas.

Tabla 5.45: Emisiones a la atmósfera de la fundición primaria, tostación y sinterización asociadas con el uso de las MTD en el sector de plomo y zinc

Contaminante	Rango asociado con el uso de las MTD	Técnicas que puede usarse para alcanzar estos niveles	Comentarios
Corrientes de gas pobres en SO ₂ (~ 1 – 4%)	> 99,1	Planta de ácido sulfúrico de contacto simple o WSA (el contenido de SO ₂ del gas de salida depende de la concentración en el gas de alimentación)	Para gases pobres en SO ₂ . Se combina con un lavador seco o semiseco para reducir la emisión de SO ₂ y producir yeso si hay mercado disponible.
Corrientes de gas ricas en SO ₂ (> 5%)	Factor de conversión > 99,7%	Planta de ácido sulfúrico de doble contrato (El contenido de SO ₂ del gas de salida depende de la concentración del gas de entrada). Un eliminador de neblinas puede ser apropiado para la eliminación final de SO ₃ .	Se alcanzarán niveles muy bajos de los otros contaminantes del aire debido al tratamiento intensivo de los gases antes de la planta de contacto (lavado húmedo, PE húmedo y, si es necesario, eliminación de mercurio) para asegurar la calidad del H ₂ SO ₄ producido.

Nota. Emisiones recogidas solamente. Las emisiones asociadas se indican como medias diarias basadas en una monitorización continua durante el periodo operativo. En casos en los que la monitorización continua no es practicable, el valor será el promedio a lo largo del periodo de muestreo. En cuanto al sistema de eliminación empleado, las características del gas y el polvo se tendrán en cuenta en el diseño del sistema, y se utilizará la temperatura correcta.

Tabla 5.46: Emisiones a la atmósfera del refinado químico, electro-recuperación y extracción con disolventes

Contaminante	Rango asociado con el uso de las MTD	Técnicas que puede usarse para alcanzar estos niveles	Comentarios
Neblinas ácidas	< 50 mg/Nm ³	Eliminador de neblinas Lavador alcalino húmedo.	Un eliminador de neblinas permite la reutilización del ácido recogido
Arsina, Estibina	< 0,5 mg/Nm ³	Lavador oxidante	
COVs o disolventes como C	< 5 mg/Nm ³	Contención, condensador, filtro de carbón activado o biofiltro.	

Nota. . Emisiones recogidas solamente. Las emisiones asociadas se indican como medias diarias basadas en una monitorización continua durante el periodo operativo. En casos en los que la monitorización continua no es practicable, el valor será el promedio a lo largo del periodo de muestreo. En cuanto al sistema de eliminación empleado, las características del gas y el polvo se tendrán en cuenta en el diseño del sistema, y se utilizará la temperatura correcta.

Tabla 5.47: Emisiones a la atmósfera de la fusión de material limpio, aleación y producción de zinc en polvo

Contaminante	Rango asociado con el uso de las MTD	Técnicas que puede usarse para alcanzar estos niveles	Comentarios
Polvo	1 - 5 mg/Nm ³	Filtro de tejido. (Se requiere control de temperatura de las calderas o recipientes de fusión para evitar la volatilización de metales.)	Los filtros de tejido de alto rendimiento pueden alcanzar niveles bajos de metales pesados. La concentración de metales pesados está ligada a la concentración de polvo y la proporción de metales en el polvo.
NO _x	< 100 mg/Nm ³ < 100 - 300 mg/Nm ³	Quemador bajo en NO _x . Quemador de oxcombustible.	Los valores más elevados están asociados con el enriquecimiento con oxígeno para reducir el uso energético. En estos casos, el volumen de gas y la masa de las emisiones se reduce.
Total carbono orgánico como C (si lo hay)	< 5 - 15 mg/Nm ³ < 5 - 50 mg/Nm ³	Postcombustión. Combustión optimizada.	
Dioxinas (si las hay)	< 0,1 - 0,5 ng TEQ/Nm ³	Sistema de eliminación de polvo de alta eficacia (ej. filtro de tejido), postcombustión seguida de enfriamiento rápido con agua. Hay otras técnicas disponibles (ej. adsorción sobre carbón activado, catalizador de oxidación).	Puede ser necesario el tratamiento de un gas limpio y exento de polvo para conseguir niveles bajos.

Nota. Emisiones recogidas solamente. Las emisiones asociadas se indican como medias diarias basadas en una monitorización continua durante el periodo operativo. En casos en los que la monitorización continua no es practicable, el valor será el promedio a lo largo del periodo de muestreo. En cuanto al sistema de eliminación empleado, las características del gas y el polvo se tendrán en cuenta en el diseño del sistema, y se utilizará la temperatura correcta.

Tabla 5.48: Emisiones a la atmósfera del pretratamiento, fundición secundaria, refinado térmico, fusión, volatilización de escoria y operación del horno Waelz

Contaminante	Rango asociado con el uso de las MTD	Técnicas que puede usarse para alcanzar estos niveles	Comentarios
Polvo	1 - 5 mg/Nm ³	Filtro de tejido, PE húmedo. (Puede ser aplicable un PE a los gases de granulación de escorias o de enfriamiento húmedo de gases.)	Los filtros de tejido de alto rendimiento pueden alcanzar niveles bajos de metales pesados. La concentración de metales pesados está ligada a la concentración de polvo y la proporción de metales en el polvo.
SO ₂	< 50 - 200 mg/Nm ³	Lavador alcalino húmedo. Lavador alcalino semiseco y filtro de tejido.	
NO _x	< 100 mg/Nm ³ < 100 - 300 mg/Nm ³	Quemador bajo en NO _x . Quemador de oxcombustible.	Los valores más elevados están asociados con el enriquecimiento con oxígeno para reducir el uso energético. En estos casos, el volumen de gas y la masa de las emisiones se reduce.
CO y vapor metálico	No se emiten	Lavador húmedo.	Para enfriar y limpiar los gases de un horno ISF antes de su uso como combustible.
Total carbono orgánico como C	< 5 - 15 mg/Nm ³ < 5 - 50 mg/Nm ³	Postcombustión. Combustión optimizada.	Pretratamiento del material secundario para eliminar los recubrimientos orgánicos si es necesario.
Dioxinas	< 0,1 - 0,5 ng TEQ/Nm ³	Sistema de eliminación de polvo de alta eficacia (ej. filtro de tejido), postcombustión seguida de enfriamiento rápido con agua. Hay otras técnicas disponibles (ej. adsorción sobre carbón activado, catalizador de oxidación).	

Nota. Emisiones recogidas solamente. Las emisiones asociadas se indican como medias diarias basadas en una medición continua durante el periodo operativo. En casos en los que la medición continua no sea practicable, el valor será la media a lo largo del periodo de muestreo. En cuanto al sistema de eliminación empleado, las características del gas y el polvo se tendrán en cuenta en el diseño del sistema, y se utilizará la temperatura correcta. Para la eliminación de SO₂ o de carbono total, la variación en la concentración del gas sin tratar durante los procesos discontinuos puede afectar el rendimiento del sistema de eliminación.

El contenido de metales del polvo varía ampliamente entre procesos. Además, para hornos similares hay variaciones significativas en el contenido de metales debido al uso de diversos tipos de materias primas. Por consiguiente no es muy preciso detallar las concentraciones específicas alcanzables para todos los metales emitidos a la atmósfera en este documento.

Algunos metales tienen compuestos tóxicos que pueden emitirse de los procesos, y que deben reducirse para cumplir las normativas específicas de calidad del aire locales, regionales o de largo alcance. Se considera las concentraciones bajas de metales pesados están asociadas con el uso de modernos sistemas de eliminación de alto rendimiento como filtro de tejido con membrana, siempre que la temperatura operativa sea correcta y las características del gas y del

polvo se tengan en consideración en el diseño. Este aspecto es específico de cada centro, pero la siguiente tabla da una indicación de los efectos sobre el contenido de metales en el polvo que pueden producirse localmente.

Tabla 5.49: Contenido de metales de algunos polvos de diversos procesos de producción de plomo y zinc [tm 25, DFIU 1996]

Componente	Tostación de zinc	Refinado de zinc	Proceso ISF	Procesos de fundición directa de plomo	Procesos de plomo secundario	Refinado de plomo
Pb%	0,2 – 2	0,15 – 0,86	10 – 15	30 – 50	20 – 55	14 – 83
Zn%	50 – 60	52 – 76	20 – 50	3 – 5	0,01 – 10	3 – 28
Sb%	n.d.	n.d.	n.d.	–	0,1 – 40	n.d.
Cd%	0,2	0,02 – 0,7	0,5	3 – 5	0,01 – 10	n.d.
As%	0,004	0,01 – 0,1	n.d.	5 – 10	0,01 – 3	n.d.

n.d.: No disponible.

5.4.3 Agua residual

Se trata de un aspecto específico de cada centro de producción, los tratamientos existentes se consideran de un estándar elevado. El uso de precipitación con sulfuro o precipitación combinada con hidróxido/sulfuro es particularmente relevante para los metales de esta sección [tm 171, Steil/Hahre 1999]. Los gases ácidos absorbidos (ej. dióxido de azufre, HCl) deben ser reutilizados o neutralizados si es necesario. Las técnicas detalladas en la sección 2.9 son las técnicas a considerar. En una serie de instalaciones, el agua de refrigeración y las aguas residuales tratadas se reutilizan o reciclan en los procesos.

Para la producción primaria y secundaria de los metales de este grupo, las emisiones totales al agua se basan en:

- El tratamiento de escorias o sistema de granulación.
- El sistema de tratamiento de gases residuales.
- El sistema de lixiviación y purificación química.
- El proceso de recuperación electrolítica.
- El sistema de tratamiento de aguas residuales.
- El sistema de desagüe de aguas superficiales.

La tabla siguiente muestra las emisiones asociadas al agua tras el tratamiento de efluentes. Los datos facilitados pueden no ser aplicables a todas las instalaciones.

Tabla 5.50: Resumen de las emisiones al agua asociadas con algunos procesos

	Componentes principales [mg/l]				
	Pb	As	Hg	Cd	Zn
Agua de proceso	<0,1	<0,05	<0,01	<0,05	<0,2

Nota: Las emisiones al agua asociadas se basan en una muestra aleatoria cualificada o en una muestra compuesta sobre 24 horas. El grado de tratamiento del agua residual depende de su origen y de los metales contenidos en la misma.

5.4.4 Residuos de proceso

El uso o reciclaje de escorias, limos y polvos de filtro se considera como parte de los procesos. El método de precipitación de hierro empleado (Goethita o Jarosita) depende de las condiciones locales y de la composición del concentrado. Debe considerarse el lavado efectivo y la precipitación de los metales lixiviables como sulfuros antes de su desecho. La solubilidad del residuo debe controlarse mediante un ensayo estándar de lixiviado. El desecho debe cumplir los requisitos estipulados en la directiva sobre desechos en vertedero.

Los procesos de producción en este sector han sido desarrollados por la industria para potenciar al máximo la reutilización de la mayoría de los residuos de proceso de las unidades de producción para enriquecer los elementos menores en una forma que permita su uso en otros procesos de producción de metales no férreos. Anteriormente en este capítulo se ha incluido un resumen de los posibles usos para los residuos, así como algunas cantidades de ejemplo para instalaciones específicas.

La cantidad de residuos producidos depende en gran medida de las materias primas, en particular del contenido de hierro de los materiales primarios, el contenido de otros metales no férreos en los materiales primarios y secundarios y la presencia de otros contaminantes. Las emisiones al suelo son por consiguiente muy específicas del centro de producción y de los materiales, y dependen de los factores discutidos anteriormente. Por consiguiente, no es posible producir una tabla típica realista de las cantidades asociadas con el uso de las MTD sin detallar la especificación de las materias primas. Los principios de MTD incluyen la prevención y minimización de desechos, así como la reutilización de residuos cuando resulte práctico. La producción de arsina y estibina por la acción del agua o el vapor del agua sobre algunos residuos debe tenerse en consideración.

La industria es particularmente eficaz en estas prácticas. Las opciones de uso y tratamiento para algunos residuos derivados de la producción de plomo y zinc se indican en las tablas 5.29 y 5.30.

5.4.5 Costes asociados con las técnicas

Se han recopilado datos de costes para gran diversidad de variaciones de procesos y sistemas de eliminación. Los datos de costes son muy específicos de los centros y dependen de numerosos factores, pero los márgenes indicados permiten realizar algunas comparaciones. Los datos se facilitan en un apéndice de este documento, con el fin de poder comparar los costes de los procesos y sistemas de eliminación en el conjunto de la industria de metalurgia no férrea.

5.5 Tecnologías Emergentes

- Los concentrados de zinc de algunas minas nuevas y de algunos desarrollos propuestos plantean oportunidades y retos a las fundiciones convencionales. Estos concentrados finamente molturados se caracterizan por un bajo nivel de hierro, elevado nivel de sílice, alto nivel de manganeso y niveles de elementos como germanio, que pueden ser motivo de preocupación. La nueva tecnología de proceso necesaria para hacer frente a estos cambios incluye: deshidratación y manipulación de concentrados ultrafinos, nuevos sistemas de transporte, circuitos de lixiviación silicosa, células de eliminación de manganeso y fundición frontal [tm 101, NL Zn 1998]. Estos concentrados no están disponibles para todos los productores, y la nueva tecnología requerida para tratarlos puede producir otros residuos de difícil gestión.
- Los reglamentos medioambientales para el desecho de los residuos sólidos puede

constituir un incentivo para cambiar al tratamiento de los residuos de hierro mediante fijación química del residuo férreo en forma de cemento (ej. Jarofix) u otro material, como la reacción de Goethita con escorias férreas (Gravelita). Ambos procesos aumentan la cantidad de material producida y sólo serán eficaces si los materiales son aceptables para su uso en ingeniería civil.

- Los procesos de lixiviación a base de cloruro para recuperación de zinc y plomo se encuentran todavía en fase de demostración [tm 206, TGI 1999].
- Se han realizado demostraciones del tratamiento térmico de la Jarosita y la Goethita mediante los procesos Ausmelt y Outokumpu [tm 41, Ausmelt 1997; tm 101, NL Zn 1998]. El zinc y otros metales volátiles se volatilizan y recuperan, y la escoria producida podría ser adecuada para construcción. Estos procesos no han demostrado su viabilidad económica como método general de tratamiento de residuos.
- Se ha cubierto el proceso del lodo de Jarosita y lodo cloacal en un autoclave a 260 °C [tm 214, Vaartjes 1999]. Los datos disponibles son limitados y no se ha facilitado su viabilidad. La celulosa en el lodo cloacal es la fuente de energía, y el producto es un material fundido. Se señala que zinc, plomo y plata se concentran y se venden, y el producto pétreo se utiliza para construcción.
- También se ha investigado la fundición de Jarosita y Goethita, pero no ha demostrado ser económica.
- La inyección de material a través de las toberas de un alto horno ha sido utilizada con éxito, y reduce la manipulación de material polvoriento y la energía aplicada para devolver los finos a una planta de sinterización.
- Los parámetros de control como la temperatura se utilizan para hornos y calderas de fundición y reducen la cantidad de zinc y plomo que puede volatilizarse de un proceso.
- Los sistemas de control de hornos de otros sectores pueden estar disponibles para los altos hornos y hornos ISF.
- El proceso EZINEX se basa en la lixiviación con amoníaco/cloruro amónico, seguida de cementación y electrólisis. Fue desarrollado para el tratamiento directo de polvos de hornos de arco eléctrico y se encuentra operativo en una planta. Puede utilizarse para materias primas secundarias ricas en zinc [tm 120, TU Aachen 1999].
- El proceso BSN fue puesto en funcionamiento en noviembre de 1998 y trata polvo de horno de arco eléctrico peletizado mediante secado y clinkerización, seguido de reducción, volatilización y reoxidación para producir ZnO. Se informa de que el proceso no produce residuos [tm 120, TU Aachen 1999].
- El Horno de Fundición Flash Outokumpu ha sido utilizado en demostración para la producción de plomo mediante fundición directa. También se ha señalado el uso de hornos Waelz con este fin. La bibliografía contiene muchos otros posibles ejemplos que no han sido desarrollados más allá de estudios piloto.

6 PROCESOS PARA LA PRODUCCIÓN DE METALES PRECIOSOS

6.1 Técnicas y Procesos Aplicados

Los metales preciosos pueden dividirse convenientemente en 3 grupos: plata, oro y metales del grupo del platino (MGP). Las fuentes más importantes son minerales de metales preciosos, subproductos obtenidos de otros metales no férricos (en particular lodos anódicos de la producción de cobre, residuos de lixiviación y metal bruto de la producción de zinc y plomo) y material reciclado. Muchas materias primas están sujetas de la Directiva sobre Desechos Peligrosos, lo que tiene impacto sobre los sistemas de transporte, manipulación y notificación. Los procesos de producción son comunes para las materias primas primarias y secundarias, por lo que se describen conjuntamente.

Se han desarrollado una serie de procesos que explotan las propiedades químicas de estos metales. Aunque son relativamente inertes, su reactividad varía, y los diversos estados de oxidación del metal en sus compuestos permite utilizar una variedad de técnicas de separación [tm 5 & 19 HMIP PM 1993]. Por ejemplo, los tetróxidos de rutenio y osmio son volátiles y pueden ser separados fácilmente mediante destilación. Muchos de los procesos utilizan reactivos de alta reactividad o producen productos tóxicos, estos factores se tienen en consideración mediante el uso de sistemas de contención a prueba de fallos y áreas de desagüe cerradas. Esto es fomentado además por el elevado valor de los metales.

Muchos de los procesos son confidenciales comercialmente, y sólo se dispone de descripciones esquemáticas de los mismos. Los procesos se realizan normalmente en diversas combinaciones para recuperar metales preciosos que están presentes en una materia prima particular. La otra característica del sector es que generalmente los metales preciosos se recuperan mediante un sistema de pago de derechos, que puede ser independiente del valor del metal. Gran parte de los procesos están por lo tanto diseñados para muestrear y analizar el material de forma precisa, además de recuperarlo. El muestreo se realiza después de que el material haya sido procesado físicamente o a partir de corrientes secundarias durante el proceso normal. La industria dispone de más de 200 tipos de materias primas disponibles, que normalmente se caracterizan de acuerdo con cinco tipos de homogeneización.

Tabla 6.1: Categorías de homogeneización para muestreo

Categoría de homogeneización	Tipo de materia prima	Comentario
Original	Catalizadores, restos preparados, soluciones	Directo al proceso
Restos	Mineral + metal, catalizadores de carbono no fundibles	Incineración, tostación y pre-enriquecimiento
Chatarra	Fusible material.	
Materia a triturar	Película, chatarra electrónica.	
Materiales para disolución	Material disuelto en ácido, CN, NaOH etc.	

La clasificación de materias primas se basa en el punto de entrada más adecuado al diagrama de flujo del proceso (fig. 6.1) y es independiente de los metales preciosos que contiene el material. Las materias primas se muestrean normalmente según esta caracterización, y se reporta que la mayoría de empresa utilizan este esquema. Las muestras son sometidas a

tratamiento para disolver el contenido de metales preciosos o para producir una forma que pueda analizarse. En ocasiones, esto comporta realizar la totalidad o parte del proceso de recuperación en sí, por lo que se utilizan sistemas de eliminación durante el proceso de muestreo.

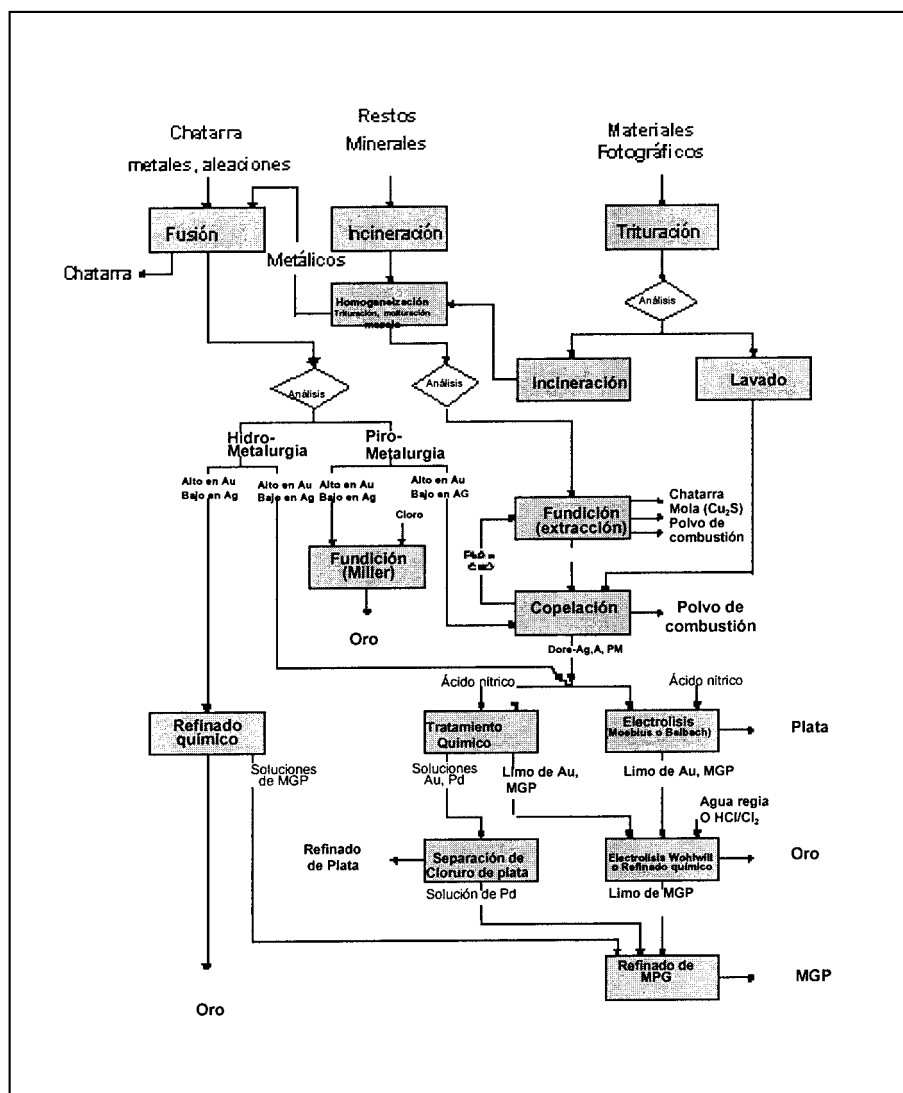


Figura 6.1: Diagrama de flujo general para recuperación de metales preciosos.

También existe la necesidad de procesar estos materiales rápidamente, lo que se refleja en el exceso de capacidad intencional de este sector. La gran cantidad de muestreos y análisis permite asimismo realizar una óptima selección de combinaciones de procesos.

Los limos anódicos del refinado electrolítico de cobre son una fuente importante de metales preciosos, y son tratados para extraer y recuperar los metales preciosos, junto con otros metales como selenio y telurio.

Los detalles del proceso dependen de las proporciones de los metales presentes. Se utilizan vías pirometalúrgicas o hidrometalúrgicas, y en algunos casos se incorporan asimismo etapas de extracción con disolventes. La siguiente figura ofrece un ejemplo general.

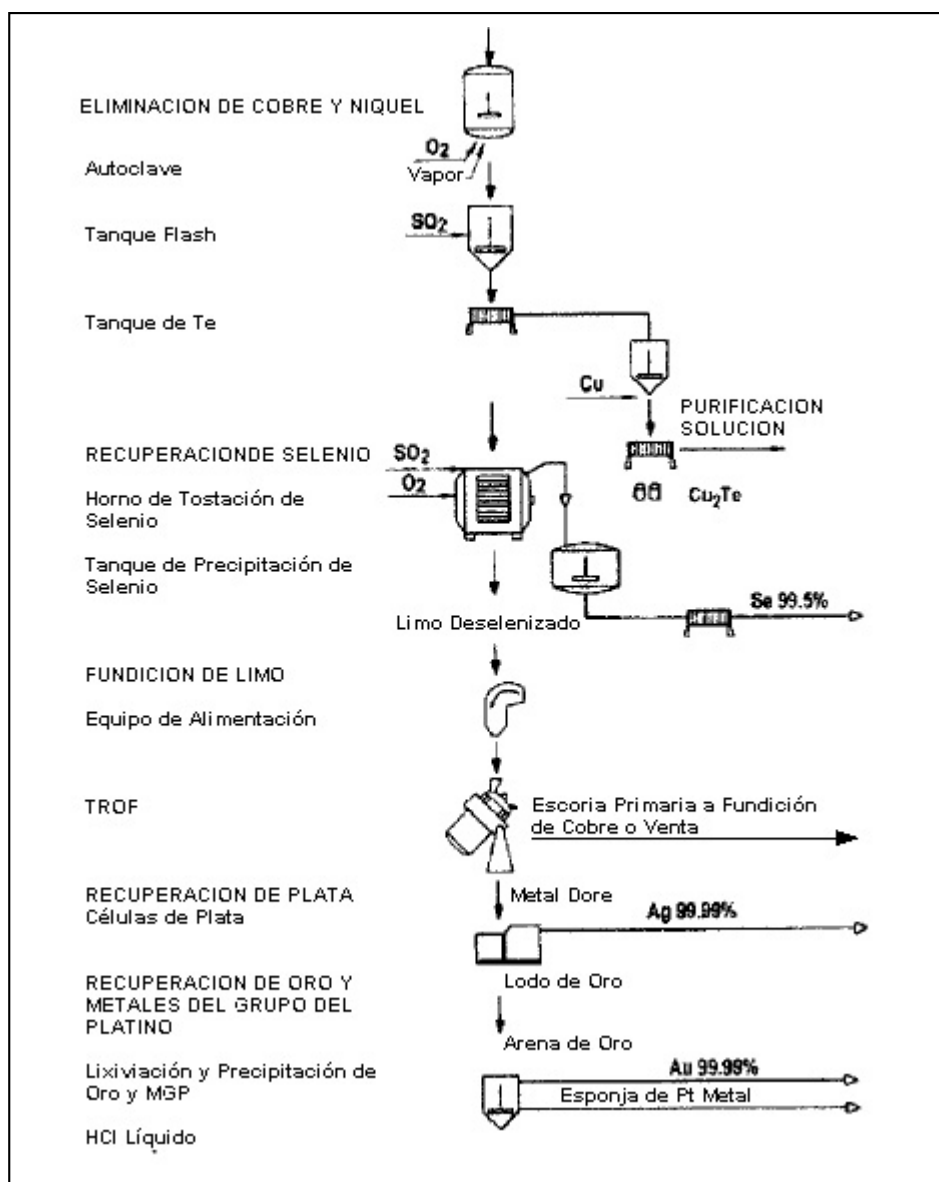


Figura 6.2: Ejemplo de diagrama de flujo para tratamiento de limo anódico.

6.1.1 Plata

Las principales fuentes de plata son la chatarra (ej. joyería, monedas y otras aleaciones), concentrados, limos anódicos (o de la sección de tanques), películas, papeles y lodos fotográficos, y cenizas, restos, lodos y otros residuos [tm 5 & 19, HMIP PM 1993; tm 105, PM Expert Group 1998].

6.1.1.1 Materiales fotográficos

Las películas, papeles y lodos fotográficos se incineran de forma discontinua en hornos de solera simple, o de forma continua en hornos de secado rotatorios, produciendo una ceniza rica en plata. Los recicladores de menor tamaño utilizan hornos de caja. El valor calorífico del material de alimentación es tal que sólo se requiere combustible durante la puesta en marcha. Un sistema de postcombustión por combustible, situado en una cámara separada, se utiliza para

quemar los productos parcialmente combustionados del gas residual, y también se aplican sistemas de filtro y de lavado cáustico. La ceniza se recupera y trata con otro material que contiene plata, los gases son filtrados y el polvo recogido también se trata para recuperar plata.

También se utiliza un procedimiento de extracción química, en el que las sales de plata son lixiviadas desde la capa de emulsión. Este proceso trata las películas fotográficas desechadas con una solución de tiosulfato que también puede contener enzimas. La plata se recupera de la solución de lixiviación mediante recuperación electrolítica, y el electrolito consumido se recicla a la etapa de lixiviación. El soporte plástico de la película fotográfica puede recuperarse en teoría, pero el material de alimentación incluye normalmente cantidades de papel, procedente de sobres, etc., y esto puede dificultar la recuperación y genera residuos [tm 5, HMIP PM 1993].

La plata se recupera también a partir de soluciones residuales de la industria fotográfica y otras, mediante precipitación química como sulfuro para formar un polvo que se seca, funde y refina. Alternativamente, las soluciones de tiosulfato sódico se electrolizan a 2 voltios para producir sulfuro de plata, que es insoluble (en la práctica se alcanza un valor de 5 - 10 ppm de Ag en solución).

6.1.1.2 Cenizas, restos, etc.

Las cenizas, restos, placas de circuito impreso, finos aglomerados, lodos y otros materiales que contienen cobre y metales preciosos se mezclan y son fundidos en hornos eléctricos, altos hornos, hornos rotatorios, hornos de reverbero o convertidores rotatorios de inyección superior (TRBC). Se utiliza plomo o cobre como colector de la plata y otros metales preciosos; Como combustible y para generar una atmósfera reductora se emplea energía eléctrica, coque, gas o fuel oil. En algunos casos es posible utilizar residuos plásticos seleccionados como combustible, y se utiliza un sistema apropiado de postcombustión para evitar la emisión de compuestos orgánicos como COVs y dioxinas. Se agregan fundentes para recoger los componentes no metálicos de los materiales de alimentación, que se eliminan como escoria. Periódicamente, el horno se hace funcionar con una carga de escoria para recuperar los metales preciosos que pueda haber en la escoria antes de granularla o moldearla antes de su desecho, tratamiento para su agotamiento, o uso.

La plata y otros metales preciosos producidos en el horno de fundición se recogen en el plomo o cobre fundido. La aleación de plomo se transfiere a un horno de copelación en el que el plomo se oxida a litarge (óxido de plomo) con aire u oxígeno. La aleación de cobre se trata de modo similar para producir óxido de cobre [tm 105, PM Expert Group 1998].

Estos materiales que contienen metales preciosos pueden también tratarse en fundiciones de metales de base. Los metales son luego recuperados del proceso de plomo, cobre o níquel.

6.1.1.3 Recuperación de la producción de metales de base

El refinado electrolítico de ánodos de cobre produce limos cuya composición depende de los materiales de alimentación y de los procesos utilizados en la fundición de cobre. Los limos anódicos contienen por lo general cantidades considerables de plata, oro y MGP, y se venden por el valor que tienen sus metales preciosos [tm 47 to 52, Outokumpu 1997] o se recuperan en el mismo centro de fundición [tm 92 Copper Expert Group 1999].

Los procesos de tratamiento varían según la composición de los lodos, y en la figura 6.2 anterior se muestra un ejemplo. Las etapas pueden incluir la eliminación de cobre y níquel (y de una gran parte de telurio) mediante lixiviación ácida (atmosférica o a presión con O₂), y tostación para eliminar el selenio a menos que haya sido eliminado mediante volatilización durante la

fundición. La fundición se realiza con fundentes de sílice y carbonato sódico para producir metal Doré en hornos de reverbero, eléctricos, TBRC o BBOC. El Doré (plata u oro) es un metal que se ha concentrado a una forma que contiene más del 60% del metal [tm 105, PM Expert Group 1998]. Las etapas hidrometalúrgicas y de extracción con disolventes se utilizan asimismo para la recuperación de metales preciosos a partir de limos anódicos, como por ejemplo los procesos Kennecott y Phelps Dodge.

En la producción hidrometalúrgica de zinc, los metales preciosos del concentrado, si los hay, se enriquecen en el residuo lixiviado de Pb/Ag, que puede procesarse ulteriormente en una fundición de plomo. Durante la fundición y refinado de plomo, los metales preciosos se concentran en una aleación de Pb-Zn-Ag.

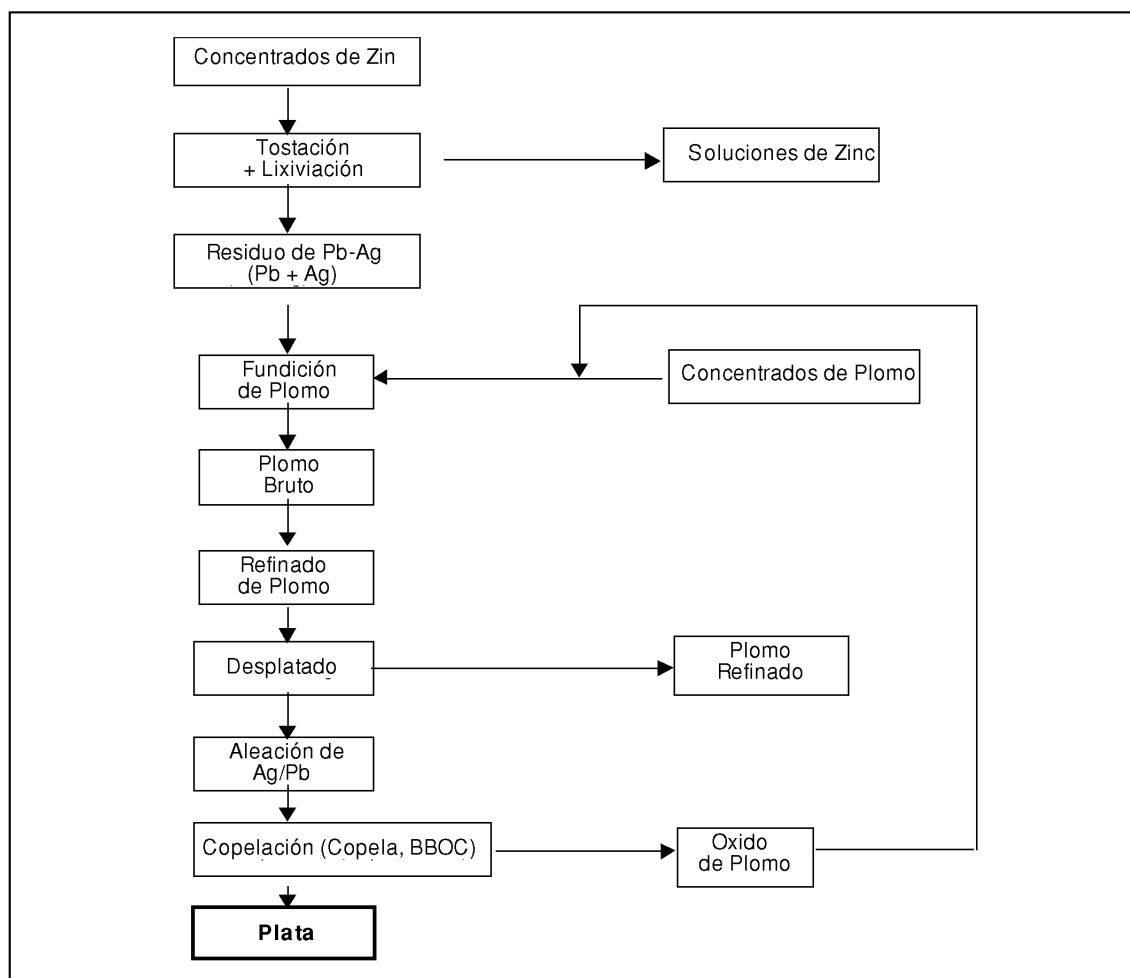


Figura 6.3: Recuperación de plata a partir de la producción de zinc y plata .

El tratamiento ulterior puede incluir la eliminación de la mayor parte del plomo y del zinc mediante licuación y destilación al vacío, y por último copelación en un horno de reverbero, TBRC, TROF, copela o copela con inyección inferior del oxígeno (BBOC). El plomo se oxida a litarge (óxido de plomo) con aire u oxígeno. Algunas instalaciones que operan refinerías de cobre y plomo combinan las fases enriquecidas con metales preciosos de las líneas de plomo y cobre durante la etapa de copelación.

En el refinado de níquel, los metales preciosos se recuperan a partir del subproducto de cobre. En el refinado de zinc en un horno de cuba de zinc-plomo, los metales preciosos pueden ser recuperados desde el producto de plomo. De estos materiales también se recupera oro y MGP,

los procesos varían según la cantidad de metales deseados y otros metales asociados, como por ejemplo selenio.

6.1.1.4 Refinado

Los ánodos son refinados en células electrolíticas Moebius o Balbach-Thum con cátodos de titanio o acero inoxidable en un electrolito de nitrato de plata acidificado. Una corriente continua aplicada entre los electrodos provoca que los iones de plata disueltos del ánodo migren y se depositen como cristales de plata en los cátodos. Los cristales son desprendidos continuamente de los cátodos, se extraen de las células, se filtran y lavan. Los limos de las células electrolíticas son tratados por su contenido en oro y en metales del grupo del platino.

Los cristales de plata pueden fundirse en un horno de crisol y moldearse en baño en lingotes comerciales o granos para laminación. Pueden moldearse en continuo en barras comerciales para laminación en láminas o bandas. La plata también se moldea en palanquillas para extrusión a alambón y trefilado ulterior a alambre.

La plata producida por fundición, y los residuos de plata de alta calidad de los procesos de fabricación, pueden refinarse mediante disolución en ácido nítrico. La solución resultante se purifica por recristalización como nitrato de plata, adecuado para su uso en la industria fotográfica o mediante electrólisis a plata fina para fusión y moldeo en barras de lingote.

6.1.2 Oro

Las principales fuentes de oro son el oro impuro de las operaciones mineras, así como de chatarra industrial, de joyería, de restos y de odontología. El oro se recupera junto con la plata de los limos anódicos del refinado electrolítico de cobre y otros materiales, utilizando los procesos arriba descritos. Los materiales de chatarra pueden contener porcentajes significativos de zinc, cobre y estaño.

6.1.2.1 El proceso Miller

El proceso Miller puede usarse para el pretratamiento del material. En este proceso, los materiales de alimentación se funden en un horno de crisol calentado indirectamente o en un horno de inducción, al tiempo que se inyecta cloro gas en el material fundido. A la temperatura operativa de unos 1000 °C, el oro es el único metal presente que no reacciona para formar un cloruro estable fundido o volátil. El cloruro de plata fundido sube a la superficie del material fundido. Se utiliza un fundente de bórax para ayudar la recogida y derivación superficial de los cloruros metálicos. El zinc del material de alimentación se convierte en cloruro de zinc que, junto con cloruros metálicos volátiles, se extrae a un sistema de lavado de gas [tm 5, HMIP PM 1993; tm 105, PM Expert Group 1998].

El proceso Miller se utiliza para producir oro de una pureza del 98%, que se moldea en ánodos para su refinado electrolítico, o bien oro del 99,5% que se moldea en barra de lingote.

6.1.2.2 Electro-refinado

Los ánodos de oro se refinan en células Wohlwill que contienen lámina de oro o cátodos de titanio. El electrolito utilizado es una solución ácida de cloruro de oro que se mantienen a unos 70 °C. Una corriente eléctrica continua aplicada entre los electrodos hace que los iones de oro disueltos de los ánodos migren y se depositen en los cátodos, dando un producto con un 99,99% de oro.

6.1.2.3 Otros procesos

El oro se recupera y refina también disolviendo los metales del material de alimentación en agua regia o en ácido clorhídrico/cloro. Esto va seguido de la precipitación de oro de alta pureza adecuado para fusión y moldeo. Cuando el material de alimentación contiene cantidades significativas de impurezas metálicas, puede introducirse un paso de extracción con disolventes antes de la etapa de precipitación de oro. Los procesos de extracción con disolventes y precipitación se utilizan asimismo para recuperar oro de las soluciones derivadas de la producción de platino.

El oro se extrae asimismo de soluciones sólidas y líquidas de cianuro, como baños de galvanoplastia. Pueden usarse soluciones de cianuro sódico o potásico para extraer el oro de recubrimientos superficiales como contactos electrónicos o materiales recubiertos. El oro se recupera de las soluciones de cianuro mediante electrólisis. Los cianuros reaccionan con ácidos formando HCN, por lo que debe aplicarse un cuidadoso aislamiento de estos materiales. Para destruir los cianuros se utilizan agentes oxidantes como peróxido de hidrógeno o hipoclorito sódico, así como hidrólisis a alta temperatura.

6.1.3 Metales del Grupo del Platino (MGP)

Los MGP son platino, paladio, rodio, rutenio, iridio y osmio. Las principales materias primas son concentrados producidos a partir de minerales, matas y limos de las operaciones de producción de níquel y cobre. Las materias secundarias, como catalizadores químicos y de automoción consumidos, o chatarra electrónica y eléctrica, son también fuentes significativas. Los MGP pueden estar presentes en los limos anódicos descritos anteriormente, y se separan del oro y la plata mediante una variedad de procesos hidrometalúrgicos. Las materias primas de baja calidad pueden triturarse y mezclarse, mientras que los materiales de alimentación metálicos se funden generalmente para obtener un producto homogéneo para muestreo.

Las principales etapas en la recuperación de MGP son [tm 5 & 19, HMIP PM 1993; tm 105, PM Expert Group 1998]:

- Pretratamiento del material de alimentación, muestreo y análisis;
- Disolución, separación y purificación de MGP, ej. mediante precipitación, extracción líquido/líquido o destilación de tetróxidos;
- Recuperación de platino, paladio, rodio e iridio mediante reducción (hidrógeno), extracción líquido/líquido o procesos electrolíticos;
- Refinado de MGP, por ejemplo mediante técnicas hidrometalúrgicas como el uso de compuestos de amonio y cloro para producir una esponja de material puro por pirólisis.

Se han desarrollado procesos específicos para catalizadores con base de carbono, utilizando incineración antes de la etapa de disolución. Los catalizadores y lodos a base de polvo se tratan en discontinuo, muchas veces en hornos de caja. Se aplica calentamiento mediante llama directa para secar y luego inflamar el catalizador, que se deja quemar naturalmente. Se controla la entrada de aire en el horno para modificar las condiciones de combustión, y se utiliza un sistema de postcombustión.

La reforma de catalizadores de hidrogenación puede tratarse mediante disolución de la base cerámica en hidróxido sódico o ácido sulfúrico. Antes de la lixiviación se quema el exceso de carbono e hidrocarburos. Los MGP de los catalizadores de automoción pueden recogerse en Cu o Ni en hornos de plasma, eléctricos o de conversión [tm 105, PM Expert Group 1998]. Las

explotaciones pequeñas utilizan platos abiertos para quemar los catalizadores por autoinflamación o tostación; estos procesos pueden ser peligrosos y puede aplicarse postcombustión para tratar los vapores y gases.

El refinado de los MGP es complejo y es posible que haya que repetir etapas de proceso individuales para conseguir la pureza requerida. El número y orden de las etapas depende asimismo de los contaminantes a eliminar y de la mezcla específica de MGP a separar de un determinado lote de material. El proceso de materias secundarias como catalizadores químicos y de automoción consumidos o chatarra eléctrica y electrónica en hornos de fundición de metales base o equipos específicos produce en último término residuos o precipitados ricos en MPG.

6.2 Niveles Actuales de Emisiones y Consumos

Las refinerías de metales preciosos son redes complejas de procesos principales y auxiliares. Las materias primas utilizadas varían grandemente en calidad y cantidad, por lo que los equipos utilizados tienen gran variedad de capacidades y aplicaciones. Los reactores y hornos polivalentes se utilizan ampliamente, y los pasos de proceso se repiten con frecuencia. Por consiguiente, no es posible identificar etapas de proceso individuales y su contribución a las emisiones y consumos.

Algunos principios generales se aplican a las emisiones y consumos de este sector:

- En promedio debe tratarse una cantidad 10 veces mayor de material para aislar metales preciosos. Las concentraciones van desde $< 1\%$ a metal casi puro.
- Se utilizan técnicas de alta energía, como hornos eléctricos. La recuperación de energía se practica si es apropiado.
- Los residuos que contienen estos metales se venden para su recuperación.
- Muchos tratamientos químicos conllevan el uso de cianuro, cloro, ácido clorhídrico y ácido nítrico. Estos reactivos se reutilizan dentro de los procesos, pero eventualmente requieren oxidación o neutralización con sosa cáustica y cal. Los lodos del tratamiento de aguas residuales se controlan estrictamente por si contienen metales, que se recuperan si es posible.
- Se utiliza una serie de disolventes orgánicos para extracción líquido/líquido.
- Se utiliza una serie de agentes oxidantes y reductores.
- Los gases ácidos como cloro u óxidos de nitrógeno se recuperan para su reutilización.
- Los volúmenes de gas varían considerablemente entre ciclos. La pequeña escala de los procesos permite normalmente una buena contención. Se utiliza ventilación para extracción local.

6.2.1 Ciclos de material de la industria de reciclaje de metales preciosos

Una de las características de la industria de los MPs es la necesidad de mantener los volúmenes de solución pequeños para reducir las pérdidas de metales preciosos o sus compuestos. En consecuencia, hay varios ciclos cerrados en funcionamiento para recuperar materiales, que se detallan a continuación.

6.2.1.1 Ciclos no metálicos

Los ácidos clorhídrico y nítrico se utilizan principalmente para la disolución de metales. El ácido sulfúrico en menor medida como parte de soluciones de lavado para absorción de amoníaco, y como electrolito en los baños de plata en polvo. Otros materiales se utilizan como reactivos o están presentes en los materiales de alimentación.

a) Ciclo de ácido clorhídrico

Para procesos que comportan disolución, se utiliza el ácido clorhídrico, HCl , en combinación con cloro en exceso. Mediante evaporación y recogida en agua, se obtiene un ácido azeotrópico (en concentraciones de alrededor del 20% p/p). Este ácido se utiliza en distintas partes de la refinería.

b) Ciclo de ácido nítrico

La plata y el paladio se disuelven a menudo en ácido nítrico, HNO_3 . Una cantidad significativa de gases de escape con óxidos de nitrógeno (NO y NO_2) puede capturarse con oxígeno o peróxido de hidrógeno en lavadores especiales en cascada. El largo tiempo de permanencia necesario para oxidar pequeñas cantidades de NO y la reducción de la absorción de gases por reacciones exotérmicas puede producir problemas. Por consiguiente, es necesario un enfriamiento y lavadores combinados para alcanzar los valores límite y evitar la emisión de vapores pardos en la chimenea. El ácido nítrico resultante del primer lavador tiene normalmente concentraciones de alrededor del 45% en peso, y puede reutilizarse en varios procesos.

c) Ciclo de cloro

El cloro se emplea en procesos húmedos para disolver metales, y en los pasos de cloración seca a temperaturas elevadas para refinarlos. En ambos casos se emplean sistemas cerrados, por ejemplo mediante tubos en U con agua para producir soluciones de hipoclorito. El hipoclorito se utiliza asimismo como agente oxidante en soluciones de lavado para distintos procesos de refinado.

d) El ciclo de cloruro amónico

El amoníaco y el cloruro amónico se utilizan en la recuperación de MGP. La solubilidad relativamente baja del cloruro amónico, NH_4Cl , en soluciones evaporadas a temperatura ambiente permite reutilizar los precipitados cristalinos de esta sal.

e) El ciclo de alúmina

Catalizadores heterogéneos a base de alúmina, Al_2O_3 , se tratan en las refinerías de MPs en grandes cantidades. Por ejemplo, los catalizadores de reforma de las refinerías de petróleo. Los catalizadores se disuelven en sosa cáustica por encima de 200 °C a presión, y la solución de aluminato resultante se vende tras la separación de los MPs como agente de precipitación para el tratamiento de aguas. Alternativamente, puede devolverse a la industria de la alúmina a través del proceso BAYER (disolución de bauxita). Son posibles ciclos externos similares con soluciones de sulfato de aluminio, que se producen al disolver los catalizadores en ácido sulfúrico.

6.2.1.2 Ciclos de metales no preciosos

Las refinerías de MPs procesan gran cantidad de materiales que contienen cobre, plomo, estaño, tungsteno, renio, cadmio, mercurio y otros metales especiales. Para la separación de todos estos metales se establecen procesos especiales que producen concentrados para plantas metalúrgicas de metales no preciosos.

a) Cobre

El uso de cobre como material portador para metales preciosos está adquiriendo cada vez mayor importancia, y quedan óxidos de cobre tras los procesos de fundición. En las etapas hidrometalúrgicas, el cobre puede precipitarse con sosa cáustica, NaOH, y/ cal, CaO. Los residuos de cobre pueden recuperarse en una refinería de cobre o convertirse en sulfatos y recuperarse electrolíticamente si su volumen lo justifica.

Para eliminar trazas de cobre, especialmente en presencia de quelatos como amoníaco, es necesaria su precipitación con sulfuros o mercaptocompuestos inocuos (ej. TMT 1, una solución al 15% de trimercaptotriazina).

b) Plomo

Los ciclos del plomo son conocidos desde la edad media en el refinado de la plata. El proceso de utiliza todavía en la extracción de restos. El plomo líquido es un buen disolvente para los MPs, especialmente en un exceso de plata. El plomo enriquecido con MPs de oxida en hornos o convertidores con oxígeno, produciendo una separación casi cuantitativa de plomo y otros metales no preciosos. Los óxidos resultantes se reducen con carbono, por ejemplo en un alto horno, y se obtiene plomo que se reutiliza de nuevo en el proceso. El exceso de plomo se vende a refinerías de plomo.

c) Estaño

El estaño se separa como metal en solución o como precipitado en forma de hidróxido.

d) Tungsteno y otros metales

Para algunos metales procedentes de los procesos galvánicos, los metales de base como aleaciones de níquel, tungsteno y molibdeno pueden reciclarse mediante extracción con cianuro.

e) Renio

Para el renio se emplean intercambiadores iónicos. Tras su purificación y precipitación como sal de amonio, NH_4ReO_4 , es uno de los productos de las refinerías de MPs.

f) Cadmio

La concentración de cadmio de las aleaciones especiales, como aleaciones de soldadura, se ha reducido en los últimos años. El cadmio se enriquece en los polvos de combustión de campañas especiales y se envía a plantas metalúrgicas externas.

g) Mercurio

El mercurio puede formar parte de algunos materiales especiales en pequeñas concentraciones, como amalgama dental, polvos o limos, residuos de fábricas de pilas, películas fotográficas especiales (Polaroid). Para este tipo de material, la destilación a alta temperatura, combinada a veces con un vacío bajo, es el primer paso de recuperación. Las concentraciones medias de las chatarras y restos destilados son inferiores al 0,1% p/p de los límites de concentración del mercurio.

Estos ciclos, y la separación de compuestos de metales no preciosos, contribuyen a evitar la contaminación y a mejorar la rentabilidad.

6.2.2 Emisiones a la atmósfera

Las principales emisiones a la atmósfera de la producción de metales preciosos son:

- dióxido de azufre (SO₂) y otros gases ácidos (HCl);
- óxidos de nitrógeno (NO_x) y otros compuestos de nitrógeno;
- metales y sus compuestos;
- polvo;
- cloro;
- amoníaco y cloruro amónico;
- COVs y dioxinas.

En la tabla siguiente se detalla la importancia de las sustancias emitidas por las principales fuentes.

Tabla 6.2: Importancia de las emisiones potenciales a la atmósfera de la producción de metales preciosos

Componente	Incineración o fundición	Lixiviación y purificación	Electrólisis	Extracción con disolventes	Destilación
Dióxido de azufre y HCl	••	•	•		
COV	•	•••		•••	•••
Dioxinas	••				
Cloro		•••	••		
Oxidos de nitrógeno	••	••			
Polvo y metales	•••*	•	•	•	•

Nota. ••• Más significativa.....• menos significativa

Las emisiones fugitivas o no capturadas son también referidas a estas fuentes.

Las fuentes de emisiones del proceso son:

- incineración;
- otros tratamientos previos;
- hornos de fusión y fundición;
- lixiviación y purificación;
- extracción con disolventes;
- electrólisis;
- etapa final de recuperación o transformación;

Tabla 6.3: Emisiones a la atmósfera de una serie de procesos grandes

Producción (toneladas)	Polvo kilogramos por tonelada de metal	Oxidos de Nitrógeno kilogramos por tonelada de metal	Dióxido de Azufre kilogramos por tonelada de metal
2155	58	154	232
1200	4,5	68	3,1
2500	2	7	9
1110	18		
102	127	21	

6.2.2.1 Polvo y metales

Por lo general, son emitidos por incineradores, hornos y copelas como emisiones fugitivas o recogidas y eliminadas. La hermeticidad de los hornos y la recogida secundaria de las artesas es un factor importante en la prevención de las emisiones fugitivas, algunos hornos utilizan

electrodos huecos para adiciones de material, para conseguir una mayor hermeticidad del horno. La ceniza de los incineradores se enfría normalmente con agua, y el mantenimiento de la hermeticidad del agua es un factor importante en la reducción de las emisiones fugitivas. Se utilizan incineradores discontinuos con platos o cajas abiertos presentan problemas de contención de polvo y cenizas. Las emisiones recogidas se tratan normalmente en filtros cerámicos o de tejido, PEs o lavadores húmedos [tm 164, Bobeth 1999].

6.2.2.2 *Dióxido de azufre*

Este gas se forma por la combustión del azufre contenido en las materias primas o el combustible, o es producto de las etapas de digestión ácida. Puede usarse control del material de alimentación para minimizar las emisiones, empleándose lavadores húmedos o semisecos cuando las concentraciones lo justifican. Durante la recuperación electrolítica pueden desprenderse neblinas y gases de los electrodos. Los gases pueden recogerse y reutilizarse, mientras que las neblinas pueden eliminarse en eliminadores de neblinas y devolverse al proceso.

6.2.2.3 *Cloro y HCl*

Estos gases pueden formarse durante una serie de procesos de digestión, electrólisis y purificación. El cloro se utiliza ampliamente en el proceso Miller y en las etapas de disolución con mezclas de ácido clorhídrico y cloro. El cloro se recupera para su reutilización siempre que sea posible, por ejemplo utilizando células electrolíticas cerradas para oro y MPs. Se utilizan lavadores para eliminar las cantidades residuales de cloro y HCl.

La presencia de cloro en el agua residual puede llevar a la formación de compuestos orgánicos clorados si también hay presentes disolventes, etc. en el agua residual.

6.2.2.4 *Oxidos de nitrógeno*

Se produce en cierta medida durante los procesos de combustión, y en cantidades significativas durante la digestión ácida con ácido nítrico. Las concentraciones elevadas de óxidos de nitrógeno se tratan en lavadores para poder recuperar el ácido nítrico, utilizándose diversos agentes oxidantes para promover la conversión y recuperación como ácido nítrico.

Los residuos de óxidos de nitrógeno de los gases de escape del horno pueden eliminarse por medios catalíticos, como catálisis selectiva o no selectiva si se producen continuamente concentraciones muy elevadas de NO_x [tm 164, Bobeth 1999].

La elección de técnicas de eliminación depende esencialmente de la variación de la concentración de NO_x .

6.2.2.5 *COVs y dioxinas*

Los COVs pueden emitirse de los procesos de extracción con disolventes. La pequeña escala de los procesos permite normalmente que los reactores sean cerrados o estén en recintos herméticos, con un buen sistema de recogida y recuperación mediante condensadores. Los disolventes recogidos se reutilizan.

Los compuestos orgánicos que pueden emitirse de las etapas de fundición pueden incluir dioxinas derivadas de la mala combustión de aceites y plásticos en el material de alimentación

y de la síntesis de novo si los gases no se enfrían lo bastante rápidamente. Puede practicarse el tratamiento de la chatarra para eliminar contaminación orgánica, pero lo más frecuente es utilizar sistemas de postcombustión para tratar los gases producidos, seguido de un enfriamiento rápido. Si no es posible tratar los gases de los hornos mediante postcombustión, pueden oxidarse agregando oxígeno por encima de la zona de fusión. También es posible identificar la contaminación orgánica de las materias primas secundarias, para poder utilizar la combinación más apropiada de horno y sistema de eliminación con el fin de evitar las emisiones de humo y vapores, así como las dioxinas asociadas. Los compuestos orgánicos, incluidas las dioxinas, pueden descomponerse por oxidación catalítica, muchas veces en reactores conjuntos.

Tabla 6.4: Emisiones a la atmósfera de una serie de procesos pequeños [tm 164, Bobeth 1999]

	Procesos de incineración	Procesos pirometalúrgicos	Procesos hidrometalúrgicos
	200 – 1000 kg/d	150 – 1200 t/a	20 – 600 t/a
Rango de producción			
Polvo mg/Nm ³	2 – 10	4 – 10	
Oxidos de nitrógeno mg/Nm ³	50 – 150	~200	1 – 370
Dióxido de azufre mg/Nm ³	1 – 25	10 – 100	0.1 – 35
CO mg/Nm ³	10 - 50	80 - 100	
Cloruros mg/Nm ³	2 - 5	< 30	0.4 - 5
Cl ₂ mg/Nm ³		< 5	2 - 5
Fluoruros mg/Nm ³	0.03 - 1.5	2 - 4	
TOC mg/Nm ³	2 - 5	2 - 20	
Dioxinas ng ITE/Nm ³	< 0.1	< 0.1	
HCN mg/Nm ³			0.01 - 2
NH ₃ mg/Nm ³			0.2 - 4

6.2.3 Emisiones al agua

Los procesos pirometalúrgicos e hidrometalúrgicos utilizan cantidades importantes de agua de refrigeración. Las soluciones de los ciclos de lixiviación se recirculan normalmente en sistemas cerrados. En la tabla 6.5 se muestran otras fuentes de aguas de proceso. De estas fuentes pueden emitirse al agua sólidos en suspensión, compuestos metálicos y aceites.

Toda el agua residual se trata para eliminar los metales disueltos y sólidos. El intercambio iónico es adecuado para bajas concentraciones y cantidades de iones metálicos. En una serie de instalaciones, el agua de refrigeración y las aguas residuales tratadas, incluida el agua de lluvia, son reutilizadas o recicladas dentro de los procesos.

Se han desarrollado técnicas especiales para procesos de metales preciosos con el fin de destoxificar los nitritos (reducción) y los cianuros (hidrólisis) presentes en las aguas residuales [tm 164, Bobeth 1999].

Tabla 6.5: Importancia de las posibles emisiones al agua de la producción de metales preciosos

Fuente de Emisiones	Sólidos en Suspensión	Compuestos Metálicos	Aceite
Desagüe superficial
Agua de refrigeración para enfriamiento directo
Agua de refrigeración indirecta	.	.	
Agua de enfriamiento por inmersión	
Lixiviación (si no es circuito cerrado)
Electro-recuperación (si no es circuito cerrado)		...	
Lavadores	

Nota. ... Más significativa.....• menos significativa

Tabla 6.6: Emisiones al agua de 5 procesos grandes

Producción t/a	Efluente [m³/hr]	Componentes principales [mg/l]					
		Ag	Pb	Hg	Cu	Ni	COD
2155	10	0,1	0,5	0,05	0,3	0,5	400
1200	2		< 1	< 0,05	< 2	< 5	
2500	100	0,02	< 0,05	< 0,05	< 0,3	< 0,02	250
1110			3,9 kg/a	0,05 kg/a	194 kg/a	24 kg/a	
102			1260 kg/a		2750 kg/a	1640 kg/a	

Otras posibles emisiones al agua pueden contener iones amónicos, cloruros y cianuros, según las etapas de proceso individuales. No se han presentado datos para cuantificar estos componentes.

6.2.4 Residuos de proceso y desechos

La producción de metales está relacionada con la generación de varios subproductos, residuos y desechos, que también se incluyen en el Catálogo Europeo de Desechos (Decisión del Consejo 94/3/CEE). A continuación se detallan los residuos específicos de los procesos más importantes. La mayoría de residuos de producción se reciclan dentro del proceso o se envían a otros especialistas para la recuperación de los metales preciosos. Los residuos que contienen otros metales, como Cu, se venden a otros productores para su recuperación. Los residuos finales incluyen generalmente aglomerados de filtro compuestos por hidróxidos.

Tabla 6.7: Ejemplo de cantidades de residuos para desecho

Desechos anuales en toneladas	Clasificación de los desechos
1000	Hidróxido de hierro, 60% agua, (Desecho Industrial Cat 1).
1000	Aglomerado de filtro de efluentes
350	Aglomerado de filtro de efluentes

6.2.5 *Uso de la energía*

La energía excedente de los procesos de incineración puede usarse en distintas formas, según las circunstancias específicas de cada centro. Puede generarse electricidad si puede producirse más de 0,5 MW/h.

6.3 *Técnicas a Considerar en la Determinación de las MTD*

Esta sección presenta una serie de técnicas para la prevención o reducción de las emisiones y residuos, así como técnicas para la reducción del consumo global de energía. Todas ellas están disponibles comercialmente. Se facilitan ejemplos para demostrar las técnicas, que ilustran un alto nivel de comportamiento medioambiental. Las técnicas que se dan en los ejemplos dependen de la información facilitada por la industria, los Estados Miembros Europeos y la Oficina Europea de PCIC. Las técnicas generales descritas en el Capítulo 2 sobre “procesos comunes” son aplicables en gran medida a los procesos en este sector e influyen en el modo en que se controlan y utilizan los procesos principales y asociados. Las técnicas utilizadas por otros sectores son también aplicables, particularmente las relativas a la recogida, reutilización y lavado de disolventes orgánicos, óxidos de nitrógeno y cloro gas.

El uso de campanas para sangrado y moldeo es también una técnica a considerar. Los vapores estarán compuestos principalmente por óxidos de los metales involucrados en el proceso de fundición. El diseño del sistema de campanas necesita tener en cuenta el acceso para la carga y otras operaciones y la forma como cambian las fuentes de los gases de proceso durante el ciclo de producción.

Los procesos aplicados anteriormente descritos se utilizan para procesar una amplia gama de materias primas de distintas magnitudes y composiciones, y son también representativas de las empleadas en todos el mundo. Las técnicas han sido desarrolladas por las empresas de este sector teniendo en cuenta estas variaciones. La elección de la técnica pirometalúrgica o hidrometalúrgica está en función de las materias primas utilizadas, su cantidad y las impurezas presentes, los productos fabricados y el coste de la operación de reciclaje y purificación. Estos factores son por lo tanto específicos de cada centro. Los procesos básicos de recuperación anteriormente descritos constituyen pues técnicas a considerar para los procesos de recuperación.

6.3.1 *Manipulación de materias primas*

El almacenamiento de materias primas depende de la naturaleza del material arriba descrito. Se realiza el almacenamiento de polvos finos en naves cerradas o en recipientes herméticos. Las materias primas secundarias que contienen componentes solubles en agua se almacenan a cubierto. Los materiales no polvorientos y no solubles (excepto pilas) en montones abiertos y los elementos grandes individualmente al aire libre. Almacenaje separado de las materias reactivas e inflamables, con separación de los materiales que pueden reaccionar entre sí.

Tabla 6.8: Manipulación y pretratamiento de materiales

Material	Almacenamiento	Manipulación	Pretratamiento	Comentarios
Carbón o coque.	Abierto con suelos impermeables. Almacenes cubiertos, silos.	Transportadores cubiertos si no forma polvo. Neumática.		
Fuel oil y otros aceites.	Tanques o bidones en recintos aislados.	Conducciones seguras o sistema manual.		
Fundentes.	Cerrado, silo si forma polvo	Transportadores cerrados con recogida de polvo. Neumática.	Mezcla con concentrados u otros materiales.	
Concentrados.	Cerrado, bidones, bolsas, si forma polvo	Cerrada con recogida de polvo. Transporte cerrado o neumático.	Mezcla con transportadores. Secado o sinterización.	
Placas de circuito impreso	Almacenes cubiertos, cajas	Depende del material.	Trituración + separación por densidades, incineración	El contenido de plástico puede aportar calor.
Polvo fino	Recinto cerrado, si forma polvo	Cerrada con recogida de polvo. Neumática.	Mezcla, aglomeración (peletización)	
Polvo grueso (materia prima o escoria granulada)	Almacenes cubiertos.	Cargadora mecánica.	Tostación para eliminar los COVs.	Recogida de aceite si es necesario.
Películas, catalizadores, restos	Bidones, bolsas grandes, balas	Depende del material.	Incineración, tostación.	
Material recubierto.	Bidones, cajas	Depende del material.	Decapado con CN o ácido nítrico	
Terrones (materia prima o escoria).	Abierto.	Depende del material.		Recogida de aceite si es necesario.
Elementos Enteros	Almacenes abiertos o cubiertos.	Depende del material.	Trituración, molturación.	Recogida de aceite si es necesario.
Materiales reactivos	Almacenaje aislado.	Depende del material.	Trituración o alimentación entera	Recogida de ácido.
Acidos: Acido Residual Acido Producto	Tanques resistentes al ácido. Tanques resistentes al ácido.		Uso en proceso o neutralización. Venta	
Productos -Cátodos, palanquillas y lingotes. Alambrón e hilo	Zona de cemento abierta o almacenaje cubierto			
Residuos de proceso para recuperación.	Cubierto o cerrado según la formación de polvo.	Depende de las condiciones.		Sistema de desagüe apropiado.
Residuos para desecho	Almacenes cubiertos o cerrados, bolsas grandes, o hermético	Depende de las condiciones.		Sistema de desagüe apropiado.

6.3.2 Procesos de producción de metales

Como se ha indicado anteriormente, puede haber muchos procesos posibles y combinaciones de procesos utilizados para la recuperación de metales preciosos. La combinación exacta depende de las materias primas y de la matriz que contiene los metales. La siguiente tabla muestra las etapas genéricas del proceso, los posibles problemas y las técnicas a considerar en la determinación de las MTD para estos procesos.

Tabla 6.9: Técnicas a considerar para las etapas de producción de metales

Proceso	Posible problema	Técnicas a considerar	Comentarios
Incineración	Polvo, COVs, dioxinas, SO ₂ , NO _x	Control de proceso, postcombustión y filtro de tejido	Horno de secado rotatorio excepto a escala muy pequeña.
Trituración mezcla o secado	Polvo	Contención, recogida de gas y filtro de tejido	
Peletización	Polvo	Contención, recogida de gas y filtro de tejido	
Fundición y eliminación/ volatilización de selenio	Polvo, metales, VOC, NO _x y SO ₂	Contención, recogida de gas y eliminación de polvo. Lavador.	Lavador o PE húmedo para recuperación de selenio
Copelación	Oxido de plomo	Contención, recogida de gas y filtro de tejido	Uso de la vía de cobre
Digestión con ácido	Gases ácidos Vertidos ácidos	Contención, recogida de gas y sistema de recuperación / lavado	Ver también tabla 6.11
Refinado	Gases ácidos, NH ₃ Vertidos ácidos	Contención, recogida de gas y filtro de tejido	Ver también tabla 6.11
Oxidación, reducción	Compuestos químicos Vertidos químicos	Contención, recogida de gas y lavador/tratamiento	
Fusión, aleación y moldeo	Polvo y metales	Contención, recogida de gas y filtro de tejido	Ver también tabla 6.11
Extracción con disolventes	COVs	Contención, recogida de gas y recogida/ absorción	Ver también tabla 6.11
Disolución	HCl, Cl ₂ , NO _x	Contención, recogida de gas y sistema de recuperación /lavado	Ver también tabla 6.11
Destilación		Contención, recogida de gas y sistema de recuperación /lavado	Ver también tabla 6.11

EJEMPLO 6.01 INCINERACIÓN DE MATERIAL FOTOGRAFICO

Descripción: Uso de un horno de secado rotatorio con buen control de proceso, recogida y tratamiento de gases. La rotación y el control de proceso permiten una buena mezcla del material y el aire.

Principales beneficios medioambientales: Facilidad de recogida de vapores, postcombustión y tratamiento de gases en comparación con los incineradores estáticos o de caja.

Datos operativos: No disponibles.

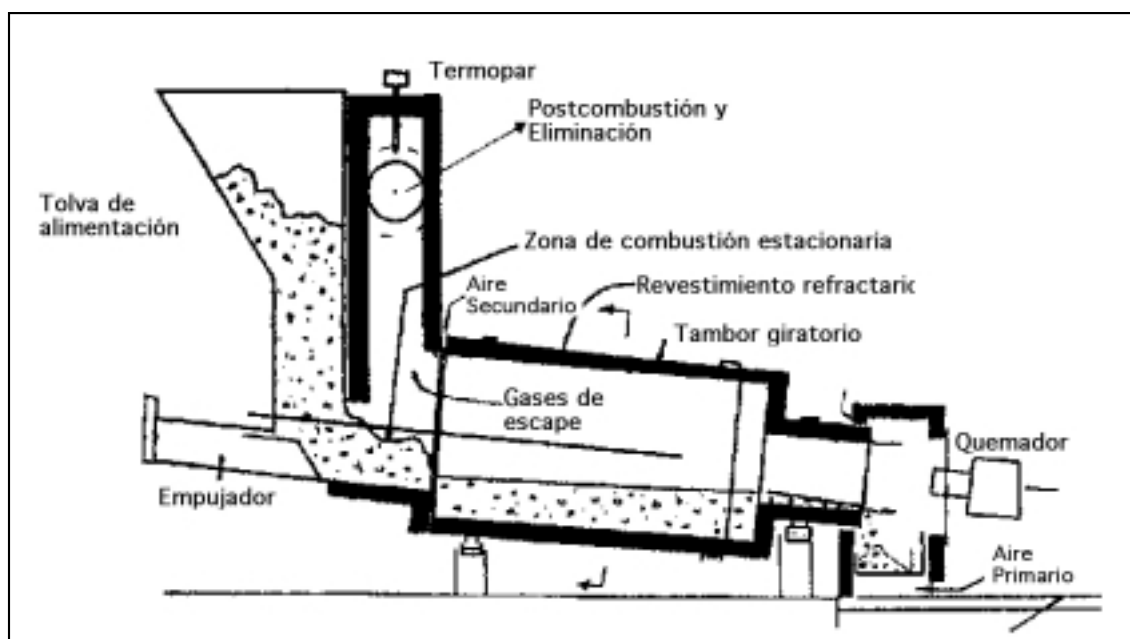


Figura 6.4: Incinerador de película fotográfica.

Efectos sobre otros medios: Efecto positivo. Buena eficacia de recogida de gases con un reducido consumo de energía, aprovechando el valor calorífico de la película, en comparación con sistemas similares.

Economía: Coste de inversión estimado en 450000 £ para una planta de 500 kg/h (datos de 1988).

Aplicabilidad: Incineración de todo el material fotográfico.

Plantas de referencia: Reino Unido

Bibliografía: - [tm 005, HMIP 1993]; [tm 106, Farrell, 1998].

Tabla 6.10: Hornos de fundición y copelación

Horno	Procesos usados	Ventajas	Desventajas
Alto horno	Fundición	Establecido.	El control de proceso debe desarrollarse. Es posible la inyección de material fino por las toberas.
Horno rotatorio	Fundición	Alta velocidad de fundición con oxígeno. La rotación produce una buena mezcla.	Proceso en discontinuo.
Horno eléctrico (resistencia, inducción, arco)	Fundición	Bajos volúmenes de gas. Condiciones reductoras. Alimentación a través de los electrodos.	Coste energético.
ISA Smelt	Fundición	Gama de material. Recuperación de otros metales, como Cu	Tamaño mínimo.
Horno de reverbero	Fundición y copelación	Establecido. Combina procesos.	Proceso en discontinuo.
Horno rotatorio de inyección superior o Horno rotatorio basculante de oxicomustible (TROF)	Fundición o copelación	Compacto, fácil de cerrar. Combina procesos.	Puede ser caro. Proceso en discontinuo.
Horno de tostación con recirculación de gas	Tostación de selenio, fundición	Transferencia de calor mejorada.	
Copela con inyección inferior de oxígeno	Copelación	Bajo consumo de combustible. Alto índice de recuperación y proceso. Los gases desprendidos se lavan con una capa fundida de litarge.	Proceso en discontinuo.
Copela	Copelación		Se basa enormemente en la recogida de vapores.

6.3.3 Recogida y eliminación de vapores/gases

Las técnicas discutidas en la sección 2.7 y 2.8 de este documento son técnicas a considerar para las distintas etapas de proceso involucradas en la producción de metales preciosos, etc. El uso de campanas secundarias para artesas, moldes y puertas de carga es también una técnica a considerar. Los procesos normalmente comportan operaciones a pequeña escala, por lo que técnicas como la hermetización y contención pueden ser relativamente fáciles y baratas de incorporar.

EJEMPLO 6.02 RECOGIDA DE VAPORES

Descripción: Zona común de carga y sangrado para un horno rotatorio.

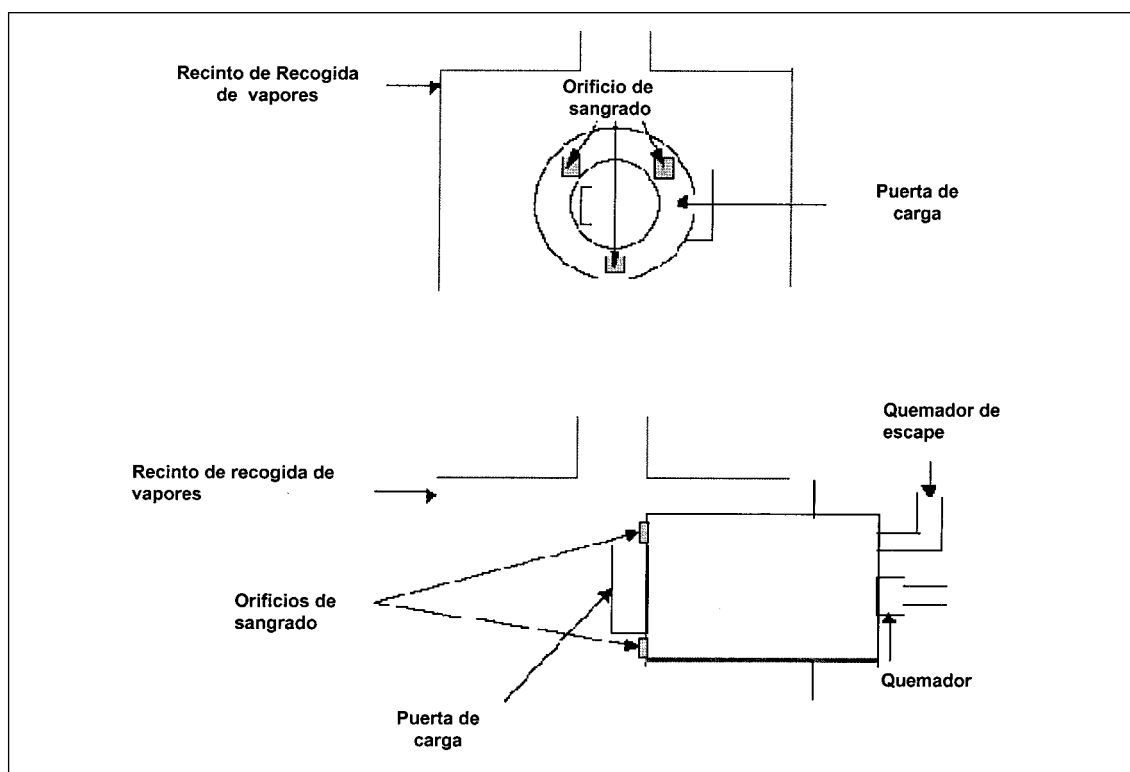


Figura 6-5: Sistema común de recogida de vapores.

El desgaste del revestimiento del horno puede hacer que los orificios de sangrado del lado de la puerta no permitan sangrar todo el metal.

Principales beneficios medioambientales: Recogida de vapores más fácil y eficaz desde un sólo punto.

Datos operativos: No disponibles.

Efectos sobre otros medios: Efecto positivo. Buena eficacia de recogida con consumo energético reducido en comparación con sistemas similares.

Economía: Bajo coste de modificación, uso viable en varias instalaciones.

Aplicabilidad: Todos los hornos rotatorios.

Plantas de referencia: Francia, Reino Unido

Bibliografía: - [tm 106, Farrell, 1998].

Existen diversos aspectos específicos de cada centro aplicables, algunos de los cuales se ha tratado anteriormente en este capítulo. Las tecnologías de proceso discutidas en este capítulo, junto con un sistema de eliminación apropiado, permiten cumplir las demandas de una estricta protección medioambiental. A continuación se detallan técnicas para eliminar los componentes de algunos de los gases de escape.

Tabla 6.11: Métodos de tratamiento químico para algunos compuestos gaseosos.

Reactivos utilizados	Compuestos en el gas de escape	Método de Tratamiento
Disolventes, COVs	COV, Olor	Contención, Condensación. Carbón activado, Biofiltro
Acido sulfúrico (+ azufre en combustible o materia prima)	Dióxido de azufre	Sistema de lavador húmedo o semiseco.
Agua Regia	NOCl, NO _x	Sistema de lavador cáustico
Cloro, HCl (para In, Ga etc)	Cl ₂	Sistema de lavador cáustico
Acido nítrico	NO _x	Oxidación y absorción, reciclaje, sistema de lavador
Na o KCN	HCN	Oxidación con peróxido de hidrógeno o hipoclorito
Amoníaco	NH ₃	Recuperación, sistema de lavador.
Cloruro amónico	Aerosol	Recuperación por sublimación, sistema de lavador.
Hidracina	N ₂ H ₄ (posible carcinógeno)	Lavador o carbono activado.
Borohidruro sódico	Hidrógeno (riesgo de explosión)	Evitar si es posible en proceso de MGP (especialmente Os, Ru)
Acido fórmico	Formaldehído	Sistema de lavador cáustico.
Clorato sódico/HCl	Oxidos de Cl ₂ (riesgo de explosión)	Control del punto final de proceso.

El hipoclorito no se permite en algunas regiones.

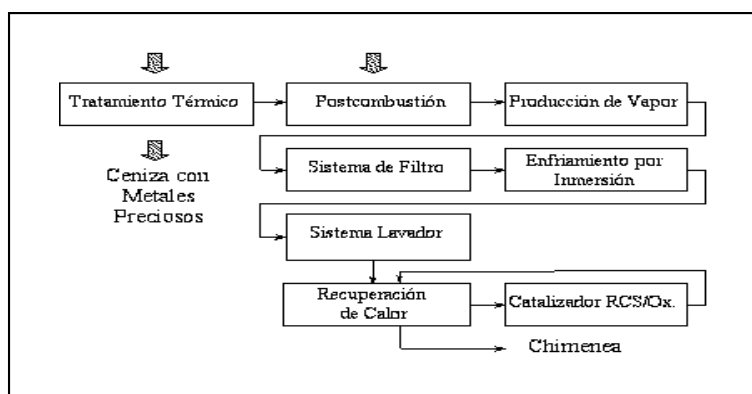
Los hornos de fusión también son utilizados en la industria. Se usan los hornos eléctricos (inducción, arco eléctrico, resistencia) y los calentados con gas/fuel oil. Los hornos de inducción evitan la producción de gases de combustión y el aumento del tamaño de las plantas de eliminación asociado.

Los procesos hidrometalúrgicos son muy importantes en algunos procesos de producción. Debido a que los procesos hidrometalúrgicos conllevan etapas de lixiviación y electrolíticas, los gases desprendidos como el HCl, necesitan ser recuperados o tratados. El desecho adecuado del material lixiviado y del electrolito usado también tiene que ser practicado. Las técnicas discutidas en la sección 2.9 para evitar las emisiones al agua, por ejemplo conteniendo los sistemas de desagüe, son relevantes al ser técnicas de recuperación de COVs y usar solventes benignos.

EJEMPLO 6.03 USO OF RCS Y RCNS

Descripción: Uso de RCS o RCNS en los procesos de metales preciosos.

Principales beneficios medioambientales: Eliminación de NO_x.



Datos operativos: No disponibles.

Efectos sobre otros medios: Uso de reactivos y energía.

Economía: Viable en una instalación.

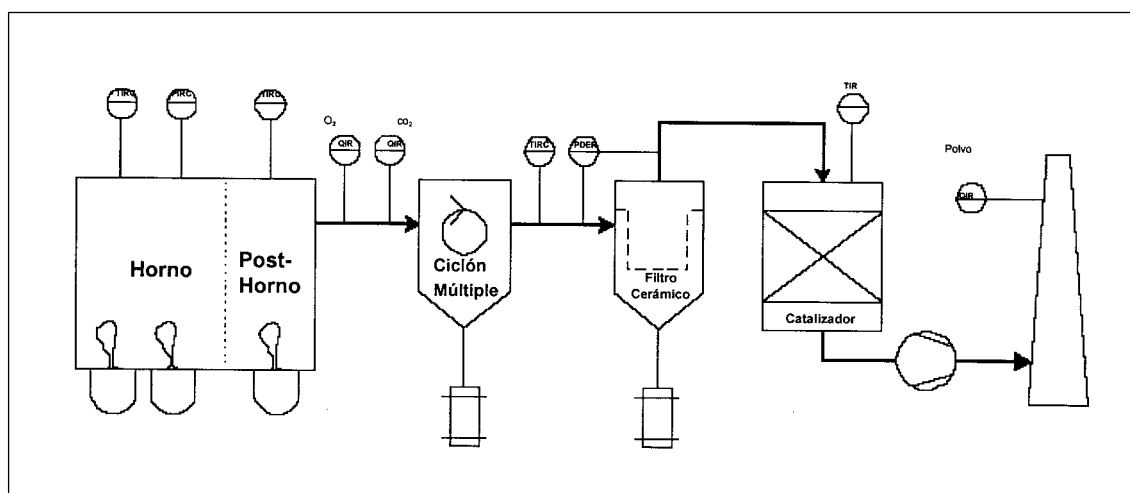
Aplicabilidad: No indicada.

Plantas de referencia: Alemania.

Bibliografía: [German response to second Draft].

EJEMPLO 6.04 DESTRUCCIÓN CATALÍTICA DE DIOXINAS

Descripción: Uso de un reactor catalítico para eliminar dioxinas.



Principales beneficios medioambientales: Eliminación de dioxinas

Datos operativos: Se consiguen niveles de $< 0,01 \text{ ng/Nm}^3$.

Efectos sobre otros medios: Uso de energía.

Economía: Viable en una instalación.

Aplicabilidad: No indicada.

Plantas de referencia: Alemania.

Bibliografía: [German response to second Draft].

6.3.4 Control de proceso

Los principios de control de proceso discutidos en la sección 2.6 son aplicables a los procesos de producción utilizados en este Grupo. Algunos de los hornos y procesos son susceptibles de mejora mediante la adopción de muchas de estas técnicas.

EJEMPLO 6.05 CONTROL DE PROCESO PARA EL HORNO MILLER

Descripción: En el proceso Miller, el oro se funde a unos 1000 °C y se inyecta cloro gas a través del material fundido. Las impurezas metálicas forman cloruros y forman una escoria o son volatilizadas. La absorción inicial de cloro es alta, y el exceso de cloro puede emitirse fácilmente. El control manual de la adición de cloro es difícil. La formación de la mayoría de cloruros metálicos es exotérmica, y puede usarse medición continua de la temperatura para controlar la velocidad de adición de cloro.

Principales beneficios medioambientales: Prevención de la emisión de cloro.

Datos operativos: La emisión de cloro libre a la atmósfera se informa de que es < 1 ppm tras un lavador de Venturi y un PE húmedo.

Efectos sobre otros medios: Positivos. Prevención del consumo excesivo de cloro.

Economía: No se ha determinado, pero los costes son bajos, operación viable establecida.

Aplicabilidad: Todos los procesos Miller.

Plantas de referencia: Reino Unido.

Bibliografía: [tm 005, HMIP 1993].

6.3.5 Agua residual

Se trata de un aspecto específico de cada centro, los sistemas de tratamiento existentes se indica que son de un alto estándar. Toda el agua residual debe ser tratada para eliminar los metales disueltos y sólidos, y las soluciones y residuos de cianuro deben también ser tratados. Las líneas de suministro de agua y de efluentes pueden ser separadas. Las técnicas detalladas en la sección 2.9 y 6.2.3 son las técnicas a considerar. En una serie de instalaciones, el agua de refrigeración y las aguas residuales tratadas, incluida el agua de lluvia, son reutilizadas o recicladas dentro de los procesos.

6.3.6 Técnicas generales

- Caracterización de las materias primas antes de su recepción para poder identificar las impurezas imprevistas y la contaminación, y tener en cuenta las dificultades de manipulación, almacenamiento y proceso, y transferir el material a otra planta de proceso si es conveniente.

- Muestreo y análisis de materias primas lo antes posible, con el fin de poder confirmar los aspectos comerciales y definir las opciones de proceso para una materia prima particular.
- Sistemas de manipulación de materias primas para minimizar las fugas de líquidos y la emisión de polvo. Durante el transporte y el almacenamiento deben usarse embalajes robustos.
- El almacenamiento de materias primas en recintos cerrados es necesario, con almacenamiento separado de las materias reactivas.
- Etapas de pretratamiento para película y papel fotográfico con un horno de secado rotatorio y postcombustión, seguido de un sistema de enfriamiento de cenizas de alto estándar. Es posible que haya que lavar el HCl del gas de escape y aplicar eliminación de polvo. En el caso de materias primas que contienen pequeñas cantidades de papel, procesos de lixiviación basados en tiosulfato sódico y enzimas.
- Etapas de pretratamiento para catalizadores y cantidades pequeñas de materiales que contengan MGP en incineradores de caja utilizando postcombustión si es necesario y filtros de tejido, lavadores, etc. diseñados profesionalmente y contruidos con un elevado estándar de calidad, de modo que se eviten fugas. La recuperación de calor en forma de producción o recuperación de energía debe aplicarse a ser posible.
- Pretratamiento de cantidades pequeñas de material en incineradores de caja cerrados utilizando equipo de recogida y eliminación diseñado profesionalmente, incluidos sistemas de postcombustión si es necesario.
- Uso de técnicas como calcinación o lixiviación/disolución si es posible para recuperar el material de soporte de los catalizadores. El material puede recuperarse y utilizarse como material para trituración, sales de aluminio, escoria inerte o material de soporte de catalizador.
- El uso de procesos probados de recuperación y refinado de metales preciosos en conjunción con sistemas de eliminación probados y eficaces de que disponga la explotación, que permitan conseguir los estándares medioambientales detallados en la sección 2.8 de este documento. El uso de cobre en lugar de plomo en el ciclo de fundición.
- Sistemas de extracción con disolventes que utilicen disolventes atóxicos si es posible. Uso de sistemas de contención y de recuperación y eliminación de COVs.
- Control de operación de los hornos para optimizar las condiciones operativas. Los parámetros clave son la temperatura en diversos puntos del horno y del sistema de gestión de gases, así como las concentraciones de oxígeno y monóxido de carbono y la presión del sistema. Estos parámetros deben utilizarse para controlar la velocidad de alimentación del material en la medida de lo posible.
- Control de proceso de las etapas de tratamiento químico e hidrometalúrgico y de la planta de eliminación utilizando métodos relevantes de modo que sea posible mantener las condiciones operativas al nivel óptimo y proporcionar alarmas para las condiciones que estén fuera del rango operativo aceptable.
- La recogida y reutilización de gases ácidos como HCl, HNO₃ y Cl₂. Tratamiento del CN presente en las corrientes de gas
- Diseño profesional de sistemas de recogida y eliminación de polvo, gases ácidos, CN, COVs y vapores metálicos. El uso de estos sistemas para evitar y reducir las emisiones al medio ambiente. Los estándares de emisión alcanzables se indican más adelante.

- Uso de sistemas de desagüe contenidos cuando sea posible en la planta. Tratamiento de efluentes de acuerdo con su contenido, y análisis de los mismos antes de su evacuación. Los líquidos de lavado deben ser también tratados y analizados antes de su evacuación.
- Análisis de los materiales de desecho antes de su transferencia a otros centros, para poder utilizar la vía correcta de desecho o recuperación.
- Los operarios de la planta deben recibir formación e instrucciones acerca de los procedimientos operativos correctos y los parámetros de control adecuados.
- Uso de buenas prácticas de mantenimiento para la planta de proceso, sistemas de eliminación y otros procesos asociados. Debe adoptarse un sistema de inspección para estos sistemas.

6.3.6 Consumo energético

La reutilización de energía o la producción de electricidad son técnicas a considerar siempre que las condiciones específicas del centro permitan su viabilidad económica.

6.4 Mejores Técnicas Disponibles

Para la comprensión de esta sección y de su contenido, se llama la atención del lector al prefacio de este documento, y en particular a la sección quinta del prefacio: “Cómo entender y utilizar el presente documento”. Las técnicas y niveles asociados de emisiones y/o consumos, o rangos de niveles, presentados en esta sección han sido determinados mediante un proceso iterativo que comporta los siguientes pasos:

- Identificación de los aspectos medioambientales claves del sector, que para la producción de metales preciosos son COVs, polvo, vapores, dioxinas, olores, NO, otros gases ácidos como cloro y SO₂, aguas residuales y residuos como lodo, polvo de filtro y escoria.
- Examen de las técnicas más relevantes para tratar estos aspectos clave.
- Identificación de los mejores niveles de comportamiento medioambiental, sobre la base de los datos disponibles en la Unión Europea y en todo el mundo.
- Examen de las condiciones en las que se consiguen estos niveles de comportamiento, como costes, efectos sobre otros medios o razones principales de la puesta en práctica de estas técnicas.
- Selección de las mejores técnicas disponibles (MTD) y de los niveles asociados de emisión y/o consumo para este sector en un sentido general, todo ello de acuerdo con el Artículo 2(11) y el Anexo IV de la Directiva.

La evaluación experta por parte de la Oficina Europea de IPPC y el Grupo Técnico de Trabajo (TWG) ha desempeñado un papel clave en cada uno de estos pasos y el modo en que aquí se presenta la información.

Sobre la base de estas técnicas de evaluación, y en la medida de lo posible, en este capítulo se presentan niveles de emisiones y consumos, asociados con el uso de las mejores técnicas disponibles, que se consideran apropiados para el sector en su conjunto y en muchos casos reflejan el funcionamiento real de algunas instalaciones del sector. Cuando se presentan niveles de emisiones o consumos “asociados con las mejores técnicas disponibles”, debe entenderse que ello significa que tales niveles representan el comportamiento medioambiental que podría

preverse como resultado de la aplicación, en este sector, de las técnicas descritas, teniendo en cuenta el equilibrio de costes y ventajas inherente a la definición de las MTD. No obstante, no son valores límite de consumo o emisión ni deben entenderse como tales. En algunos casos puede ser técnicamente posible conseguir mejores niveles de emisiones o consumos, pero debido a los costes involucrados o por la consideración de efectos sobre otros medios, no se consideran apropiados como mejor técnica disponible para el sector en su conjunto. No obstante, tales niveles pueden ser considerados justificados en casos más específicos en los que existan motivos especiales de puesta en práctica.

Los niveles de emisiones y consumos asociados con el uso de las mejores técnicas disponibles deben ser contemplados en el contexto de las condiciones de referencia que se especifiquen (ej. periodos de promedio).

El concepto de “niveles asociados con las MTD” arriba descrito debe distinguirse del término “nivel obtenible” utilizado en otros lugares de este documento. Cuando un nivel se describe como “obtenible” usando una técnica particular o una combinación de técnicas, debe entenderse que significa que se puede esperar conseguir el nivel a lo largo de un periodo de tiempo sustancial en una instalación o proceso bien mantenido y gestionado mediante tales técnicas.

Cuando se hallan disponibles, se facilitan datos relativos a costes junto con las técnicas presentadas en el capítulo anterior. Estos dan una indicación aproximada de la magnitud de los costes involucrados. No obstante, el coste real de la aplicación de una técnica dependerá mucho de la situación específica relativa, por ejemplo, a los impuestos, tasas y características técnicas de la instalación en cuestión. No es posible evaluar con detalle estos factores específicos de cada centro de producción. En ausencia de datos relativos a costes, las conclusiones sobre la viabilidad económica de las técnicas se extraen a partir de observaciones de las instalaciones existentes.

La intención es que las mejores técnicas disponibles generales de este capítulo sean un punto de referencia en relación al cual se juzgue el comportamiento presente de una instalación o se estudie una propuesta de una nueva instalación. De este modo servirán de ayuda en la determinación de las condiciones apropiadas “basadas en las mejores técnicas disponibles” para la instalación, o en el establecimiento de reglamentos de aplicación general conforme al Artículo 9(8). Esta previsto que las nuevas instalaciones puedan diseñarse para tener un comportamiento igual o incluso mejor que los niveles generales para las mejores técnicas disponibles aquí presentados. También se considera que las instalaciones existentes podrían moverse hacia los niveles generales para las mejores técnicas disponibles o incluso mejorarlos, con arreglo a la aplicabilidad técnica y económica de las técnicas en cada caso.

Aunque los BREFs no establecen normas de cumplimiento legal, tienen por finalidad facilitar información que sirva de referencia a la industria, los Estados miembros y el público acerca de los niveles obtenibles de emisiones y consumos al utilizar las técnicas especificadas. Los valores límite apropiados para cualquier caso específico deberán determinarse teniendo en cuenta los objetivos de la Directiva IPPC y las consideraciones locales.

Las Mejores Técnicas Disponibles están influenciadas por una serie de factores de este subsector y se requiere una metodología de examen de las técnicas. El enfoque utilizado se detalla a continuación.

- En primer lugar, la elección del proceso depende en gran medida de las materias primas disponibles par un centro en particular. Los factores más significativos son la composición, la presencia de otros metales incluidos, la distribución de sus tamaños (incluido el potencial para formar polvo) y el grado de contaminación por compuestos orgánicos. Básicamente puede haber materias primas primarias disponibles de una o

varias fuentes, materias primas secundarias de distinta calidad o una combinación de materias primas primarias y secundarias.

- En segundo lugar, el proceso debe ser adecuado para ser usado con los mejores sistemas de recogida y eliminación de gases disponibles. Los procesos de recogida y eliminación de vapores empleados dependerán de las características de los procesos principales, por ejemplo algunos procesos evitan las transferencias con cuchara y son por consiguiente más fáciles de cerrar. Otros procesos pueden tratar materiales reciclados con más facilidad y por consiguiente reducen el mayor impacto medioambiental evitando el desecho.
- Por último, se han tenido en consideración los aspectos del agua y los desechos, en particular la minimización de residuos para desecho y el potencial para utilizar los residuos y el agua en el mismo proceso o en otros procesos. La energía utilizada por los procesos y la eliminación es otro factor que se tiene en consideración en la elección de procesos.

La elección de la MTD en un sentido general es por lo tanto complicada y depende de los factores anteriores. Los requisitos variables significan que la MTD está influenciada principalmente por las materias primas disponibles en el centro de producción y la productividad requerida de la planta. Existen ventajas para algún proceso primario que sea capaz de aceptar algunos materiales secundarios.

Los siguientes puntos resumen la metodología recomendada utilizada en este trabajo:

- ¿Está el proceso probado y es fiable industrialmente?
- ¿Existen limitaciones en el material inicial que puede procesarse? ej. : En la fundición primaria, algunos procesos son adecuados para concentrado “limpio”, y otros para fundición de materiales complejos.
- El tipo de alimentación y otros metales contenidos en la misma (ej. Pb, Zn) influye en la selección del proceso.
- ¿Hay restricciones a nivel de producción? ej.: Un nivel superior demostrado o una productividad mínima requerida para que el proceso sea económico.
- ¿Pueden aplicarse al proceso las técnicas más recientes y eficaces de recogida y eliminación?
- ¿Pueden las combinaciones de procesos y sistemas de eliminación obtener los niveles de emisiones más bajos? Las emisiones asociadas se reportan más adelante.
- ¿Existen otros aspectos como la seguridad relacionados con los procesos?

En el momento presente, diversas combinaciones de procesos y sistemas de eliminación podían utilizarse con el máximo estándar medioambiental y cumplir los requisitos de las MTD. Los procesos varían en la productividad que puede alcanzarse y los materiales que pueden emplearse, por lo que se incluyen varias combinaciones. Todos los procesos potencial al máximo la reutilización de residuos y minimizan las emisiones al agua. La economía de los procesos varía. Algunos necesitan operar a una productividad elevada para conseguir una operación económica, mientras otros no pueden alcanzar productividades altas.

Las técnicas de recogida y eliminación utilizadas con estos procesos se han tratado en las técnicas a considerar en la determinación de las MTD, y si se aplican en combinación con el proceso metalúrgico producen un alto nivel de protección medioambiental.

Como se ha indicado en el prefacio general de este documento, esta sección propone técnicas y emisiones que se consideran compatibles con las MTD en general. La finalidad es proporcionar indicaciones generales de los niveles de emisiones y consumos que pueden considerarse como un punto de referencia apropiado de un comportamiento basado en las MTD. Esto se hace indicando los niveles alcanzables en rangos aplicables por lo general a plantas nuevas tanto nuevas como modernizadas. Las instalaciones existentes pueden tener factores, como limitaciones de espacio o altura, que impidan la plena adopción de las técnicas.

El nivel varía asimismo con el tiempo según el estado del equipo, su mantenimiento y el control de proceso de la planta de eliminación. La operación del proceso de origen influye también en el rendimiento, ya que es probable que existan variaciones en la temperatura, el volumen de gas e incluso en las características del material a lo largo de un proceso o carga. Las emisiones alcanzables son por lo tanto sólo una base a partir de la cual puede juzgarse el comportamiento real de la planta. La dinámica del proceso y otros aspectos específicos del centro deben tenerse en consideración a nivel local. Los ejemplos dados en la sección sobre técnicas a considerar en la determinación de las MTD indican las concentraciones asociadas con algunos procesos existentes [tm 137 Cu Expert Group 1998].

6.4.1 Manipulación y almacenamiento de materiales

Las conclusiones extraídas para las Mejores Técnicas Disponibles para las etapas de manipulación y almacenamiento de materiales se detallan en la sección 2.17 de este documento, y son aplicables a los materiales de este capítulo.

6.4.2 Selección de procesos

No es posible concluir que un solo proceso de producción pueda aplicarse a este grupo de metales. Los procesos pirometalúrgicos e hidrometalúrgicos que se aplican por el momento forman la base de las MTD, pero además deben utilizarse en conjunción con ellas los factores generales y las técnicas de recogida y eliminación de vapores descritas anteriormente y en el Capítulo 2.

El uso de la vía del cobre para la fundición de metales preciosos tiene un menor potencial de emisión de plomo a todas las partes del medio ambiente, y debe aplicarse si la combinación de materias primas, equipos y productos lo permite.

6.4.2.1 Procesos de pretratamiento

Los procesos de pretratamiento se han descrito anteriormente en este capítulo y están diseñados para el tratamiento y muestreo de los materiales entrantes. Se ha establecido una amplia gama de procesos para los muchos materiales utilizados, y no es posible elegir un solo proceso de pretratamiento. Los principios de MTD para pretratamiento son por consiguiente la forma en que se manipulan y transfieren los materiales, la forma en que se contiene y controla el proceso, y el uso de sistemas de eliminación robustos y eficaces para los materiales y reactivos utilizados.

Estos aspectos se tratan en las secciones 2.3 a 2.10. En la tabla 6.11 se muestran sistemas de tratamiento químico para algunos de los productos de las reacciones.

6.4.2.2 Etapas pirometalúrgicas

Tabla 6.12: Opciones de hornos para metales preciosos

Técnica Aplicada	Materias Primas	Comentarios
Horno Miller	Aleación de oro	Inducción o combustión a fuel oil. Control de temperatura o medición de cloro. Sistemas de recogida eficaces.
Hornos de copelación. BBOC	Aleaciones de plata (con Cu, Pb).	La inyección de oxígeno con lanza con un horno de reverbero o BBOC ofrece un menor consumo de energía y un mayor índice de recuperación.
TBRC y TROF	Concentrados mixtos, limos y materiales secundarios.	Con materiales de cobre/plomo. Horno cerrado.
Alto Horno	Restos, cenizas y concentrado.	Requiere control moderno, postcombustión y eliminación eficaz. Puede ser necesaria la eliminación de gases ácidos.
Horno de tostación con recirculación de gas	Limos anódicos.	Eliminación y recuperación de selenio.
Horno Rotatorio	Cenizas y concentrado.	Utiliza oxcombustible. Se requiere una recogida eficaz de vapores a lo largo del proceso.
Horno Eléctrico	Cenizas y concentrado.	Horno cerrado. Alimentación a través de los electrodos. Los volúmenes de gas pueden ser menores.
Horno ISA Smelt	Concentrados mixtos y materiales secundarios.	Con materiales de cobre/plomo

6.4.2.3 Etapas hidrometalúrgicas

Esencialmente las tecnologías de proceso discutidas en este capítulo, en combinación con una eliminación adecuada, cumplen las demandas de una estricta protección medioambiental. Se facilita un ejemplo de la recogida del cloro gas que se desprende en el ánodo durante las fases de electro-recuperación, lixiviación y refinado. Otras técnicas incluyen la contención de los vapores de disolvente utilizando reactores de extracción con disolventes cerrados, así como la recogida y reutilización de disolventes y otras materias. El uso de los ciclos de recogida descritos en la sección 6.2 es particularmente relevante, así como los métodos de tratamiento químico para los productos de reacción que se muestran en la tabla 6.11. La importancia de los componentes de cualquier COV depende del disolvente utilizado y debe determinarse localmente.

6.4.3 Recogida y eliminación de gases

Los sistemas de recogida de vapores utilizados deben explotar los sistemas cerrados de horno y pueden diseñarse para mantener una depresión en el horno que evite las fugas y emisiones fugitivas. Deben emplearse sistemas que mantengan la hermeticidad del horno o instalar campanas. Ejemplos de ello son las adiciones de material a través de toberas o lanzas y el uso de válvulas rotatorias robustas en los sistemas de alimentación. La recogida de vapores secundarios es cara y consume mucha energía, pero es necesaria en el caso de algunos hornos. El sistema utilizado debe ser un sistema inteligente capaz de focalizar la extracción de vapores en el lugar de origen y con la duración de la emisión.

Las Mejores Técnicas Disponibles para sistemas de tratamiento de gases y vapores son las que utilizan enfriamiento y recuperación de calor si es práctico antes del filtro de tejido. Los filtros de tejido que utilizan materiales modernos de alto rendimiento en una estructura bien construida y mantenida son aplicables. Incluyen sistemas de detección de rotura de bolsa y métodos de limpieza en línea. El tratamiento de gases para las etapas de fundición o incineración debe incluir una etapa de eliminación de dióxido de azufre y/o postcombustión, si se considera necesario para evitar problemas de calidad atmosférica a nivel local, regional, o de largo alcance, o si puede haber dioxinas presentes.

Tabla 6.13: Aplicaciones de eliminación consideradas como Mejores Técnicas Disponibles

Etapa de Proceso	Componentes en el Gas de Escape	Opción de eliminación
Manipulación de materias primas	Polvo y metales.	Correcto sistema de almacenamiento. Recogida de polvo y filtro de tejido.
Pretratamiento térmico de materias primas	Polvo y metales.	Pretratamiento correcto. Recogida de gas y filtro de tejido.
Incineración de restos y película	Compuestos orgánicos*	Operación de proceso, postcombustión, enfriamiento correcto de los gases y filtro de tejido.
Tostación y fundición.	Polvo y metales. Monóxido de carbono y compuestos orgánicos *. Dióxido de azufre	Operación de proceso, recogida de gases, enfriamiento y filtro de tejido. Postcombustión, inyección de carbono. Lavador si es necesario.
Tostación de selenio.	Polvo y metales. Dióxido de azufre.	Operación de proceso, recogida de gases, enfriamiento y eliminación de polvo Lavador y PE húmedo.
Disolución y refinado químico.	Neblina, metales y gases ácidos Otros gases	Operación de proceso y recogida de gases con lavador oxidante. Ver tabla 6.11.
Destilación.	Cloruro, bromuro y tetróxidos.	Recinto cerrado. Absorbedor/condensador en el lavador
Extracción con disolventes.	COVs y olores	Contención, condensador. Carbón activo o biofiltro si es necesario.
Electro-recuperación	Neblinas ácidas	Recogida de gases y lavado/eliminación de neblinas.
Refinado térmico (Proceso Miller)	Polvo y metales. Cloro.	Operación de proceso, recogida de gases, lavador y PE húmedo.
Fusión, aleación y moldeo.	Polvo y metales. Compuestos orgánicos*	Operación de proceso, recogida de gases, lavador y PE húmedo. Operación de proceso, postcombustión, enfriamiento y filtro de tejido.
Tratamiento de escorias y copelación.	Polvo y metales.	Operación de proceso, recogida de gases, enfriamiento y filtro de tejido.

Los gases ácidos y los sistemas de recuperación de disolventes y las etapas asociadas de recuperación de polvo y metales son las descritas en la sección 2.8 de este documento. Los sistemas de recogida de vapores deben seguir la mejor práctica detallada en las prácticas descritas en la sección 2.7. El uso o reciclaje de ácidos, escorias, limos y polvos de filtro se considera parte de los procesos.

Otros sistemas de eliminación se consideran aplicables para otras partes del proceso, y en la tabla superior se muestra un resumen de los mismos.

6.4.3.1 Emisiones a la atmósfera asociadas con el uso de las MTD

Las emisiones a la atmósfera incluyen las emisiones capturadas/eliminadas de las diversas fuentes, más las emisiones fugitivas o no capturadas de dichas fuentes. Los modernos sistemas de eliminación con una buena operación producen la eliminación de contaminantes, y la información disponible en el momento presente indica que las emisiones fugitivas pueden ser la máxima contribución a las emisiones totales a la atmósfera.

Para todos los procesos, las emisiones totales a la atmósfera se basan en las emisiones de:

- La manipulación y almacenamiento de materiales, así como las etapas de secado, peletización, sinterización, tostación y fundición.
- Los procesos de volatilización de escorias o metales.
- Las etapas de refinado químico, refinado químico y electro-recuperación.
- Las etapas de fusión, aleación, moldeo, etc.

Las emisiones fugitivas pueden ser muy significativas y pueden predecirse a través de la eficacia de captura de los gases de proceso y mediante mediciones de control medioambiental (ver sección 2.7). Pueden expresarse en gramos por año o gramos por tonelada de metal producido. Las emisiones recogidas pueden también expresarse en estos términos o, preferiblemente, en términos de concentración.

Para la mayoría de parámetros de emisiones a la atmósfera se aplican los datos facilitados en la sección 2.8 para los distintos tipos de eliminación (ej. el rango de emisiones obtenible con un filtro de tejido), y otros factores como la concentración de metales se derivan de ellos. Las siguientes tablas resumen las emisiones recogidas y fugitivas a la atmósfera.

Tabla 6.14: Emisiones a la atmósfera de procesos metalúrgicos complejos utilizados para la recuperación de metales preciosos en conjunción con producción de cobre y plomo

Contaminante	Rango asociado con el uso de las MTD	Técnicas que puede usarse para alcanzar estos niveles	Comentarios
Corrientes de gas pobres en SO ₂ (~ 1 – 4%)	> 99,1	Planta de ácido sulfúrico de contacto simple o WSA (el contenido de SO ₂ del gas de salida depende de la concentración en el gas de alimentación)	Para gases pobres en SO ₂ . Se combina con un lavador seco o semiseco para reducir la emisión de SO ₂ y producir yeso si hay mercado disponible.
Corrientes de gas ricas en SO ₂ (> 5%)	Factor de conversión > 99,7%	Planta de ácido sulfúrico de doble contrato (El contenido de SO ₂ del gas de salida depende de la concentración del gas de entrada). Un eliminador de neblinas puede ser apropiado para la eliminación final de SO ₃ .	Se alcanzarán niveles muy bajos de los otros contaminantes del aire debido al tratamiento intensivo de los gases antes de la planta de contacto (lavado húmedo, PE húmedo y, si es necesario, eliminación de mercurio) para asegurar la calidad del H ₂ SO ₄ producido.

Nota. Emisiones recogidas solamente.

Las emisiones asociadas se indican como medias diarias basadas en una monitorización continua durante el periodo operativo. En casos en los que la monitorización continua no es practicable, el valor será el promedio a lo largo del periodo de muestreo. En cuanto al sistema de eliminación empleado, las características del gas y el polvo se tendrán en cuenta en el diseño del sistema, y se utilizará la temperatura correcta.

Tabla 6.15: Emisiones a la atmósfera asociadas con el uso de las MTD de la extracción y refinado químico, electro-recuperación y extracción con disolventes para recuperación de metales preciosos

Contaminante	Rango asociado con el uso de las MTD	Técnicas que puede usarse para alcanzar estos niveles	Comentarios
Neblinas ácidas Gases ácidos SO ₂ Amoníaco	< 50 mg/Nm ³ < 5 mg/Nm ³ < 50 mg/Nm ³ < 5 mg/Nm ³	Eliminador de neblinas Lavador alcalino/oxidante húmedo Lavador alcalino húmedo Lavador ácido	Un eliminador de neblinas permite la reutilización del ácido recogido.
Cloro, bromo, tetróxidos	< 2,0 mg/Nm ³	Lavador oxidante	
NOx	< 100 mg/Nm ³	Lavador oxidante	Recuperación de ácido nítrico seguida de eliminación de trazas. El rango no es alcanzable cuando se utiliza agua regia.
COVs o disolventes como C	< 5 mg/Nm ³	Contención, condensador, filtro de carbón activado o biofiltro.	

Nota. Emisiones recogidas solamente.

Las emisiones asociadas se indican como medias diarias basadas en un a monitorización continua durante el periodo operativo. En casos en los que la monitorización continua no es practicable, el valor será el promedio a lo largo del periodo de muestreo. En cuanto al sistema de eliminación empleado, las características del gas y el polvo se tendrán en cuenta en el diseño del sistema, y se utilizará la temperatura correcta.

Las emisiones de metales dependen en gran medida de la composición del polvo producido por los procesos. La composición varía ampliamente y está influenciada a) por el proceso que es la fuente del polvo y b) por las materias primas que se procesan. Por ejemplo, el polvo producido por una fundición es totalmente distinto del producido durante la incineración. El contenido metálico del polvo puede pues variar ampliamente entre procesos. Además, para hornos similares hay variaciones significativas en el contenido de metales debido al uso de diversos tipos de materias primas. Por consiguiente no es muy preciso detallar las concentraciones específicas alcanzables para todos los metales emitidos a la atmósfera en este documento. Este aspecto es específico de cada centro.

Algunos metales tienen compuestos tóxicos que pueden emitirse de los procesos, y que deben reducirse para cumplir las normativas específicas de calidad del aire locales, regionales o de largo alcance. Se considera las concentraciones bajas de metales pesados están asociadas con el uso de modernos sistemas de eliminación de alto rendimiento como filtro de tejido con membrana, siempre que la temperatura operativa sea correcta y las características del gas y del polvo se tengan en consideración en el diseño.

Tabla 6.16: Emisiones a la atmósfera asociadas con el uso de MTD del pretratamiento de materiales (incluida incineración), tostación, copelación, fundición, refinado térmico y fusión para la recuperación de metales preciosos

Contaminante	Rango asociado con el uso de las MTD	Técnicas que puede usarse para alcanzar estos niveles	Comentarios
Polvo	1 - 5 mg/Nm ³	Filtro de tejido. Filtro cerámico.	Los filtros de tejido de alto rendimiento pueden alcanzar niveles bajos de metales pesados. La concentración de metales pesados está ligada a la concentración de polvo y la proporción de metales en el polvo.
Cloruros, fluoruros y gases ácidos	SO ₂ < 100 mg/Nm ³ Cloruros < 5 mg/Nm ³ Fluoruros < 1 mg/Nm ³	Lavador alcalino húmedo o semiseco.	
NO _x	< 100 mg/Nm ³ < 100 - 300 mg/Nm ³	Quemador bajo en NO _x RCS o RCNS Quemador de oxcombustible.	Los valores más elevados están asociados con el enriquecimiento con oxígeno para reducir el uso energético. En estos casos, el volumen de gas y la masa de las emisiones se reduce.
Total carbono orgánico como C	< 5 - 15 mg/Nm ³	Postcombustión. Combustión optimizada.	Pretratamiento del material secundario para eliminar los recubrimientos orgánicos si es necesario
Dioxinas	< 0,1 - 0,5 ng TEQ/Nm ³	Sistema de eliminación de polvo de alta eficacia (ej. filtro de tejido), postcombustión seguida de enfriamiento rápido con agua. Hay otras técnicas disponibles (ej. adsorción sobre carbón activado, catalizador de oxidación).	Puede ser necesario el tratamiento de un gas limpio y exento de polvo para conseguir niveles bajos.

Nota. Emisiones recogidas solamente.

Las emisiones asociadas se indican como medias diarias basadas en una monitorización continua durante el periodo operativo. En casos en los que la monitorización continua no es practicable, el valor será el promedio a lo largo del periodo de muestreo. En cuanto al sistema de eliminación empleado, las características del gas y el polvo se tendrán en cuenta en el diseño del sistema, y se utilizará la temperatura correcta. Para eliminación de SO₂ o de carbono total, la variación en la concentración en los gases brutos durante los procesos en discontinuo puede afectar el rendimiento del sistema de eliminación.

6.4.4 Agua residual

Se trata de un aspecto específico de cada centro de producción. Todas las aguas residuales deberán tratarse para eliminar sólidos, metales, aceites/alquitrans y componentes absorbidos, y se neutralizarán si es necesario.

Para la producción primaria y secundaria, las emisiones totales al agua se basan en:

- El sistema de tratamiento o enfriamiento de cenizas
- Las secciones de recuperación electrolítica, lixiviación y disolución.
- El sistema de tratamiento de aguas residuales.

La tabla siguiente muestra las concentraciones que pueden conseguirse con los métodos adecuados de tratamiento de efluentes, por ejemplo la precipitación de iones metálicos como sulfuro.

Tabla 6.17: Emisiones al agua asociadas con el uso de las MTD

Componentes principales [mg/l]				
Ag	Pb	Hg	Cu	Ni
0,02	0,05	0,01	0,3	0,03

Nota: Los rangos asociados se basan en promedios diarios u horarios según el método de medición.

6.4.5 Residuos de proceso

El uso o reciclaje de escorias y residuos se considera como parte de los procesos. Los procesos de producción en este sector han sido desarrollados por la industria para potenciar al máximo la reutilización de la mayoría de los residuos de proceso de las unidades de producción o para producir residuos en una forma que permita su uso en el proceso y en otros procesos de producción de metales no féreos.

Las emisiones al suelo son por consiguiente muy específicas del centro de producción y de los materiales, y dependen de los factores discutidos anteriormente. Por consiguiente, no es posible producir una tabla típica realista de las cantidades asociadas con el uso de las MTD sin detallar la especificación de las materias primas. Los principios de MTD incluyen la prevención y minimización de residuos, así como la reutilización de residuos cuando resulte práctico.

6.4.6 Costes asociados con las técnicas

Se han recopilado datos de costes para gran diversidad de variaciones de procesos y sistemas de eliminación. Los datos de costes son muy específicos de los centros y dependen de numerosos factores, pero los márgenes indicados permiten realizar algunas comparaciones. Los datos se facilitan en un apéndice de este documento, con el fin de poder comparar los costes de los procesos y sistemas de eliminación en el conjunto de la industria de metalurgia no férrea.

6.5 Tecnologías Emergentes

- El proceso 'J' no se utiliza en Europa, pero puede trabajar con un inventario menor de oro en comparación con otros procesos de refinado de oro. Utiliza una solución de yoduro regenerable para disolver oro impuro (< 99,5%). El oro se reduce con hidróxido potásico, se separa, lava y seca, convirtiéndolo en un polvo que contiene un 99,995 % de oro. La solución de la etapa de reducción se alimenta a la célula electrolítica, en la que las impurezas y el yoduro de oro no reducido se depositan en el cátodo y son extraídos para proceder a su recuperación en un circuito de metales preciosos. La solución se transfiere luego a una célula electrolítica con diafragma equipada con electrodos inertes. La solución

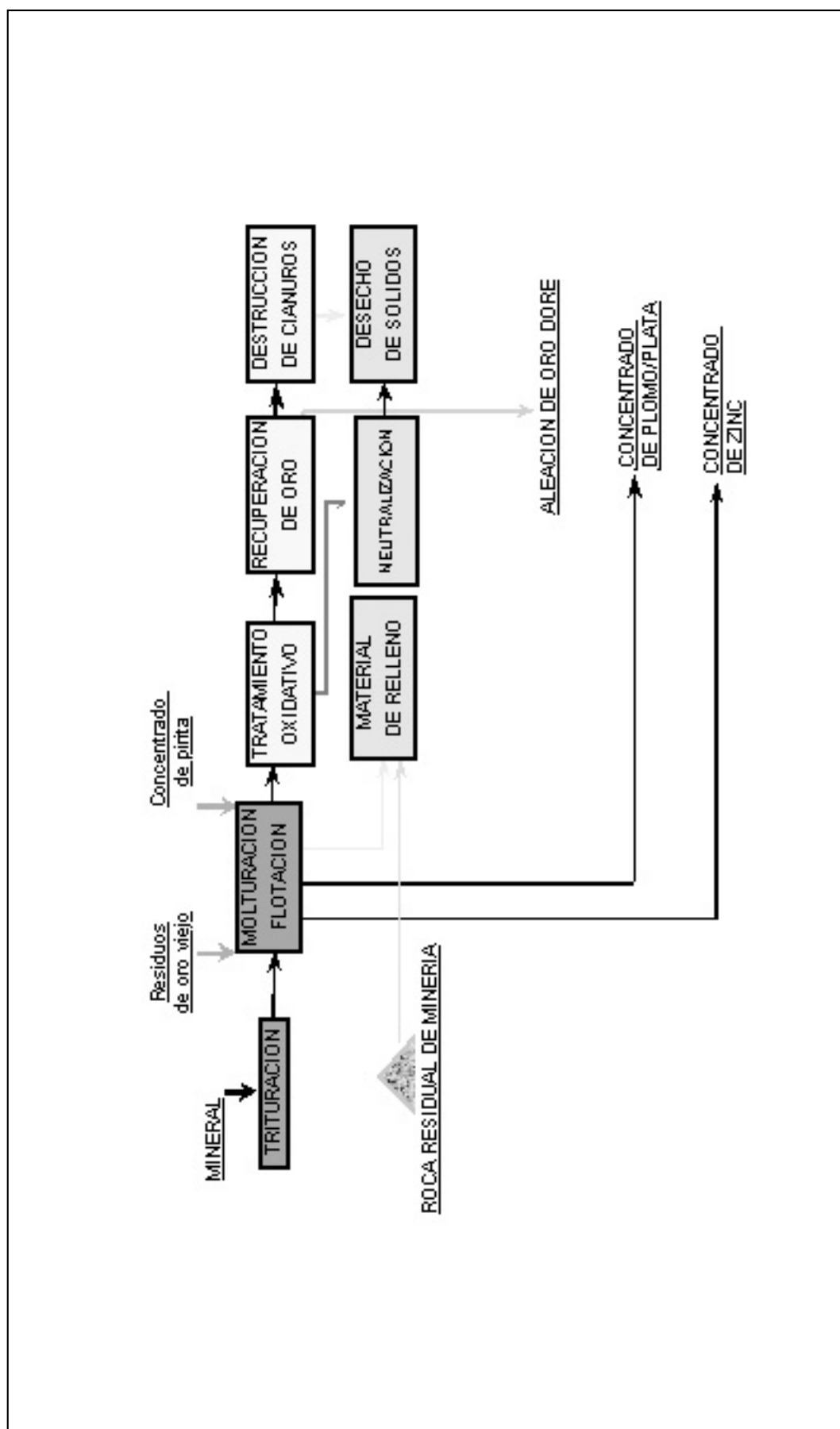


Figura 6.7: Diagrama de flujo de tratamiento de minerales.

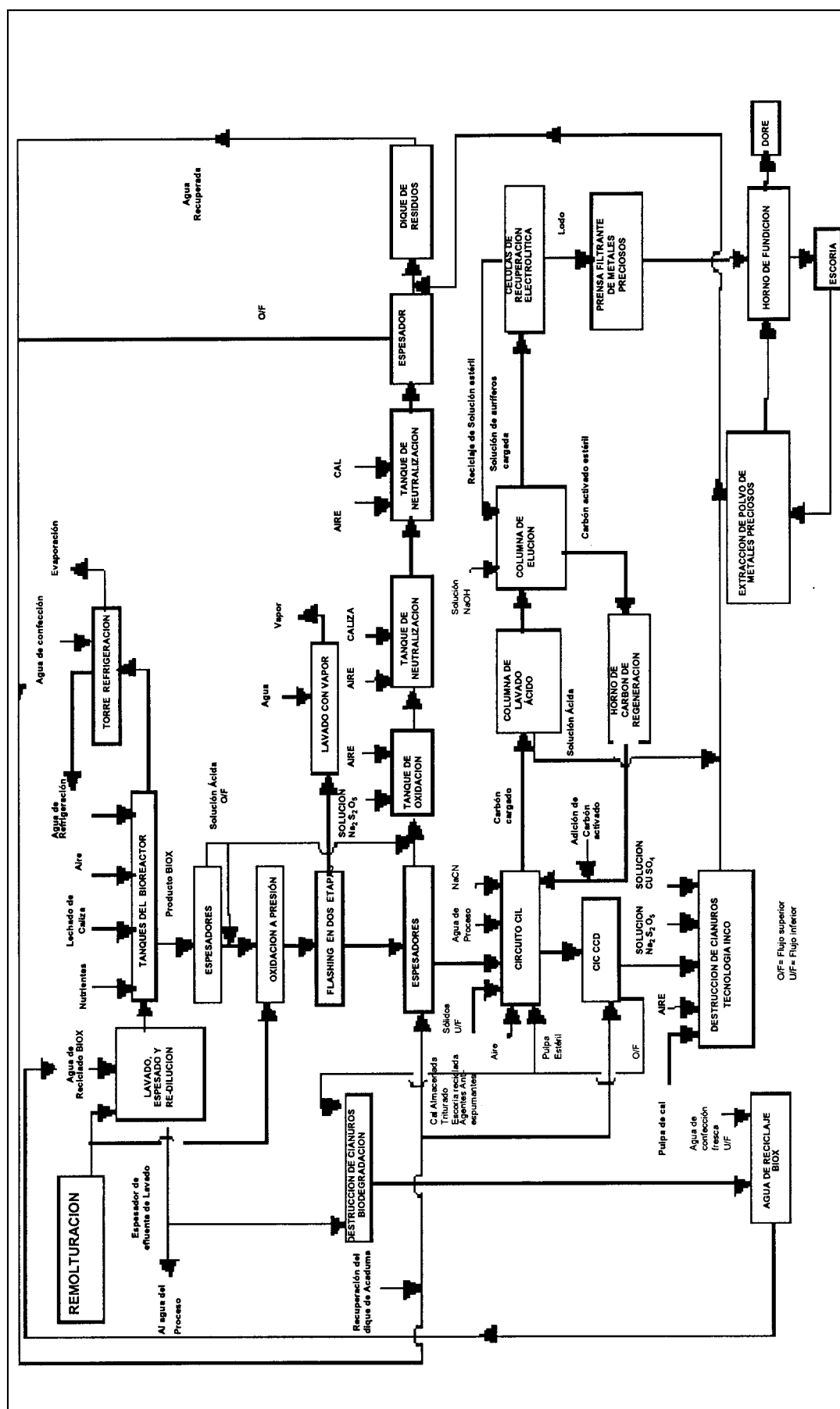


Figura 6.8: Diagrama de flujo de procesos metalúrgicos.

de yoduro producida en el compartimento de ánodos y la solución de KOH producida en el compartimento de cátodos se reciclan [tm 5, HMIP PM 1993].

- La vía del cobre para la fundición de las materias primas secundarias que contienen plata evita la emisión de compuestos de plomo a la atmósfera. Ha sido utilizada en fase de demostración en una instalación en el Reino Unido y es la ruta utilizada inherentemente en las refinerías de cobre.
- Se ha diseñado un proceso para tratar concentrado de pirita que contiene partículas microscópicas de oro ($< 1\mu\text{m}$) para producir un mineral de oro, un concentrado de plomo/plata y un concentrado de zinc [tm 216, Gryllia 1999]. El tratamiento del mineral y los diagramas de flujo metalúrgicos se muestran a continuación.

7 PROCESOS PARA LA PRODUCCIÓN DE MERCURIO

7.1 Técnicas y Procesos Aplicados

El mercado del mercurio ha sufrido un declive en los últimos años, y esto ha tenido un efecto significativo sobre el sector. La producción primaria a partir de mineral se realiza ahora en campañas de producción a lo largo de unos pocos meses al año. La producción a partir del contenido de mercurio de otros procesos de metales no férricos no puede reducirse de esta manera, y los productores de cobre, plomo y zinc que producen mercurio a partir de los sistemas de lavado anteriores a las plantas de ácido sulfúrico pueden producir calomelanos desde el proceso Boliden-Norzink, que puede almacenarse o desecharse. La producción secundaria de mercurio a partir del tratamiento de amalgama dental y lámparas se realiza generalmente como servicio de desmercurización para producir material de alimentación libre de mercurio para recuperación de metales preciosos o desecho.

7.1.1 Producción primaria

7.1.1.1 Producción a partir de cinabrio

En Europa sólo hay un productor de mercurio a partir de mineral de cinabrio, pero el proceso es similar al de otros productores mundiales. La principal diferencia es el mayor contenido de mercurio del mineral europeo, lo que significa que el mineral no debe ser concentrado [tm 70, Mercury Expert Group 1998; tm 71, Mercury Congress 1974].

La roca que contiene cinabrio (HgS) se tritura en dos etapas a ~25 mm, utilizándose un sistema de extracción y filtros de bolsa para tratar el polvo de las trituradoras y transportadores. La roca triturada se calienta a 750 °C en hornos Herreschoff, que tienen 8 soleras y utilizan propano como combustible [tm 206, TGI 1999]. El cinabrio se condensa en un sistema compuesto por 32 condensadores de acero refrigerados por agua, y se recoge. Los gases se evacúan a través de una chimenea tras pasar a través de un lavador de agua, que absorbe algo de dióxido de azufre. El material tostado se descarga desde la parte inferior del horno y se enfría en aire, la roca queda libre de mercurio y se vende para construcción de carreteras.

El mercurio condensado se lava con sosa cáustica y sulfuro sódico, y el material se prensa en un filtro. El mercurio es luego destilado para obtener una pureza del 99,9%. Los residuos de destilación contienen un 5% de mercurio y se peletizan con cemento y se devuelven al horno para su recuperación [tm 206, TGI 1999].

El agua de refrigeración y el agua del lavador se recirculan. Hay un sangrado del sistema, que se neutraliza con sosa cáustica y se trata con sulfuro sódico para precipitar sulfuro de mercurio. El efluente pasa a través de un filtro de carbón activado antes de su evacuación en un río [tm 70, Mercury Expert Group 1998].

7.1.1.2 Producción a partir de los minerales y concentrados de otros metales

La otra fuente significativa de mercurio primario es el mercurio recuperado durante la producción de otros metales no férricos. Se ha informado de que el contenido de mercurio está entre 0,02 y 0,8 kg por tonelada de metal (Cu, Zn o Pb) [tm 120, TU Aachen 1999]. Estos procesos eliminan mercurio de los caudales de gas del horno de tostación o fundición antes de la producción de ácido sulfúrico y se describen en la sección 2.8 y en las secciones para la producción de estos metales [tm 26, PARCOM 1996]. Cabe resaltar que el mercurio que no es capturado por la etapa de

eliminación aparecerá en el ácido sulfúrico producido, la mayoría de procesos alcanzan < 0.1 ppm de mercurio en el ácido sulfúrico. El mercurio se recupera normalmente de los residuos producidos por los distintos procesos de lavado [tm 120, TU Aachen 1999].

7.1.2 Producción secundaria

Además, diversas empresas operan sistemas de recuperación de mercurio utilizando amalgama dental y pilas de óxido de plata como materias primas [tm 16, HMIP Mercury 1993]. Normalmente, estos materiales se suministran en bidones a un armario de recepción que dispone de extracción de vapores. Las pilas y pastas se cargan en receptáculos adecuados para introducirse en la retorta del horno. La temperatura de la retorta se eleva hasta 700 °C mediante calentamiento indirecto y se aplica un vacío de ~100 mmHg, lo que extrae el mercurio de un sustrato complejo. Los ciclos de calentamiento son de hasta 18 horas. Los gases pasan a través de un condensador de acero, y se utiliza un sistema de refrigeración cerrado. El mercurio se condensa en crisoles cerrados y se transfiere periódicamente a almacenamiento.

El vacío puede producirse mediante una serie de medios, por ejemplo un eyector de agua, y puede usarse una bomba de anillo de agua para permitir la alimentación húmeda de material. Las bombas de vacío descargan a un sistema de lavador para eliminar el mercurio.

7.2 Niveles Actuales de Emisiones y Consumos

Los datos de emisiones y consumos para otros procesos de metales no férreos que también producen mercurio se facilitan en los capítulos referidos a cobre y zinc/plomo. Estos procesos producen generalmente mercurio o calomelanos en el rango de 0,02 a 0,8 kg de mercurio por tonelada de metal producido, según el contenido de mercurio del concentrado [tm 120, TU Aachen 1999].

7.2.1 Mercurio primario

Hay emisiones potenciales de mercurio y sus compuestos, de dióxido de azufre y de materias en forma de partículas a la atmósfera y al agua. La roca tostada y los lodos de tratamiento de efluentes incluyen los residuos sólidos.

Tabla 7.1: Emisiones a la atmósfera de la producción primaria

Estación	Hg a la atmósfera mg/Nm ³ producido	kg de Hg por tonelada de Hg	Dióxido de Azufre mg/Nm ³
Invierno	10 - 15	5 - 10	
Verano	15 - 20	10 - 20	

Nota: La diferencia estacional es debida a la variación de temperatura en los condensadores.
No hay datos disponibles sobre SO₂.

Tabla 7.2: Emisiones al agua de la producción primaria

Año	Hg en agua, ppb	Volumen, m ³
1993	4	31.000
1994	28	11.000
1995	66	32.500
1996	83	29.000
1997	67	45.500

Tabla 7.3: Emisiones a la atmósfera de la producción secundaria

Estación	Hg a la atmósfera mg/Nm ³ producido	kg de Hg por tonelada de Hg	Dióxido de Azufre mg/Nm ³
1997	7	0,002	

7.2.2 Mercurio secundario

Tabla 7.4: Emisiones al agua de la producción secundaria

Año	Hg en agua, ppb	Volumen, m ³
1997	0,3 g/tonelada	

7.2.3 Residuos de proceso

La producción de metales está relacionada con la generación de varios subproductos, residuos y desechos, que también se incluyen en el Catálogo Europeo de Desechos (Decisión del Consejo 94/3/CEE). A continuación se detallan los residuos específicos de los procesos más importantes.

La roca tostada libre de mercurio se emplea en aplicaciones de construcción. Representa más del 90% de la cantidad de materia prima.

Los lodos del proceso de tratamiento de aguas residuales de la producción tanto primaria como secundaria contienen sulfuro de mercurio o calomelanos. En la producción primaria, este material se peletiza y se devuelve al horno para recuperar el mercurio. En la producción secundaria, esto no es siempre posible y las cantidades pequeñas se desechan.

7.3 Técnicas a Considerar en la Determinación de las MTD

Esta sección presenta una serie de técnicas para la prevención o reducción de las emisiones y residuos, así como técnicas para la reducción del consumo global de energía. Todas ellas están disponibles comercialmente. Se facilitan ejemplos para demostrar las técnicas, que ilustran un alto nivel de comportamiento medioambiental. Las técnicas que se dan en los ejemplos dependen de la información facilitada por la industria, los Estados Miembros Europeos y la Oficina Europea de IPPC. Las técnicas generales descritas en el Capítulo 2 sobre “procesos comunes” son aplicables en gran medida a los procesos en este sector e influyen en el modo en que se controlan y utilizan los procesos principales y asociados.

Los procesos descritos anteriormente son limitados en cuanto a su variedad y representan la tecnología empleada a nivel mundial. Por consiguiente, constituyen las técnicas a considerar en la determinación de las MTD. No obstante, existen diversas técnicas utilizadas por otros procesos de metales no féreos para reducir las emisiones de mercurio, y estas técnicas son también aplicables a la producción de mercurio a partir de materias primas primarias y secundarias. Las técnicas a considerar que se describen en el Capítulo 2 “procesos comunes” son también aplicables a los sistemas de manipulación y pretratamiento de materias primas, al control de proceso y a los sistemas de eliminación. La jerarquía de prevención, contención y recogida/eliminación debe seguirse en la medida de lo posible.

Para la producción de mercurio a partir de materias primas secundarias, como pilas, la pequeña escala del proceso permite la contención de las emisiones del equipo y la condensación y lavado de los gases.

7.3.1 Emisiones a la atmósfera

El mercurio es volátil a las temperaturas existentes en la mayoría de procesos de eliminación, por lo que se utilizan otras técnicas para su eliminación [tm 26, PARCOM 1996]. Las siguientes técnicas se describen en la sección 2.8 y se utilizan para concentraciones de trazas de mercurio en gases de fundición de cobre, zinc y plomo como parte del tren de limpieza de gases de una planta de ácido sulfúrico. Se ha señalado que el mercurio en los gases del condensador de la producción de mercurio a partir de cinabrio es en forma de partículas finas y puede no ser eliminado eficazmente por algunos procesos. Estos datos deben ser confirmados y definir el mejor método de eliminación para este proceso. También se emite dióxido de azufre durante la oxidación del cinabrio, y pueden ser aplicables los procesos para eliminar concentraciones bajas descritos en la sección 2.8.

Proceso Boliden/Norzink. Se basa en un lavador húmedo que utiliza una reacción entre el cloruro mercúrico y el mercurio para dar cloruro mercurioso (calomelanos) que precipita de la solución. El cloruro mercúrico puede regenerarse desde los calomelanos en una etapa de cloración, y el mercurio puede recuperarse por electrólisis. El proceso se indica que tiene los menores costes de inversión y explotación [tm 139, Finland Zn 1999]. El cloruro mercúrico es un compuesto muy tóxico del mercurio, por lo que este proceso se realiza con sumo cuidado.

Proceso con tiocianato sódico. Un proceso de lavador húmedo para precipitar sulfuro de mercurio. El tiocianato sódico se regenera.

Proceso Outokumpu. Los gases se lavan con ácido sulfúrico al 90% en una columna rellena para producir sulfato de mercurio, que se precipita y se extrae para recuperación. Este proceso también elimina selenio.

También existen sistemas basados en la reacción entre mercurio y selenio, pero el selenio es también tóxico y se requiere gran cuidado en el desecho de materiales. El proceso Outokumpu elimina tanto mercurio como selenio utilizando un lavador de ácido sulfúrico [tm 46, Outokumpu 1984]. Ambos metales pueden ser recuperados del precipitado que se forma. El lavador de tiosulfato sódico es también muy eficaz y utiliza reactor/lavador similar al proceso Boliden-Norzink.

El proceso Boliden-Norzink es la técnica más ampliamente utilizada para eliminar mercurio de las emisiones. La producción de calomelanos a partir del cloruro de mercurio es directa, pero varios procesos se detienen en esta etapa y acumulan calomelanos. Esto es debido al precio a la baja del mercurio, que inhibe la recuperación del mercurio. El proceso es capaz de conseguir emisiones a la atmósfera del orden de 0,05 – 0,1 mg/Nm³ de mercurio.

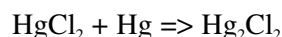
Filtro de Carbón Activado. Se utiliza un filtro de adsorción con carbón activado para eliminar el vapor de mercurio de la corriente de gas.

El filtro de carbón activado se utiliza en muchos sectores para reducir las emisiones de mercurio. El paso de mercurio a través del filtro no es fácil de predecir, y en consecuencia se utiliza un filtro doble, en el que el segundo filtro se encarga del mercurio que pasa a través del primero. Cuando el primer filtro está agotado, se carga con carbón activado y el segundo filtro pasa a ser el primero. El carbón puede regenerarse con el horno Herreschoff y recuperar el mercurio. Los filtros de carbón activado son capaces de conseguir concentraciones de mercurio de 0,002 – 0,007 mg/ m³ siempre que se utilice el sistema de filtro doble.

El uso del condensador refrigerado por aire se afirma que puede producir mejoras, al reducir la temperatura operativa. Todavía no hay datos disponibles en cuanto al rendimiento obtenible.

EJEMPLO 7.01 PROCESO BOLIDEN-NORZINK

Descripción: El gas se lava en una columna rellena con una solución que contiene HgCl_2 . Este reacciona con el mercurio metálico presente en el gas y lo precipita en forma de calomelanos, Hg_2Cl_2 :



Los calomelanos se eliminan de la solución de lavado circulante y se regenera parcialmente mediante cloro gas a HgCl_2 , que es luego reciclado a la etapa de lavado. El sangrado de producto de mercurio se utiliza para producción de mercurio o se almacena. En el proceso Norzink, parte del precipitado, los calomelanos, se electroliza para dar mercurio metálico y cloro gas, que reacciona con el resto de los calomelanos para producir el agente HgCl_2 , utilizado en el lavado.

Un proceso alternativo utiliza tiocianato sódico como medio de lavado, y el mercurio se precipita en forma de sulfuro, que puede recuperarse en un horno de tostación de mercurio primario.

Principales beneficios medioambientales: Eliminación de mercurio de los gases y recuperación del mercurio.

Datos operativos: Para una planta de producción con una entrada de mercurio del orden de 400 ppm, se produce ácido sulfúrico con $\sim 0,1$ mg/l (ppm) de mercurio en el ácido. Esto corresponde a unos $0,02$ mg/Nm³ en el gas de entrada a la planta de ácido.

Efectos sobre otros medios: Coste energético de operación del lavador.

Economía: Algunos datos sobre costes publicados indican que el proceso Boliden-Norzink (y probablemente también el proceso Bolchem) supone un coste de inversión de 200.000 \$USA para unas 200.000 t/a de ácido en 1972. Los costes de explotación publicados son de 0,5 DM/tonelada para el proceso Boliden-Norzink (1985).

Aplicabilidad: La mayoría de sistemas de eliminación de mercurio, según el reactivo utilizado.

Plantas de referencia: Alemania, Finlandia, Suecia.

Bibliografía: [tm 139 Finland Zn 1999].

7.3.2 Agua residual

Se producen efluentes de los sistemas de lavado y vacío, así como de derrames y vertidos de superficies. El mercurio se elimina universalmente de los efluentes acuosos mediante precipitación en forma de sulfuro de mercurio. Como reactivo se emplea sulfito sódico, y se controla el pH del efluente. El sulfuro de mercurio es insoluble y precipita. También se utiliza carbón activado para eliminar las trazas finales de mercurio de los efluentes. Son fácilmente alcanzables emisiones al agua de $0,005$ mg/l siempre que se eliminen eficazmente los sólidos, para lo cual en ocasiones se emplean filtros de arena. Los lodos y el carbón consumido de la producción de mercurio primario son devueltos a los hornos [tm 70, Mercury Expert Group 1998].

Otro caudal importante de efluentes se deriva de la eliminación de mercurio de algunos gases de escape de tostación. El paso de eliminación de mercurio comporta un tanque de contacto gas-líquido con una solución de cloruro de mercurio (HgCl_2). Este cloruro de mercurio reacciona con el mercurio metálico del gas para formar un precipitado sólido de Hg_2Cl_2 ("calomelanos"). La lechada precipitada se elimina y oxida con Cl_2 para formar una nueva solución de lavado de HgCl_2 . Parte de la lechada se deshidrata con una prensa filtrante y se vende como Hg_2Cl_2 para recuperación de mercurio o se desecha como residuo especial.

Los efluentes del proceso son pretratados localmente para eliminación de mercurio mediante reacción con zinc en polvo o mediante precipitación con HgS antes de su proceso en una planta de tratamiento final de efluentes. El sulfuro de mercurio puede recuperarse en el proceso primario.

7.4 Mejores Técnicas Disponibles

Para la comprensión de esta sección y de su contenido, se llama la atención del lector al prefacio de este documento, y en particular a la sección quinta del prefacio: "Cómo entender y utilizar el presente documento". Las técnicas y niveles asociados de emisiones y/o consumos, o rangos de niveles, presentados en esta sección han sido determinados mediante un proceso iterativo que comporta los siguientes pasos:

- Identificación de los aspectos medioambientales claves del sector, que para la producción de mercurio vapor de mercurio, polvo, vapores, SO_2 , otros gases ácidos, aguas residuales y residuos como lodo, polvo de filtro y escoria.
- Examen de las técnicas más relevantes para tratar estos aspectos clave.
- Identificación de los mejores niveles de comportamiento medioambiental, sobre la base de los datos disponibles en la Unión Europea y en todo el mundo.
- Examen de las condiciones en las que se consiguen estos niveles de comportamiento, como costes, efectos sobre otros medios o razones principales de la puesta en práctica de estas técnicas.
- Selección de las mejores técnicas disponibles (MTD) y de los niveles asociados de emisión y/o consumo para este sector en un sentido general, todo ello de acuerdo con el Artículo 2(11) y el Anexo IV de la Directiva.

La evaluación experta por parte de la Oficina Europea de IPPC y el Grupo Técnico de Trabajo (TWG) ha desempeñado un papel clave en cada uno de estos pasos y el modo en que aquí se presenta la información.

Sobre la base de estas técnicas de evaluación, y en la medida de lo posible, en este capítulo se presentan niveles de emisiones y consumos, asociados con el uso de las mejores técnicas disponibles, que se consideran apropiados para el sector en su conjunto y en muchos casos reflejan el funcionamiento real de algunas instalaciones del sector. Cuando se presentan niveles de emisiones o consumos "asociados con las mejores técnicas disponibles", debe entenderse que ello significa que tales niveles representan el comportamiento medioambiental que podría preverse como resultado de la aplicación, en este sector, de las técnicas descritas, teniendo en cuenta el equilibrio de costes y ventajas inherente a la definición de las MTD. No obstante, no son valores límite de consumo o emisión ni deben entenderse como tales. En algunos casos puede ser técnicamente posible conseguir mejores niveles de emisiones o consumos, pero debido a los costes involucrados o por la consideración de efectos sobre otros medios, no se consideran apropiados como mejor técnica disponible para el sector en su conjunto. No obstante, tales

niveles pueden ser considerados justificados en casos más específicos en los que existan motivos especiales de puesta en práctica.

Los niveles de emisiones y consumos asociados con el uso de las mejores técnicas disponibles deben ser contemplados en el contexto de las condiciones de referencia que se especifiquen (ej. periodos de promedio).

El concepto de “niveles asociados con las MTD” arriba descrito debe distinguirse del término “nivel obtenible” utilizado en otros lugares de este documento. Cuando un nivel se describe como “obtenible” usando una técnica particular o una combinación de técnicas, debe entenderse que significa que se puede esperar conseguir el nivel a lo largo de un periodo de tiempo sustancial en una instalación o proceso bien mantenido y gestionado mediante tales técnicas.

Cuando se hallan disponibles, se facilitan datos relativos a costes junto con las técnicas presentadas en el capítulo anterior. Estos dan una indicación aproximada de la magnitud de los costes involucrados. No obstante, el coste real de la aplicación de una técnica dependerá mucho de la situación específica relativa, por ejemplo, a los impuestos, tasas y características técnicas de la instalación en cuestión. No es posible evaluar con detalle estos factores específicos de cada centro de producción. En ausencia de datos relativos a costes, las conclusiones sobre la viabilidad económica de las técnicas se extraen a partir de observaciones de las instalaciones existentes.

La intención es que las mejores técnicas disponibles generales de este capítulo sean un punto de referencia en relación al cual se juzgue el comportamiento presente de una instalación o se estudie una propuesta de una nueva instalación. De este modo servirán de ayuda en la determinación de las condiciones apropiadas “basadas en las mejores técnicas disponibles” para la instalación, o en el establecimiento de reglamentos de aplicación general conforme al Artículo 9(8). Esta previsto que las nuevas instalaciones puedan diseñarse para tener un comportamiento igual o incluso mejor que los niveles generales para las mejores técnicas disponibles aquí presentados. También se considera que las instalaciones existentes podrían moverse hacia los niveles generales para las mejores técnicas disponibles o incluso mejorarlos, con arreglo a la aplicabilidad técnica y económica de las técnicas en cada caso.

Aunque los BREFs no establecen normas de cumplimiento legal, tienen por finalidad facilitar información que sirva de referencia a la industria, los Estados Miembros y el público acerca de los niveles obtenibles de emisiones y consumos al utilizar las técnicas especificadas. Los valores límite apropiados para cualquier caso específico deberán determinarse teniendo en cuenta los objetivos de la Directiva IPPC y las consideraciones locales.

Las Mejores Técnicas Disponibles están influenciadas por una serie de factores de este subsector y se requiere una metodología de examen de las técnicas. El enfoque utilizado se detalla a continuación.

- En primer lugar, la elección del proceso depende en gran medida de las materias primas disponibles para un centro en particular. Los factores más significativos son la composición, la presencia de otros metales incluidos, la distribución de sus tamaños (incluido el potencial para formar polvo) y el grado de contaminación por compuestos orgánicos. Básicamente puede haber materias primas primarias disponibles de una o varias fuentes, materias primas secundarias de distinta calidad o una combinación de materias primas primarias y secundarias.
- En segundo lugar, el proceso debe ser adecuado para ser usado con los mejores sistemas de recogida y eliminación de gases disponibles. Los procesos de recogida y eliminación de vapores empleados dependerán de las características de los procesos principales, por ejemplo algunos procesos evitan las transferencias con cuchara y son por consiguiente

más fáciles de cerrar. Otros procesos pueden tratar materiales reciclados con más facilidad y por consiguiente reducen el mayor impacto medioambiental evitando el desecho.

- Por último, se han tenido en consideración los aspectos del agua y los desechos, en particular la minimización de residuos para desecho y el potencial para utilizar los residuos y el agua en el mismo proceso o en otros procesos. La energía utilizada por los procesos y la eliminación es otro factor que se tiene en consideración en la elección de procesos.

La elección de la MTD en un sentido general es por lo tanto complicada y depende de los factores anteriores. Los requisitos variables significan que la MTD está influenciada principalmente por las materias primas disponibles en el centro de producción y la productividad requerida de la planta. Existen ventajas para algún proceso primario que sea capaz de aceptar algunos materiales secundarios.

Los siguientes puntos resumen la metodología recomendada utilizada en este trabajo:

- ¿Está el proceso probado y es fiable industrialmente?
- ¿Existen limitaciones en el material inicial que puede procesarse?
- El tipo de alimentación y otros metales contenidos en la misma influye en la selección del proceso.
- ¿Hay restricciones a nivel de producción? ej.: Un nivel superior demostrado o una productividad mínima requerida para que el proceso sea económico.
- ¿Pueden aplicarse al proceso las técnicas más recientes y eficaces de recogida y eliminación?
- ¿Pueden las combinaciones de procesos y sistemas de eliminación obtener los niveles de emisiones más bajos? Las emisiones asociadas se reportan más adelante.
- ¿Existen otros aspectos como la seguridad relacionados con los procesos?

Las técnicas de recogida y eliminación utilizadas con estos procesos se han tratado en las técnicas a considerar en la determinación de las MTD, y si se aplican en combinación con el proceso metalúrgico producen un alto nivel de protección medioambiental.

Como se ha indicado en el prefacio general de este documento, esta sección propone técnicas y emisiones que se consideran compatibles con las MTD en general. La finalidad es proporcionar indicaciones generales de los niveles de emisiones y consumos que pueden considerarse como un punto de referencia apropiado de un comportamiento basado en las MTD. Esto se hace indicando los niveles alcanzables en rangos aplicables por lo general a plantas nuevas tanto nuevas como modernizadas. Las instalaciones existentes pueden tener factores, como limitaciones de espacio o altura, que impidan la plena adopción de las técnicas.

El nivel varía asimismo con el tiempo según el estado del equipo, su mantenimiento y el control de proceso de la planta de eliminación. La operación del proceso de origen influye también en el rendimiento, ya que es probable que existan variaciones en la temperatura, el volumen de gas e incluso en las características del material a lo largo de un proceso o carga. Las emisiones alcanzables son por lo tanto sólo una base a partir de la cual puede juzgarse el comportamiento real de la planta. La dinámica del proceso y otros aspectos específicos del centro deben tenerse en consideración a nivel local. Los ejemplos dados en la sección sobre técnicas a considerar en la determinación de las MTD indican las concentraciones asociadas con algunos procesos existentes [tm 137 Cu Expert Group 1998].

Los procesos pirometalúrgicos e hidrometalúrgicos que se utilizan forman la base de las MTD, pero además los factores descritos en el Capítulo 2 deben usarse en conjunción con los mismos.

7.4.1 Manipulación y almacenamiento de materiales

Las conclusiones extraídas para las Mejores Técnicas Disponibles para las etapas de manipulación y almacenamiento de materiales se detallan en la sección 2.17 de este documento, y son aplicables a los materiales de este capítulo. Además, debido a la presión de vapor del mercurio, el almacenamiento del producto en matraces herméticos y aislados se considera como MTD.

7.4.2 Selección de procesos

Para la producción primaria de mercurio a partir de cinabrio, el uso del horno Herreschoff se considera como MTD. Para otras producciones, desde sistemas de tratamiento de gases de otros metales no férreos o a partir de materias primas secundarias, no es posible concluir que un solo proceso de producción sea la MTD.

7.4.3 Recogida y eliminación de gases

Los sistemas de recogida de vapores utilizados deben explotar los sistemas cerrados de horno y pueden diseñarse para mantener una depresión en el horno que evite las fugas y emisiones fugitivas.

Las Mejores Técnicas Disponibles para sistemas de tratamiento de gases y vapores son las que utilizan las MTD para eliminación de mercurio descritas en la sección 2.17. En el momento actual, el rendimiento de los procesos basados en lavadores es incierto para partículas finas de mercurio, y se concluye que se requiere una mayor investigación de las técnicas de esta aplicación antes de poder confirmar la MTD e indicar las emisiones asociadas. Los filtros de tejido que utilizan materiales modernos de alto rendimiento en una estructura bien construida y mantenida son aplicables. Incluyen sistemas de detección de rotura de bolsa y métodos de limpieza en línea.

Los sistemas de recuperación de azufre y las etapas asociadas de recuperación de polvo y metales son las descritas en la sección 2.8 de este documento.

Los sistemas de recogida de vapores siguen la mejor práctica detallada en las técnicas descritas en la sección 2.7. Los sistemas de eliminación que se consideran como MTD para los componentes que pueden estar presentes en los gases de escape se resumen en la tabla siguiente. Puede haber variaciones en las materias primas que influyan en la gama de componentes o en el estado físico de algunos de ellos, como el tamaño y las propiedades físicas del polvo producido, y deben evaluarse localmente.

Tabla 7.5: Resumen de los métodos de eliminación para los componentes del gas de escape

Etapa de proceso	Opciones de eliminación	Componentes en el gas de escape
Trituración y transporte de mineral	Recogida de polvo y filtro de tejido	Polvo.
Manipulación de materias primas secundarias	Manipulación cerrada, lavado de los gases de ventilación.	Polvo, Hg vapor. Manipulación de material sin Hg y seco.
Tostación primaria o secundaria	Condensador de mercurio y sistema de lavado de mercurio*. Eliminación de dióxido de azufre.	Polvo, SO ₂ , Hg vapor o neblina. Depende de la recogida de gases del horno y de los condensadores.
Manipulación de productos	Estación de llenado cerrada, lavado de los gases de ventilación.	Hg vapor. Depende de la recogida de gases del horno y de las artesas.

Nota * Se ha indicado que el mercurio de los gases del condensador en la producción a partir de cinabrio son en forma de partículas finas y pueden no ser eliminadas eficazmente por algunos procesos. Se concluye que es necesario efectuar una mayor investigación al respecto de modo que pueda disponerse de datos fiables.

7.4.3.1 Emisiones a la atmósfera asociadas con el uso de las MTD

Las técnicas arriba descritas, utilizadas en la combinación apropiada, permiten evitar las emisiones al medio ambiente. Para todos los procesos, las emisiones totales a la atmósfera se basan en la emisiones de:

- La manipulación y almacenamiento de materiales, así como las etapas de secado, peletización, sinterización, tostación y fundición.
- Las etapas de refinado, destilación y envasado.

Tabla 7.6: Emisiones a la atmósfera de la trituración de mineral, tostación, destilación y procesos asociados para la producción primaria de mercurio

Contaminante	Rango asociado con el uso de las MTD	Técnicas que puede usarse para alcanzar estos niveles	Comentarios
Polvo	1 - 5 mg/Nm ³	Filtro de tejido.	Puede ser aplicable un PE húmedo a los gases de la granulación de escoria.
SO ₂	50 - 200 mg/Nm ³	Lavador húmedo o semiseco y filtro de tejido.	La concentración y la temperatura del gas bruto pueden variar grandemente durante un proceso y puede afectar el contenido final de SO ₂ .
Mercurio	A determinar.	A determinar.	Se requiere una investigación para establecer las técnicas más efectivas cuando hay presentes partículas de mercurio en forma de neblina fina.

Nota. Emisiones recogidas solamente.

Las emisiones asociadas se indican como medias diarias basadas en un a monitorización continua durante el periodo operativo. En casos en los que la monitorización continua no es practicable, el valor será el promedio a lo largo del periodo de muestreo. En cuanto al sistema de eliminación empleado, las características del gas y el polvo se tendrán en cuenta en el diseño del sistema, y se utilizará la temperatura correcta.

Tabla 7.7: Emisiones a la atmósfera de la producción primaria de mercurio y la producción de metales base asociada con el uso de las MTD en el sector del mercurio

Contaminante	Rango asociado con el uso de las MTD	Técnicas que puede usarse para alcanzar estos niveles	Comentarios
Mercurio	0,02 mg/Nm ³	Lavador de mercurio (Boliden, tiosulfato, etc.)	

Nota. Emisiones recogidas solamente.

Las emisiones asociadas se indican como medias diarias basadas en una monitorización continua durante el periodo operativo. En casos en los que la monitorización continua no es practicable, el valor será el promedio a lo largo del periodo de muestreo. En cuanto al sistema de eliminación empleado, las características del gas y el polvo se tendrán en cuenta en el diseño del sistema, y se utilizará la temperatura correcta.

Las técnicas que permiten eliminar partículas finas de mercurio del caudal de gas de un sistema condensador deben ser investigadas y reportadas.

Las emisiones fugitivas son muy significativas y pueden predecirse a partir de la eficacia de captura de vapores, así como estimarse mediante medición continua (ver sección 2.7).

7.4.4 Agua residual

Las emisiones al agua se basan en el sangrado del lavador y de los sistemas de refrigeración.

El agua residual se neutraliza con sosa cáustica y se trata con sulfuro sódico para precipitar sulfuro de mercurio. El efluente pasa a través de un filtro de carbón activado antes de su evacuación [tm 70, Mercury Expert Group 1998]. Las emisiones al agua obtenibles son < 50 ppb de mercurio.

7.4.5 Residuos de proceso

La roca tostada libre de mercurio se utiliza en aplicaciones de construcción. Otras materias primas tostadas para eliminar el mercurio, como por ejemplo pilas, se utilizan de procesos de recuperación de metales preciosos.

Los lodos del proceso de tratamiento de aguas residuales de la producción primaria y secundaria contienen sulfuro de mercurio o calomelanos. En la producción primaria, este material se peletiza y se devuelve al horno para recuperar el mercurio. En la producción secundaria, esto no es siempre posible y se desechan cantidades pequeñas.

7.5 Tecnologías Emergentes

Se está desarrollando un proceso integrado en la producción de mercurio primario para recuperar el mercurio eliminado de procesos en los que se usan otros materiales en sustitución del mercurio. Este desarrollo incluye la eliminación de partículas finas de mercurio y esta técnica estará disponible para la producción primaria de mercurio. En el momento actual no se dispone de información detallada.

8 METALES REFRACTARIOS

Los metales refractarios son metales de elevado punto de fusión que se caracterizan asimismo por otras propiedades físicas y químicas especiales, como su elevada densidad, inertidad, resistencia a la corrosión y a los ácidos, etc. El zirconio tiene incluso la capacidad de capturar neutrones lentos, lo que da a este metal un papel importante en la construcción de reactores nucleares. Los metales refractarios se producen tanto en forma de lingote metálicos (botones) utilizando hornos de haz de electrodos y en forma de polvo metálico que sirve como materia prima para tratamientos metalúrgicos en polvo como el prensado y la sinterización.

8.1 Técnicas y Procesos Aplicados

Las siguientes secciones definen los procesos y tecnologías aplicados para la producción de los metales refractarios más comunes y más importantes. La producción de ferroaleaciones, que normalmente contiene los mismos metales, se discutirá en detalle en el siguiente capítulo de este documento.

8.1.1 Cromo

Además de su uso como elemento de aleación en la industria del acero, el cromo metal se utiliza también ampliamente en otros sectores industriales. En la industria química, por ejemplo, el cromo se requiere en grandes cantidades para fabricar pigmentos que se utilizan en la producción de pinturas y tintas. Otra cantidad considerable de cromo se consume como capa protectora en galvanoplastia, ya que el cromo es resistente a la corrosión de una serie de materiales corrosivos a temperatura ambiente.

El cromo metal puede producirse a partir de mineral de cromita y de concentrados mediante reducción carbo y metalotérmica, o mediante electrólisis de ácido crómico. Para obtener ácido crómico, el mineral de cromo se tuesta con carbonato sódico, seguido de un proceso de lixiviación con ácido sulfúrico para producir cromato sódico que puede transformarse en ácido crómico.

8.1.1.1 Producción de cromo metal por reducción metalotérmica

El proceso térmico utiliza carbono, silicio o aluminio como agente reductor. La carga se pesa y se carga automáticamente en una tolva en una estación de pesaje computerizada. La estación utiliza diversas técnicas de eliminación para evitar las emisiones a la atmósfera. Una vez completada la carga, la tolva se lleva a una sala cerrada para mezclar el contenido. Para minimizar el polvo en el lugar de trabajo, se mantiene una presión negativa mediante un ventilador en la sala de mezcla, y se extrae el aire a la atmósfera a través de una unidad de filtro. La tolva se coloca por último en una plataforma de alimentación automática en la estación de cocción.

El crisol de cocción se prepara apisonando arena refractaria alrededor de una matriz central. La arena se alimenta desde una tolva de almacenamiento a través de una “chorreadora de arena” y se mezcla con agua. Luego se aplica vibración al crisol para compactar la arena. La tolva de alimentación está equipada con un sistema integral de extracción de polvo y una unidad de filtro.

Tras apisonar el crisol de cocción, la superficie interna se une con solución aglomerante diluida y se seca bajo una campana con combustión a gas antes de su transferencia a la estación de cocción. Los vapores de combustión de la campana de secado se envían a la atmósfera a través de una chimenea mediante convección natural.

El crisol de cocción está situado dentro de una cámara de cocción, que tiene una campana de vapores móvil, y un canal de alimentación integral encima. La mezcla de materias primas se alimenta automáticamente al crisol de cocción a una velocidad controlada, donde se produce una reacción exotérmica. El vapor generado por la reacción es conducido a la planta principal de filtros de bolsa. Una vez remite la formación de vapores, se aplica un volumen reducido de extracción a la cámara de cocción.

Cuando el metal ha solidificado tras la reacción, se extrae el crisol de cocción y se transfiere con una grúa a un transportador de enfriamiento. Este transportador está parcialmente cubierto por una campana y está ventilado por una serie de ventiladores de extracción, que expulsan a la atmósfera en el exterior de la nave. Paneles de filtro desechables de fibra de vidrio protegen las entradas a los ventiladores.

Tras extraerlo del transportador de enfriamiento (mediante grúa), el crisol de cocción se coloca en un bogie de desprendimiento para su transferencia a una cabina de desprendimiento. Dentro de la cabina cerrada, la carcasa del crisol se iza, desprendiéndose del metal/escoria solidificado. Los restos del revestimiento del crisol caen en una tolva y se transfieren a un tamiz vibratorio. Unidades de extracción con filtro de cartucho controlan las emisiones durante estas operaciones.

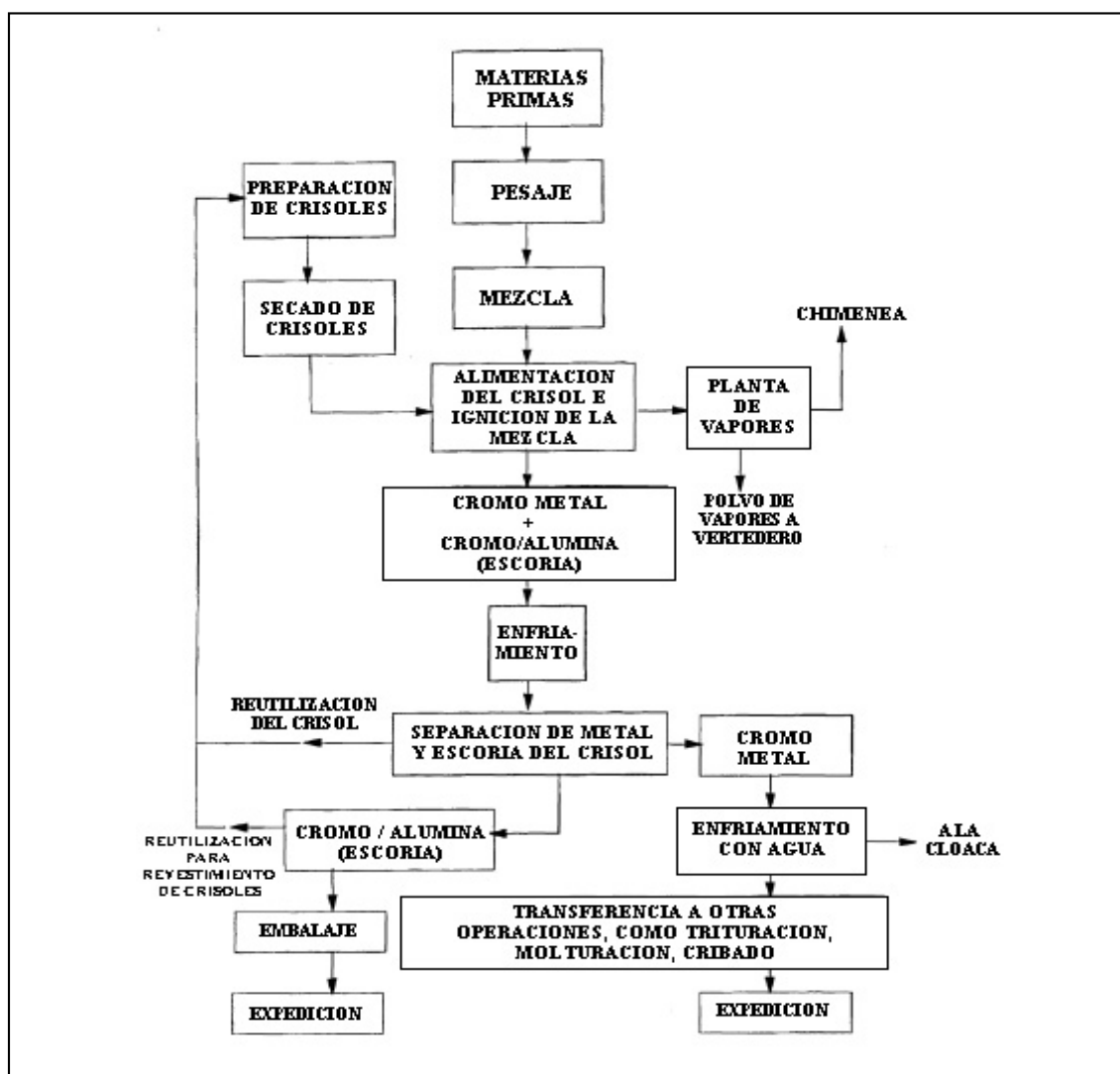


Figura 8.1: Producción de cromo metal mediante el proceso metalotérmico.

El metal/escoria desprendido y el crisol de cocción se recuperan mediante el bogie de desprendimiento. La carcasa del crisol de cocción se retira y se devuelve a la estación de preparación de crisoles para su reutilización. La escoria se separa del 'botón' de cromo metal y se envía a la zona de almacenamiento para expedición. El botón se iza con una grúa desde el bogie de desprendimiento y se transfiere a un tanque de enfriamiento, donde se aplica agua para reducir la temperatura del botón a menos de 100 °C. La extracción del vapor generado por el enfriamiento se realiza mediante un ventilador y conductos que descargan a la atmósfera en el exterior de la nave.

Tras el enfriamiento, el botón de metal es transferido a otros departamentos in situ para su limpieza, rotura, trituración y molturación con el fin de obtener un producto del tamaño deseado. El envasado del material se realiza de acuerdo con los requisitos del cliente y puede hacerse en contenedores, bidones y bolsas de plástico. En la figura siguiente se muestra el diagrama de flujo del proceso metalotérmico de producción de cromo.

La reducción silicotérmica no es suficientemente exotérmica para sostenerse por sí misma y por consiguiente debe realizarse en un horno eléctrico. Si se utiliza el proceso carbotérmico, el óxido de cromo se reducirá con carbono en un horno de arco eléctrico. El cromo metal producido por este proceso contiene grandes cantidades de carbono.

8.1.1.2 Producción de cromo metal por electrólisis

En el proceso electrolítico se utiliza normalmente ferrocromo con elevado contenido de carbono como material de alimentación, que luego se convierte en alambre de cromo mediante disolución con ácido sulfúrico a temperaturas de unos 200 °C. Tras varios pasos de proceso

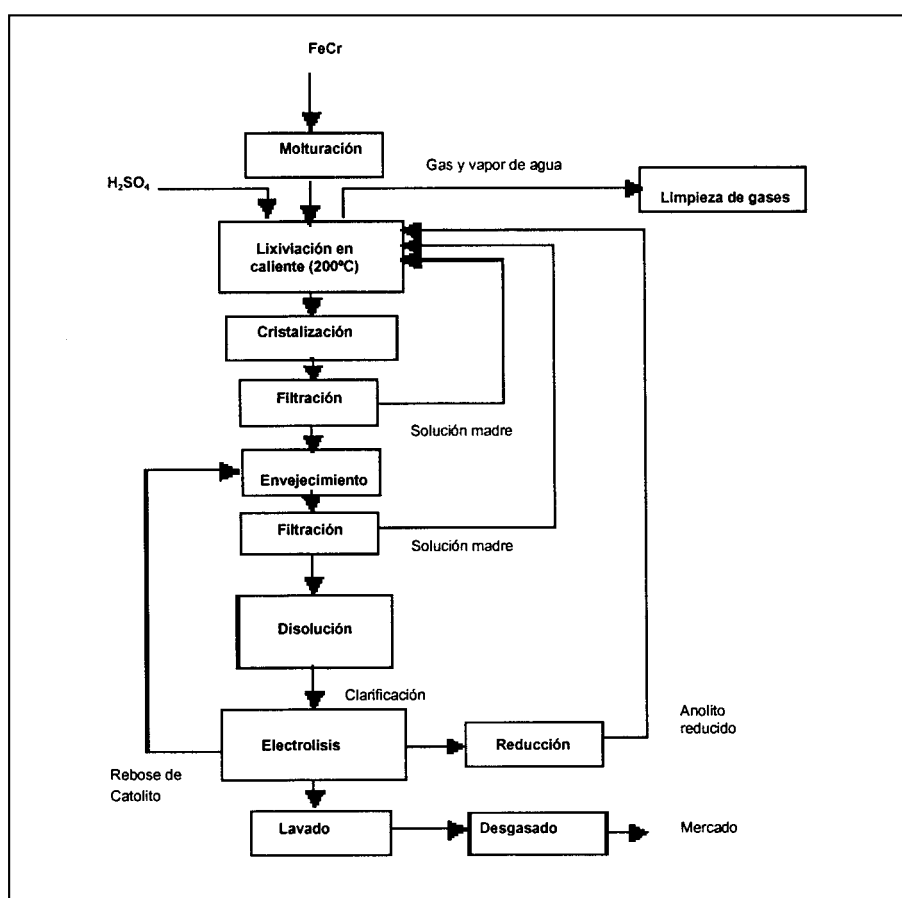


Figura 8.2: Producción de cromo metal por electrólisis.

utilizando cristalización, filtración y envejecimiento, una segunda filtración y una operación de clarificación, el alumbre se convierte en el electrolito para una célula de diafragma. No obstante, el proceso es muy sensible a una serie de parámetros, de los cuales los más importantes son el pH, la temperatura del catolito, la recirculación y la densidad del catolito, la densidad de corriente y la preparación del cátodo [tm 8 HMIP 1993]. La tabla siguiente presenta un esquema del proceso electrolítico utilizando ferrocromo como materia prima.

La etapa de desgasado adicional es necesaria debido a que el contenido de carbono del cromo electrolítico es a veces demasiado alto para aplicaciones industriales. El metal de cromo enfriado se fragmenta con una rompedora antes de su trituración y envasado en bidones. La escoria generada puede reutilizarse como revestimiento refractario o venderse como material abrasivo o refractario.

8.1.2 Manganese

El manganeso metal se utiliza principalmente en la industria siderúrgica y del aluminio. En la producción de aluminio, por ejemplo, el manganeso se utiliza como elemento de aleación para mejorar la dureza del producto. Para la producción de manganeso metal puro se conocen distintos procesos [tm 107 Ullmanns 1996]:

- Electrólisis de sales acuosas de manganeso
- Descomposición electrotérmica de minerales de manganeso
- Reducción silicotérmica de minerales o escoria de manganeso
- Reducción aluminotérmica de minerales o escoria de manganeso
- Destilación de ferromanganeso
- Electrólisis de sales fundidas

De estos procesos, los dos primeros son los más importantes. Los otros procesos no son significativos económicamente.

8.1.2.1 Electrólisis de sales acuosas de manganeso

La producción de manganeso metal mediante la electrólisis de sales acuosas de manganeso requiere primero la molturación del mineral de manganeso. La molturación incrementa la superficie activa y asegura una reactividad suficiente tanto en la reducción como en los pasos subsiguientes de lixiviación. Tras la molturación, el mineral de manganeso se pasa a un horno de secado rotatorio en el que se produce la reducción y calcinación. Este proceso se realiza a unos 850 - 1000 °C en atmósfera reductora. Como agente reductor pueden usarse distintas fuentes de carbono, como antracita, hulla, carbón y aceite mineral o gas natural. El mineral calcinado debe enfriarse a menos de 100 °C para evitar su reoxidación.

El proceso de lixiviación subsiguiente se realiza con electrolito reciclado, principalmente ácido sulfúrico. Tras la lixiviación y filtración, el contenido de hierro se elimina de la solución mediante precipitación oxidativa, y el cobalto y el níquel se eliminan mediante precipitación con sulfuro. El electrolito purificado se trata luego con SO₂ para asegurar la electroplastia de g-Mn durante la electrólisis. La electrólisis se realiza en células de diafragma [tm 8 HMIP 1993]. El cátodo es normalmente de acero inoxidable o titanio. Para el ánodo puede usarse aleación de plomo-calcio o plomo-plata. Tras un tiempo de reacción apropiado, se extraen los cátodos del baño electrolítico. El manganeso depositado en la lámina inicial del cátodo se desprende

mecánicamente y luego se lava y seca. El metal se tritura para producir escamas de metal o metal en polvo o granulado, según su uso final.

8.1.2.2 Descomposición electrotérmica de minerales de manganeso

El proceso electrotérmico es el segundo proceso importante para producir manganeso metal a escala industrial. El proceso electrotérmico se produce en un proceso de múltiples etapas. En la primera etapa, se realiza la fundición de mineral de manganeso con sólo una pequeña cantidad de reductor con el fin de reducir principalmente el óxido de hierro. Esto produce un ferromanganeso de baja calidad y una escoria rica en óxido de Mn. La escoria se funde luego en la segunda etapa con silicio para producir silicomanganeso. El silicomanganeso fundido puede tratarse con escoria líquida de la primera etapa para obtener manganeso metal relativamente puro. Para el último paso, puede usarse una cuchara de fundición normal o con agitación. El manganeso metal producido por el proceso electrotérmico contiene hasta un 98% de Mn.

8.1.3 Tungsteno

El tungsteno es el metal refractario con el punto de fusión más elevado, lo que es debido a su energía de enlace extremadamente alta. Esto tiene como consecuencia otras propiedades, como su baja presión de vapor, su compresibilidad y su expansión térmica.

El tungsteno se utiliza para una serie de distintas aplicaciones industriales. Según la cantidad de metal requerido, el tungsteno se utiliza principalmente para producir metal duro y carburo metálico en polvo que puede ser tratado mediante métodos metalúrgicos en polvo para fabricar herramientas de metal duro. El tungsteno se consume asimismo en cantidades considerables como elemento de aleación en la industria del acero. Otro campo importante es el uso de tungsteno como elemento de aleación con otros metales no férreos y en compuestos de tungsteno en la industria química.

El elevado punto de fusión del tungsteno impide el uso de técnicas de fundición. Los concentrados y minerales enriquecidos se procesan por consiguiente por hidrometalurgia utilizando digestión ácida o alcalina para producir una sal intermedia refinada químicamente. Esta se calcina luego a óxido y se reduce a polvo metálico. A continuación se emplean técnicas metalúrgicas en polvo, en particular la compactación y sinterización, seguidas de una serie de procesos de fabricación como extrusión, forjado y laminación. La carburización del metal en polvo para formar carburo de tungsteno puede cementarse con cobalto para formar metal duro [tm 8 HMIP 1993]. Debido a las materias primas disponibles, el tungsteno puede producirse a partir de materias primas primarias o secundarias. En la figura siguiente se muestra un típico diagrama de flujo para la producción de tungsteno.

8.1.3.1 Producción de tungsteno metal en polvo a partir de materias primas primarias

El primer paso para la producción de tungsteno, que normalmente se realiza directamente en la mina, es la trituración y molturación de la materia prima con el fin de liberar el mineral de tungsteno de la ganga. La siguiente etapa es la producción de paratungstato amónico (PTA) por métodos hidrometalúrgicos.

Los concentrados de Scheelita y Wolframita que se utilizan principalmente se disuelven mediante lixiviación a presión para producir una solución de sodio y tungsteno. El proceso de lixiviación disuelve también otros elementos como As, Sb, Bi, Pb y Co que deben eliminarse de la solución mediante purificación. También puede usarse tiomolibdato para la producción de

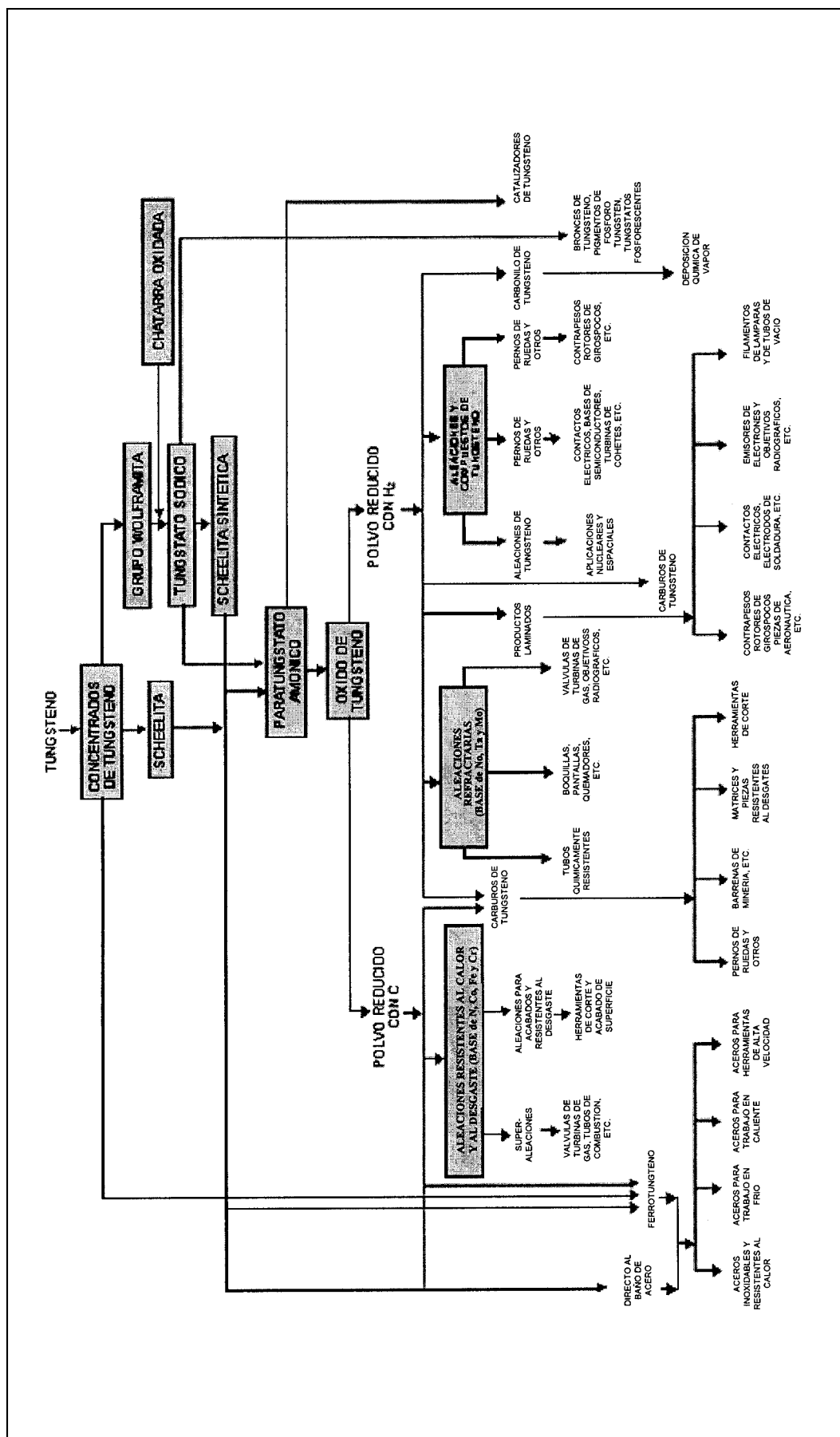


Figura 8.3: Diagrama de flujo del tungsteno [tm 0,008, HMP 1993].

molibdeno. La solución purificada de tungstato sódico se convierte luego en solución de tungstato amónico. La conversión de la solución de tungstato sódico puede realizarse mediante extracción con disolvente o en un proceso de intercambio iónico. En el paso de cristalización subsiguiente, el agua y el amoníaco se destilan. A medida que se produce la cristalización, el valor del pH disminuye y el PTA cristaliza, separándose de la solución. El PTA sólido se calcina luego, normalmente en un horno de secado rotatorio, para obtener óxidos de tungsteno.

Las dos formas oxídicas utilizadas para la producción de tungsteno en polvo son los óxidos amarillo y azul (WO_3 y W_4O_{11}). El óxido amarillo se produce calentando el PTA en aire a temperaturas por encima de 250°C . El óxido azul puede producirse si el paso de calcinación se realiza con exclusión de aire a temperaturas entre 400 y 800°C . Normalmente se prefiere la producción de óxido azul, ya que así se requiere una cantidad menor de agente reductor en la etapa de reducción subsiguiente.

La reducción de los óxidos de tungsteno (óxido de tungsteno azul o amarillo) a tungsteno metal en polvo se realiza normalmente mediante reducción con hidrógeno. Para la reducción se utiliza un horno rotatorio o un horno de empuje, en este último caso el polvo pasa a través del horno en artesas. Actualmente también se utilizan modernos hornos de correa automatizados para la producción de tungsteno en polvo. El hidrógeno pasa a contracorriente de los óxidos a través del horno, y se forma vapor de agua en el proceso de reducción en el horno. El hidrógeno se recircula parcialmente. El polvo que puede producirse se recupera mediante un filtro de bolsa, lavador húmedo o equipo similar. Los parámetros de proceso importantes son la temperatura del horno, la cantidad de óxidos cargados en el horno por unidad de tiempo, la velocidad de circulación de hidrógeno y la profundidad y la porosidad del lecho o de la artesa. El proceso de producción de tungsteno metal se presenta en la figura siguiente.

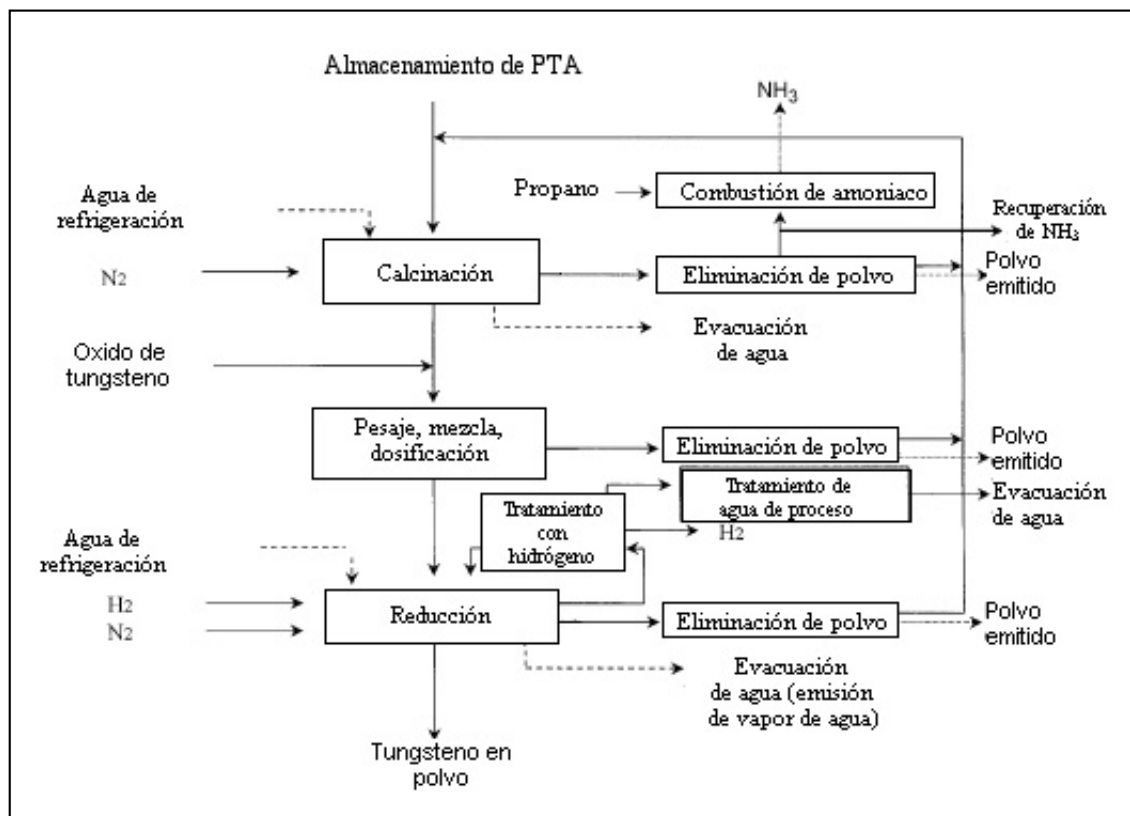


Figura 8.4: Producción de tungsteno metal en polvo [tm 182, ITIA 1999].

La mayoría del tungsteno en polvo se convierte en carburo de tungsteno. El polvo de tungsteno se mezcla con negro de carbón en una proporción que dé el monocarburo tras la reacción. Para la carburización pueden usarse hornos de empuje o discontinuos.

- **Horno de empuje:** La mezcla de W y C se carga en artesas o crisoles de grafito y se hace pasar en continuo a través del horno. Se utiliza hidrógeno como atmósfera protectora, que pasa a través del horno a contracorriente y se quema en antorcha tras la salida utilizando una antorcha de propano como control de inflamación. Los hornos son calentados eléctricamente y operan en el rango de temperaturas de 1100 – 2000 °C.
- **Horno en discontinuo:** La mezcla de W y C se carga en cilindros de papel u otro recipiente apropiado y se densifica mediante aterrajado. El material se calienta por inducción en un serpentín refrigerado por agua con hidrógeno como atmósfera protectora. El hidrógeno se quema en antorcha al salir del horno. El proceso tiene lugar a una temperatura de 1800 – 2000 °C.

El siguiente diagrama de flujo muestra el proceso de carburización del tungsteno metal en polvo.

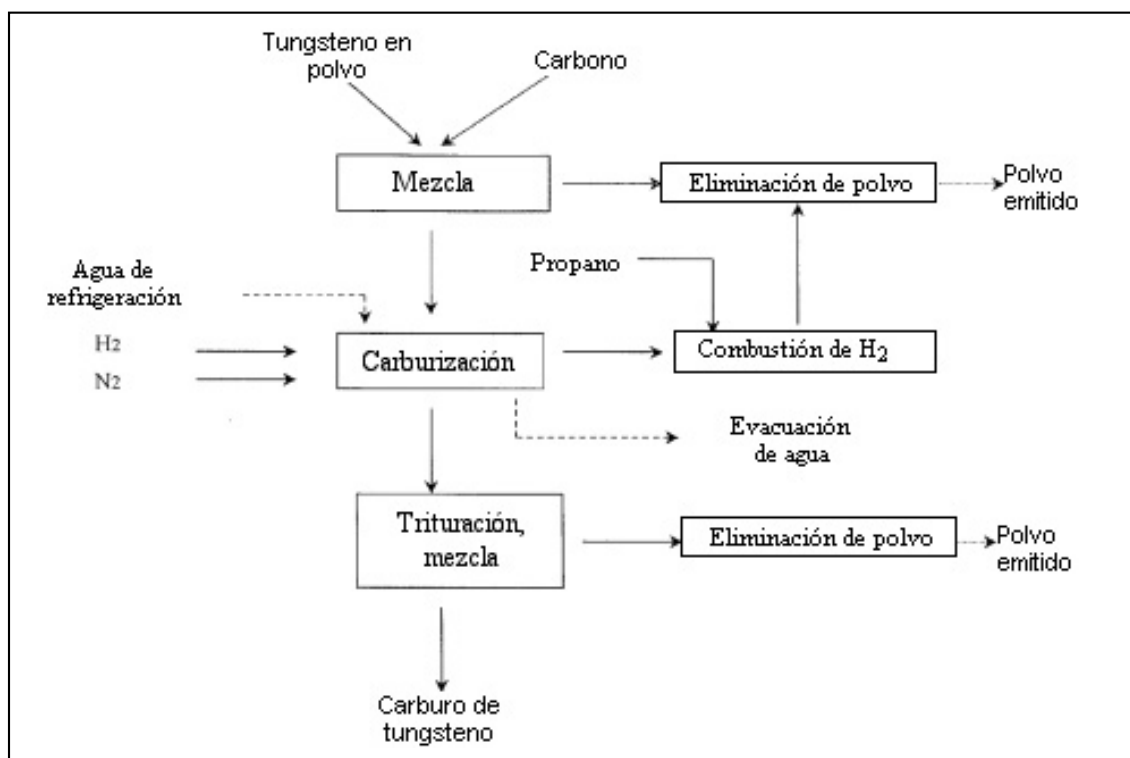


Figura 8.5: Producción de carburo de tungsteno [tm 182, ITIA 1999].

8.1.3.2 Proceso de tungsteno como materia prima secundaria

La disponibilidad creciente de chatarra de tungsteno de distintas procedencias ha llevado al desarrollo de distintos procesos para el proceso de materias primas secundarias (chatarra de metal duro de tungsteno). Los tres principales procesos para el reciclaje de chatarra de tungsteno (carburo de tungsteno que contiene algo de cobalto como aglomerante) son el proceso Goldsteam, el proceso de Zinc y el proceso de Lixiviación-Molturación [tm 8 HMIP 1993].

En el **proceso Goldsteam**, el carburo fragmentado es transportado en una corriente de aire

a alta velocidad y choca con un objetivo estacionario. El impacto a temperatura inferior a la temperatura ambiente produce un enfriamiento adiabático y rompe los carburos fragilizados. Los productos se clasifican en aire y se recogen los finos, recirculándose los tamaños mayores. El proceso es de aplicación limitada con metal duro, ya que niveles de cobalto muy elevados hacen que el material sea dúctil, aunque esto puede mitigarse mediante precalentamiento y enfriamiento rápido del metal duro.

En el **proceso de Zinc**, la chatarra entra en contacto con zinc fundido, que forma una amalgama con el cobalto y rompe efectivamente el carburo cementado. Tras la penetración completa de la chatarra, el zinc se elimina mediante destilación al vacío, dejando el metal duro como un material esponjoso, que puede triturarse fácilmente. Tras la trituración, molturación y cribado, el polvo puede usarse como materia prima en la fabricación de polvo de distintas calidades listos para prensar. Las limitaciones del proceso estriban en el tamaño de las piezas a volver a tratar y en la necesidad de una doble destilación de zinc. El proceso de zinc opera de forma discontinua, colocándose la chatarra y el zinc en un reactor o en crisoles de grafito. Al cabo de unas 12 horas a 900 °C, la presión se reduce y el zinc se destila, lo que normalmente requiere 15 horas más.

En el **proceso de Lixiviación-Molturación**, los trozos de chatarra se lixivian con cargas de ácido mineral en una mezcladora revestida. La reacción de disolución del cobalto es lenta y el carburo recuperado tiene un elevado contenido en oxígeno, lo que no es deseable. Es necesario un proceso ulterior para recuperar el cobalto, por lo que el proceso es poco utilizado en plantas modernas.

La chatarra, virutas, restos de molturación y polvos de carburo cementado contaminados se oxidan y se procesan químicamente para convertirlos en PTA de modo similar al empleado para el proceso de minerales de tungsteno. Si están presentes, cobalto, tantalio y niobio se recuperan en líneas de proceso separadas.

8.1.4 Vanadio

El vanadio se consume en general como componente de aleación para la producción de una aleación de hierro y vanadio denominada ferrovanadio. El desarrollo de la tecnología del vanadio comenzó efectivamente a principios de los años cincuenta y estaba esencialmente relacionada con el ferrovanadio y determinados compuestos de vanadio. También en los cincuenta se desarrolló otra importante aplicación metalúrgica. El vanadio se convirtió en el componente vital de las aleaciones multicomponentes de titanio para aplicaciones aeroespaciales. El principal potencial y numerosas aplicaciones de las aleaciones se encuentran en los reactores nucleares y superconductores. El uso del vanadio en la industria química se basa en las propiedades del vanadio, especialmente sus estados de oxidación cambiantes en las sales de vanadio. Así, la propiedad más importante de los compuestos de vanadio en la industria química puede utilizarse para catalizadores de procesos clave, como la producción de ácido sulfúrico, EPDM, o de los ácidos adipínico (Nylon), maleínico o ftálico. Además, los óxidos de vanadio, como componente principal en los catalizadores de eliminación de NO_x, han sido empleados para la reducción de óxidos de nitrógeno en el control de emisiones de las centrales de energía (instalaciones de incineración). Las nuevas aplicaciones de las sales de vanadio se concentran en la producción de pigmentos alternativos amarillos y naranjas para sustituir los pigmentos de cromo, que son ecológicamente críticos.

8.1.4.1 Producción de vanadio metal a partir de materia prima primaria

La mayor parte del vanadio metal utilizado en la actualidad se produce a partir de escoria de vanadio, que se obtiene de un proceso de pre-reducción de mineral de titanomagnetita en un

horno de arco eléctrico. El horno de arco eléctrico produce fundición de hierro en lingotes que se oxida ulteriormente en un convertidor con inyección de oxígeno con el fin de transferir el vanadio a la escoria. La escoria con vanadio se utiliza luego como la principal fuente mundial de materia prima para producir óxido de vanadio, que puede transformarse ulteriormente mediante reducción a vanadio metal, y especialmente a aleaciones que contienen vanadio.

En el primer paso del proceso, la escoria de vanadio se moltura y se libera de los granulados de hierro. Tras la molturación, normalmente se mezclan sales metálicas alcalinas y se pasa a un horno de soleras múltiples u horno de secado rotatorio, donde se produce la tostación, que produce la desintegración de la escoria en condiciones oxidantes, a unos 700 – 850 °C. Así puede conseguirse tanto la oxidación del vanadio a V(V) como la formación de una sal soluble en agua. Posteriormente, la escoria de vanadio tostada es lixiviada para formar una fase líquida con una elevada concentración de vanadio. La separación y purificación del vanadio de la fase líquida puede realizarse normalmente mediante precipitación de un vanadato con contenido amónico, controlando el valor del pH y la temperatura. El precipitado conseguido se filtra y seca, y puede transformarse alternativamente en varias etapas de proceso en óxidos de vanadio de alta pureza, como pentóxido, tetróxido o trióxido de vanadio, en función de la temperatura y de las condiciones de reducción/oxidación.

Para obtener vanadio metal, los óxidos de vanadio puede tratarse mediante reducción carbotérmica o metalotérmica. La reducción carbotérmica forma vanadio metal con un elevado contenido de oxígeno y carbono, lo cual es el motivo del escaso uso de este proceso. El método más común es el proceso metalotérmico empleando calcio o aluminio como agente reductor. Utilizando calcio como reductor, la reacción se produce en un horno cerrado a presión revestido con óxido de magnesio puro. El proceso aluminotérmico, que se aplica exclusivamente al pentóxido de vanadio, es un proceso autosostenido sin requisitos adicionales de energía. El proceso se realiza en equipos resistentes a altas temperaturas, en los que una mezcla de pentóxido de vanadio de gran pureza se reduce con aluminio en polvo.

La fusión en un horno de haz de electrones permite la purificación directa del vanadio metal y el uso de óxidos de vanadio reducidos mediante el proceso de aluminotermia.

8.1.4.2 Proceso de materias primas secundarias de vanadio

El vanadio está presente en una variedad de materiales naturales, como el petróleo bruto que contiene vanadio o la bauxita que se utiliza para la producción de alúmina. Si se utilizan estas fuentes para la producción de energía o como materia prima en procesos técnicos, el vanadio se transfiere en ocasiones a los residuos, como cenizas de caldera o subproductos, como sales de la producción de alúmina. Durante los últimos veinte años se han desarrollado diversas tecnologías de proceso con el fin de obtener óxidos de vanadio purificados de estas materias primas secundarias. La recuperación de vanadio a partir de chatarra está en ocasiones relacionada con la recuperación de otros metales refractarios. Por ejemplo, a partir de catalizadores consumidos puede recuperarse vanadio o molibdeno.

Los residuos como aceite con vanadio o catalizadores consumidos puede digerirse con ácido sulfúrico y transformarse mediante un paso de extracción en una solución ácida de sulfato de vanadilo. En el paso de proceso subsiguiente, la solución se trata mediante oxidación y precipitación, lo que produce un precipitado que se denomina aglutinado rojo, un polivanadato de vanadio. El aglutinado rojo se calcina luego para formar un álcali que contiene pentóxido de vanadio.

Otro método para procesar los residuos que contienen vanadio se basa en una combinación de un método pirometalúrgico e hidrometalúrgico. El contenido de vanadio de los residuos se oxida a temperaturas elevadas para producir un vanadato metálico alcalino lixiviable con agua. Tras el paso de lixiviación, el vanadio se precipita y calcina para producir pentóxido de vanadio.

En la producción de alúmina, que se describe en detalle en el Capítulo 4 de este documento, se genera una sal como residuo o subproducto. Si la producción de alúmina se basa en bauxita que contiene niveles elevados de vanadio, la sal puede procesarse ulteriormente para obtener pentóxido de vanadio. En comparación con la producción de pentóxido de vanadio utilizando escoria de vanadio como materia prima, este proceso genera un problema de aguas residuales, ya que la sal contiene también arsénico que es arrastrado a la solución de lixiviación y luego al agua residual.

El pentóxido de vanadio producido a partir de materias primas primarias o secundarias puede reducirse mediante distintos procesos metalúrgicos para producir vanadio metálico. El siguiente diagrama de flujo ilustra las diversas rutas de producción de pentóxido de vanadio y los procesos subsiguientes para producir vanadio metal.

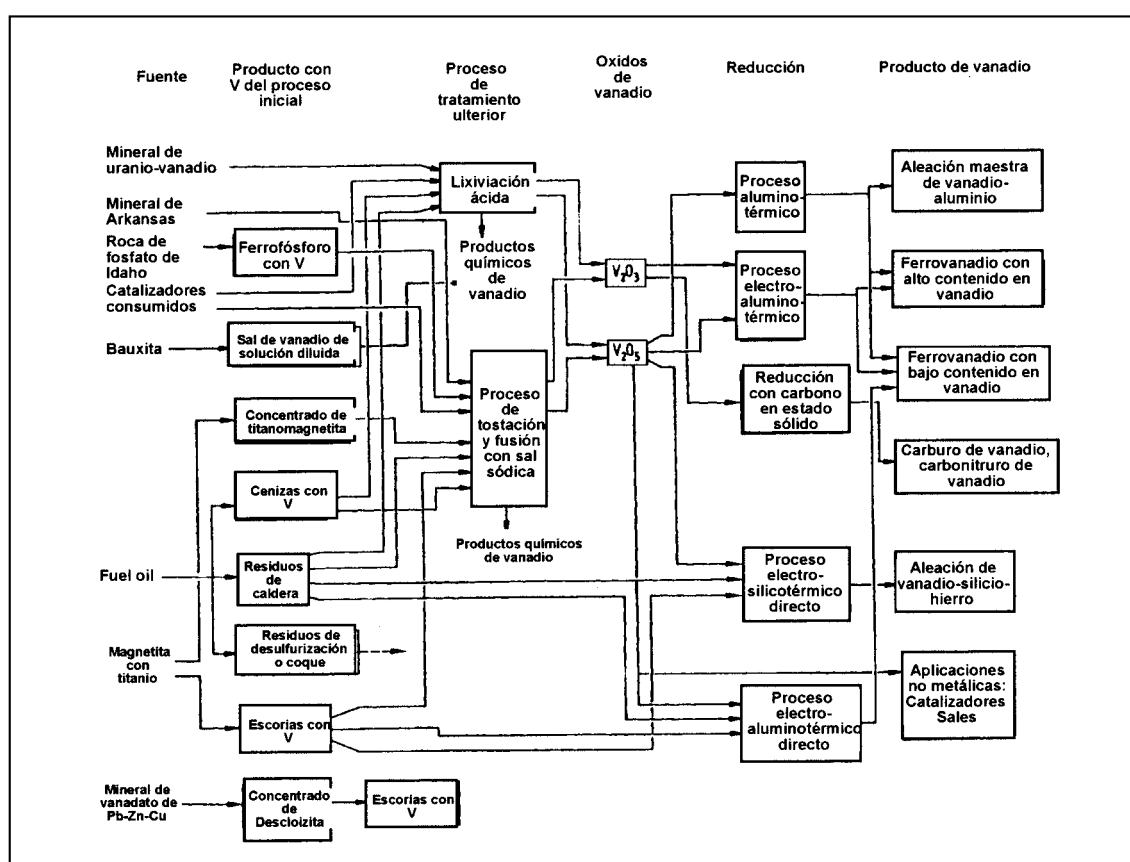


Figura 8.6: Producción de pentóxido de vanadio y de vanadio metal [tm 008, HMIP 1993].

8.1.5 Molibdeno

El molibdeno, en su estado puro, es un metal gris lustroso que puede usarse para una amplia gama de aplicaciones industriales. El uso de molibdeno se inicia con su demanda como elemento de aleación en la producción de acero, incluye la utilización de compuestos de molibdeno en la industria química y finaliza con un producto utilizado por los fabricantes de lubricantes.

El molibdeno puede incluso obtenerse a partir de fuentes de minerales primarios o a partir de minerales secundarios, lo que significa que el molibdeno se produce también como subproducto de la minería de cobre. El mineral con molibdeno se molutura y se trata por flotación en primer lugar para separar la molibdenita de la roca que la alberga. El mineral de molibdenita

es luego sometido a tostación para eliminar el azufre y transformar el sulfuro en óxido. Además del uso de trióxido de molibdeno (MoO_3) de calidad técnica en la producción de ferroaleaciones, es también el compuesto de partida para todos los demás productos que contienen molibdeno, como el dimolibdato amónico, el molibdato sódico y el molibdeno metal [tm 107, Ullmanns 1996]. La conversión de mineral concentrado de molibdenita (sulfuro de molibdeno) en trióxido de molibdeno de calidad técnica para la industria metalúrgica o química se realiza mediante calcinación y tostación. El proceso de tostación de molibdenita se describe en detalle bajo la producción de ferroaleaciones en el capítulo 9 de este documento.

8.1.5.1 Producción de molibdeno metal en polvo

El molibdeno metal en polvo puede producirse en un proceso de dos etapas reduciendo el trióxido de molibdeno (MoO_3) con hidrógeno. Además, pueden usarse también compuestos de trióxido de molibdeno, como hexamolibdato amónico y dimolibdato amónico, para la producción del metal en polvo. En el primer paso del proceso, el MoO_3 se reduce, a unos 600 °C en un proceso exotérmico, a dióxido de molibdeno (MoO_2). La segunda etapa de reducción, en la que se produce el metal en polvo, se produce a unos 1050 °C. El proceso puede realizarse en un horno de empuje, en un horno de balancín o en un horno de secado rotatorio en el que el hidrógeno circula a contracorriente. Para procesar el polvo puede luego procederse a su prensado y sinterización con el fin de obtener molibdeno metal compacto. La fusión de molibdeno en un horno de arco eléctrico o en un horno de haz de electrones es otra forma de producir molibdeno metal compacto.

8.1.5.2 Proceso de materias primas secundarias de molibdeno

El molibdeno se utiliza a gran escala como catalizador en la industria petroquímica. Los catalizadores consumidos son por lo tanto una fuente valiosa de materia prima secundaria, que puede usarse para la recuperación de molibdeno. La recuperación de molibdeno y la recuperación del contenido de vanadio pueden hacerse según los siguientes pasos de proceso [tm 107 Ullmanns 1996].

- Calentamiento inicial en aire a 600 °C para eliminar los residuos de azufre, carbono e hidrocarburos, y para oxidar los metales a molibdato y vanadato, que son solubles.
- Un paso de lixiviación, que produce la solubilización preferencial de molibdato y vanadato, dejando níquel-cobalto-alúmina como sólido.
- Separación de molibdeno y vanadio.
- Tratamiento del residuo de Ni-Co-alúmina para recuperar el contenido de níquel y cobalto.

8.1.6 Titanio

El titanio es consumido por la industria principalmente como dióxido de titanio (TiO_2), que se utiliza como pigmento en las industrias de pinturas, plástico y papel. El titanio metal, como metal puro o en aleaciones, se utiliza en aplicaciones en las que el coste relativamente elevado del metal está justificado por sus excepcionales características. Debido a la elevada resistencia en relación al peso de sus aleaciones y su resistencia a la corrosión, el titanio es importante y se utiliza ampliamente en motores de aviación y células aeronáuticas.

Existen dos procesos aplicados comúnmente establecidos para la producción de titanio

metal. El proceso Kroll, en el que el tetracloruro de titanio (TCT) se reduce con magnesio fundido para producir titanio metal puro así como esponja de titanio. El proceso Hunter utiliza sodio fundido para la reducción del TCT. Debido a la reactividad del titanio fundido, la producción de lingotes de titanio se realiza luego en hornos especiales al vacío.

El tetracloruro de titanio puede fabricarse a partir de mineral que contenga óxido de titanio y a partir de escoria rica en titanio que se genera por el tratamiento metalúrgico de mineral de ilmenita. Actualmente, la cloración se realiza exclusivamente con un proceso de lecho fluidizado. La elección de un reactor de lecho fluidizado es debida a su mayor velocidad de reacción y a la mejor transferencia de calor, y en consecuencia las mayores temperaturas de reacción alcanzables. Tras la cloración, normalmente es necesario un proceso subsiguiente de separación y purificación con el fin de obtener un tetracloruro de titanio con una pureza del orden del 99,9%.

8.1.6.1 Producción de esponja de titanio metal

Como ya se ha mencionado anteriormente, la producción de esponja de titanio metal puede realizarse mediante el proceso Kroll o Hunter. En el proceso Kroll se reduce tetracloruro de titanio puro (TCT, un líquido incoloro fumante) mediante reacción con magnesio fundido en una atmósfera inerte. La reacción se produce en un recipiente construido de acero inoxidable o al carbono, en ocasiones con un interior revestido de titanio. En la figura siguiente se muestra un reactor típico para la producción de esponja de titanio.

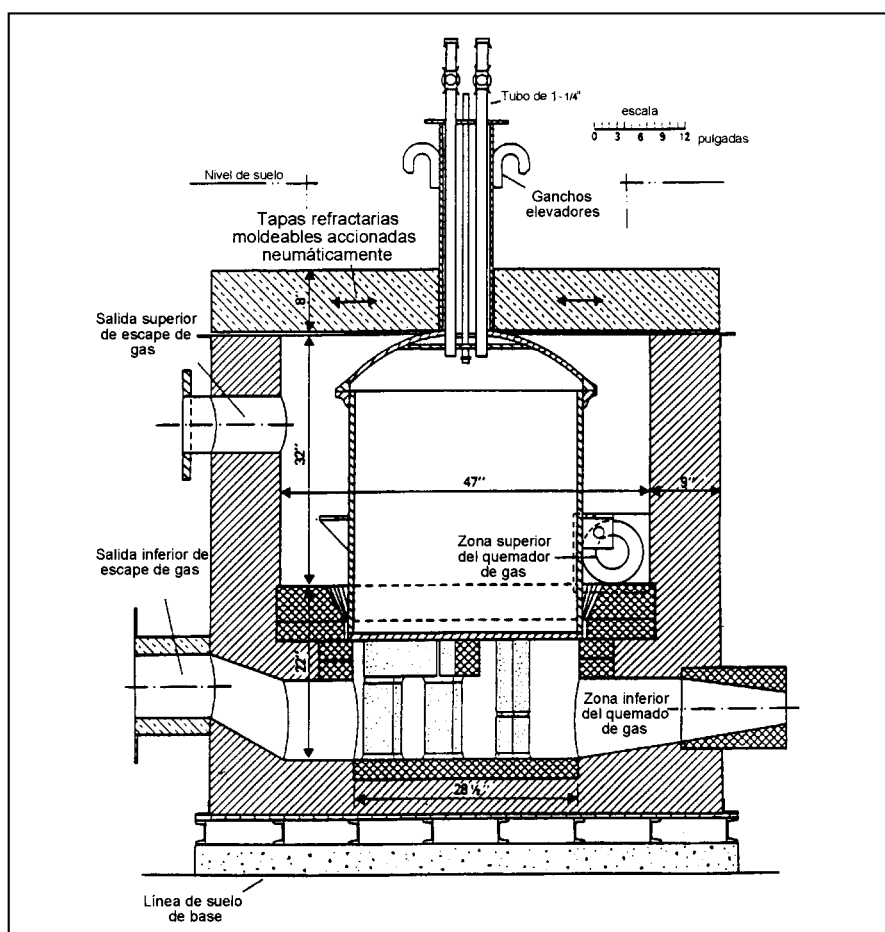


Figura 8.7: Recipiente de reacción para la producción de titanio mediante el proceso Kroll [tm 008, HMIP 1993].

El reactor se carga en primer lugar con magnesio libre de óxido y gas argón. Cuando el magnesio se funde con calentamiento externo, se carga el TCT con cuidado en el reactor. Debido a la naturaleza exotérmica de la reacción, el proceso puede operarse y controlarse a través de la velocidad de adición de TCT al reactor. El margen de temperaturas está entre 850 y 950 °C, y las temperaturas más bajas dan un tiempo de reacción más largo pero una mayor pureza de la esponja de titanio. El proceso produce esponja de titanio metal mezclada íntimamente con cloruro de magnesio y otras impurezas como magnesio sin reaccionar, TTC y algunos subcloruros de titanio. Estas impurezas pueden eliminarse mediante el uso de las siguientes técnicas [tm 008 HMIP 1993]:

- Lixiviación ácida con ácido nítrico o clorhídrico diluido.
- Purga del recipiente de reacción y de su contenido con argón a 1000 °C, lo que volatiliza y elimina las impurezas.
- Destilación al vacío a una presión de 0,2 mm de mercurio y una temperatura de 960 - 1020 °C durante 30 – 60 horas.

El proceso Hunter, en el que el TCT se reduce con sodio metálico, ha perdido importancia y ha sido sustituido en su mayoría por el proceso Kroll.

La esponja de titanio puede fundirse para obtener lingotes de titanio utilizando proceso de fusión al arco de vacío con electrodos consumibles.

8.1.6.2 Proceso de materias primas secundarias de titanio y de esponja de titanio

La producción creciente de titanio ha hecho aumentar también en consecuencia la disponibilidad de materias primas secundarias de titanio. La operación de fusión para producir lingotes de titanio reutilizando materias primas secundarias de titanio, pero también fundiendo esponja de titanio, se realiza al vacío en hornos especialmente diseñados. Partidas de chatarra de titanio y de esponja de titanio se mezclan y prensan con el fin de formar bloques. Los bloques se sueldan juntos para producir un electrodo consumible. El electrodo se instala luego en la cámara del horno de forma que un crisol de cobre refrigerado, que recoge el titanio fundido, englobe el extremo inferior del electrodo. Se aplica un arco entre el extremo inferior del electrodo y el fondo del crisol, y el electrodo se mueve hacia abajo a medida que se consume.

La chatarra de titanio sin tratar puede también usarse directamente como aditivo del acero, níquel, cobre, aluminio u otros metales, y para la producción de ferrotitanio.

8.1.7 Tantalio

El tantalio metal juega un importante papel en la producción de componentes electrónicos, equipo químico y tecnología aeroespacial, como por ejemplo la fabricación de condensadores electrónicos o de escudos térmicos para cohetes. El tantalio se utiliza asimismo en la fabricación de equipos de proceso resistentes a la corrosión como intercambiadores de calor para líquidos ácidos, columnas, diafragmas, etc.

8.1.7.1 Producción de tantalio metálico a partir de materias primas primarias

La producción de tantalio metálico puede estar basada tanto en minerales que contienen tantalio como en escoria rica en tantalio derivada de la fundición de concentrados de estaño. La recuperación de tantalio a partir de escoria de estaño ha aumentado en años recientes, y en la actualidad representa alrededor del 30% (a nivel mundial) de la producción total de tantalio. La producción de óxidos de tantalio y niobio a partir de escoria de estaño se presenta en la figura siguiente.

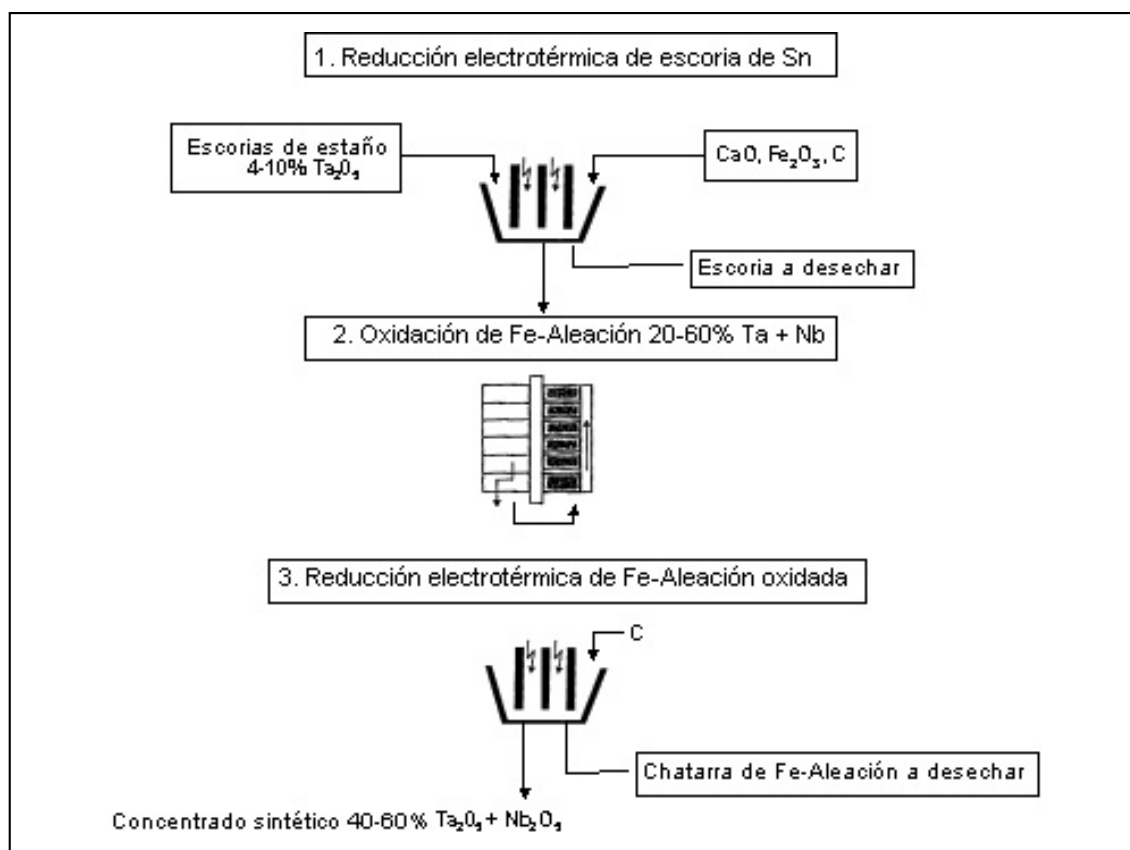


Figura 8.8: Producción de óxidos de tantalio y niobio a partir de escoria de estaño.

El mineral que contiene tantalio se tritura primero y se trata mediante flotación y lixiviación subsiguiente, concentrándose mediante flotación u otros procesos de enriquecimiento. El concentrado se digiere en ácido fluorhídrico. Ta y Nb se extraen subsiguientemente con disolventes orgánicos con el fin de obtener heptafluorotantalato potásico como producto intermedio. El heptafluorotantalato potásico se reduce luego con sodio a tantalio en polvo. Para producir un polvo de metal puro, normalmente pueden usarse dos procesos. El primer proceso se realiza mediante la desoxidación del tantalio en polvo con magnesio o un tratamiento térmico al vacío con gas protector. El segundo proceso se produce fundiendo el polvo en un horno de haz de electrones (EBM). Debido al elevado punto de fusión del tantalio, la mayoría de las impurezas presentes en el polvo se volatilizan y son capturadas por el gas de escape del horno. El polvo purificado puede usarse luego para la producción de productos semiacabados o la fabricación de condensadores de tantalio. El proceso del tantalio se resume en la figura 8.9.

8.1.7.2 Proceso de materias primas secundarias de tantalio

Las materias primas secundarias utilizadas para producir tantalio son chatarras consistentes en tantalio sin oxidar y oxidado mezclado con otros metales oxidados. La chatarra de tantalio sin oxidar, como piezas sinterizadas, puede refundirse en un horno de haz de electrones o tratarse mediante deshidrogenación en un horno de vacío con el fin de volver a producir tantalio en polvo. El segundo tipo de chatarra representa el tantalio oxidado, por ejemplo ánodos de tantalio oxidado recubiertos con dióxido de manganeso o con plata conductora [tm 107 Ullmanns 1996]. Esta chatarra puede tratarse con ácido nítrico o clorhídrico y produce un residuo que contiene tantalio oxidado. Alternativamente, la chatarra que contiene dióxido de manganeso puede fundirse directamente reduciendo los óxidos a tantalio metal en plasma de argón-hidrógeno.

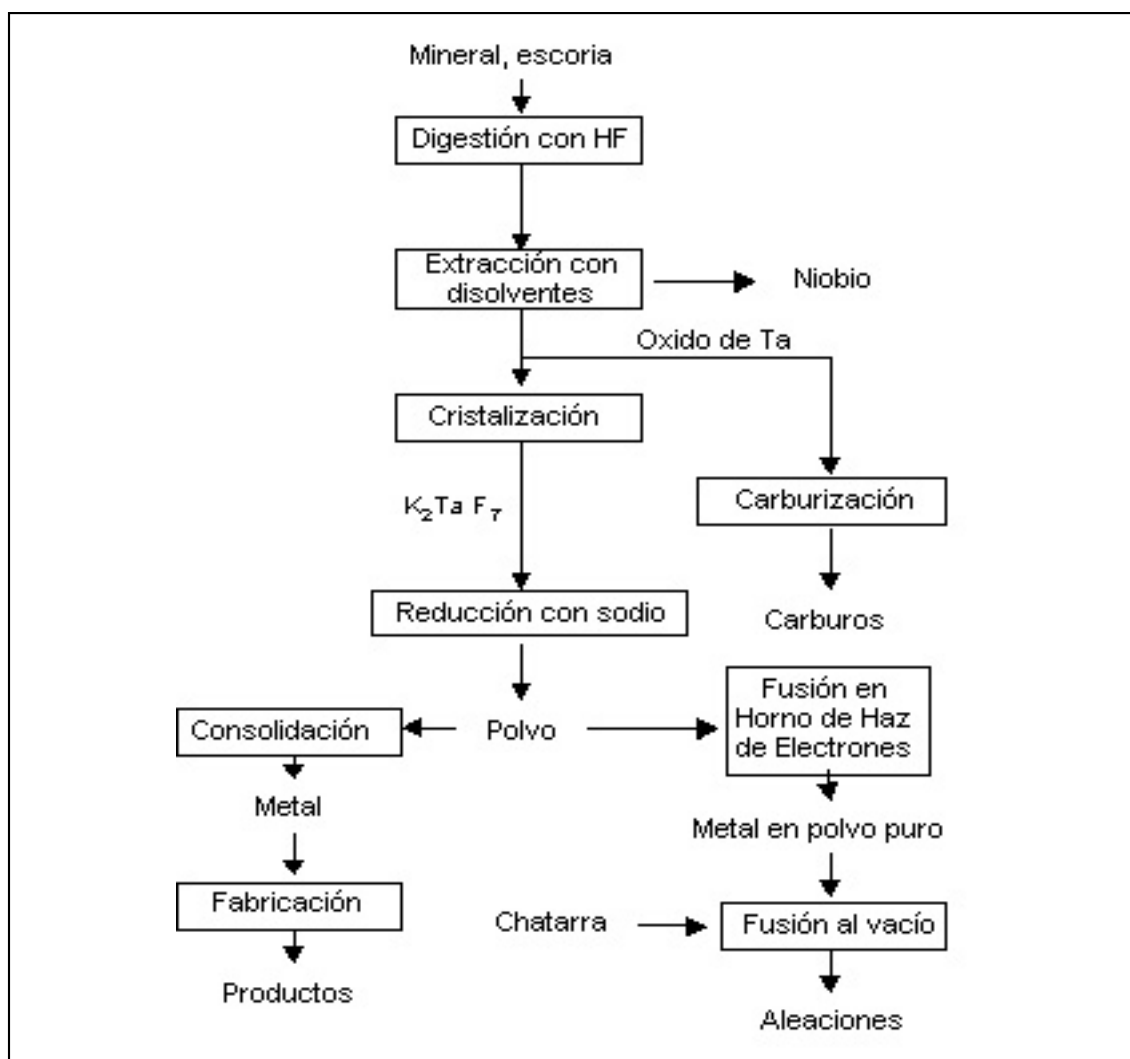


Figura 8.9: Producción de tantalio metal puro en polvo.

8.1.8 Niobio

El niobio es un metal refractario estrechamente relacionado con el tantalio, y por consiguiente tiene casi la misma resistencia a la corrosión que el tantalio, pero con un punto de fusión próximo al punto de fusión del molibdeno. El niobio se utiliza para tubos en reactores nucleares debido a su resistencia al bombardeo con neutrones. El niobio se emplea además en toberas de cohetes y en motores a chorro debido su gran tenacidad y resistencia a la oxidación, combinadas con su bajo peso.

8.1.8.1 Producción de niobio a partir de materias primas primarias

En materias primas primarias como la columbita y la tantalita, el niobio siempre se encuentra junto con tantalio y otros elementos. Para separar ambos metales, la producción de niobio requiere el mismo proceso de separación que se utiliza para la producción de tantalio. Tras una serie de distintas operaciones, el proceso de pretratamiento finaliza con pentóxido de niobio como producto intermedio. El pentóxido de niobio puede utilizarse en la industria química o reducirse a niobio metal en polvo y carburo de niobio. El proceso de los compuestos de niobio y tantalio se muestra en la figura siguiente.

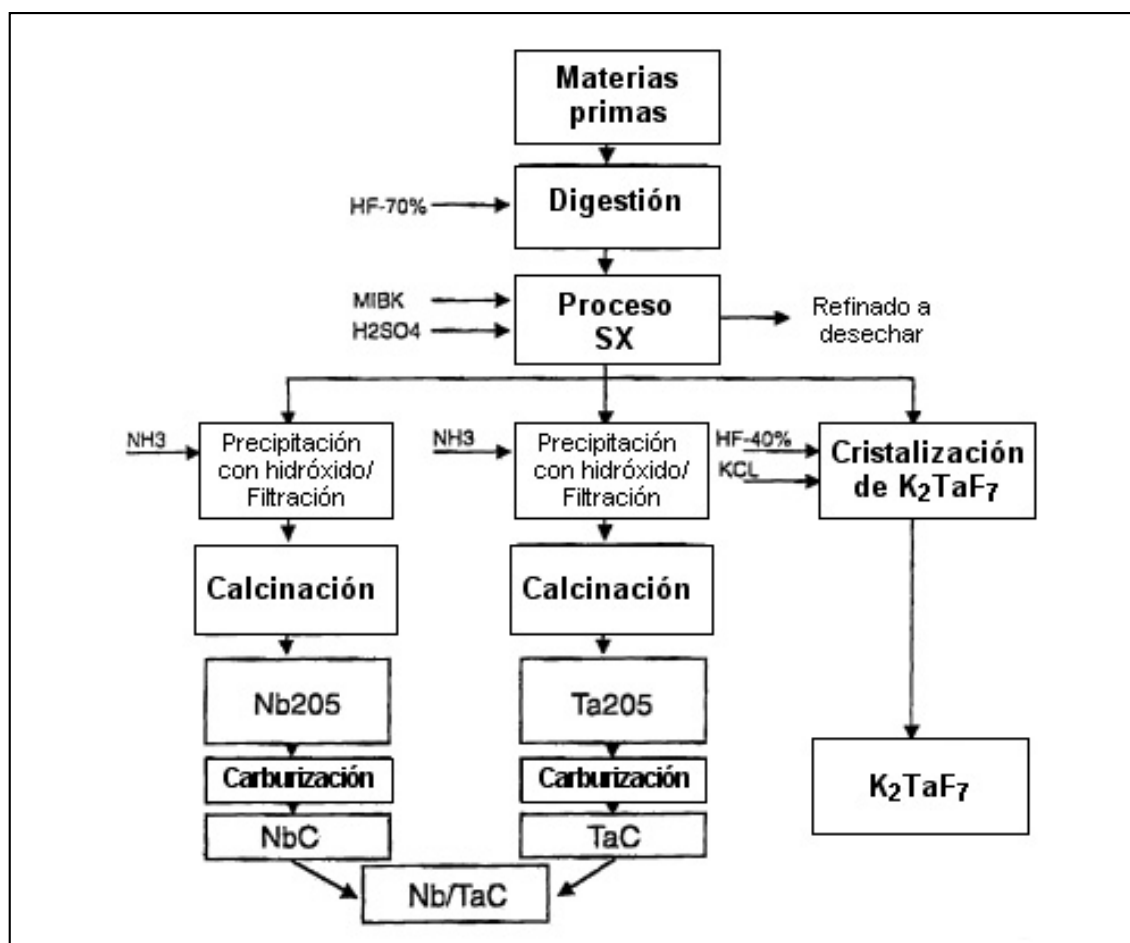


Figura 8.10: Proceso de compuestos de niobio y tantalio.

La producción de niobio metal puede realizarse mediante reducción carbotérmica o metalotérmica de pentóxido de niobio, mientras que el proceso más importante es la reducción de pentóxido de niobio con aluminio. El proceso de aluminotermia se utiliza actualmente en la producción de casi un 90% del niobio metal. El proceso se realiza al vacío en un horno de arco eléctrico y produce niobio metal con un bajo contenido en oxígeno y libre de carbono.

Para la reducción carbotérmica, el pentóxido de niobio se mezcla con carbono, se peletiza y se reduce en un horno de vacío. El proceso tiene lugar a unos 1950 °C y produce un niobio metal con un elevado contenido de carbono y oxígeno, que precisa un paso de refinado ulterior.

El paso de refinado es necesario con el fin de eliminar las impurezas, que aparecen a través de las materias primas o se introducen durante el proceso. El refinado se realiza a temperaturas elevadas con un horno de arco eléctrico o un horno de haz de electrones. Debido al elevado punto de fusión del niobio, la mayoría de las impurezas se eliminan del material fundido por vaporización. Para obtener un resultado de refinado suficiente, el niobio bruto requiere un segundo ciclo de refinado. Los procesos de refinado y de fusión en el horno de haz de electrones permiten obtener un niobio metal de alta pureza que puede usarse para superconductores de alta frecuencia.

8.1.9 Renio

El renio, el metal refractario con el tercer punto de fusión más elevado, sólo ha sido explotado recientemente para uso comercial. Menos de un cuarto del consumo de renio es en forma de

aleaciones en las que el renio es un componente muy minoritario pero muy importante. Su principal aplicación es en catalizadores de platino-renio utilizados para producir gasolina sin plomo. Otros usos son en termopares, catalizadores de reforma y una serie de aplicaciones eléctricas.

El renio metal se produce exclusivamente como subproducto del proceso de tostación de molibdenita, en el que el renio se volatiliza y sale a través del gas de escape del horno de tostación. El renio puede ser recuperado del caudal de gas de escape mediante lavadores de alta energía.

8.1.9.1 Recuperación de renio mediante tostación de molibdenita

El proceso de tostación del mineral de molibdenita genera grandes cantidades de polvo y dióxido de azufre y también renio vaporizado en forma de heptóxido de renio (Re_2O_7). El renio sale con el gas de escape del horno de tostación debido a su elevada presión de vapor. El heptóxido de renio y el óxido de selenio presentes en el gas de escape pueden eliminarse de la corriente de gas residual mediante una operación de lavado húmedo. La recuperación del renio de los gases de combustión en la tostación de molibdenita se presenta de forma esquemática en la siguiente figura [tm 107 Ullmanns 1996].

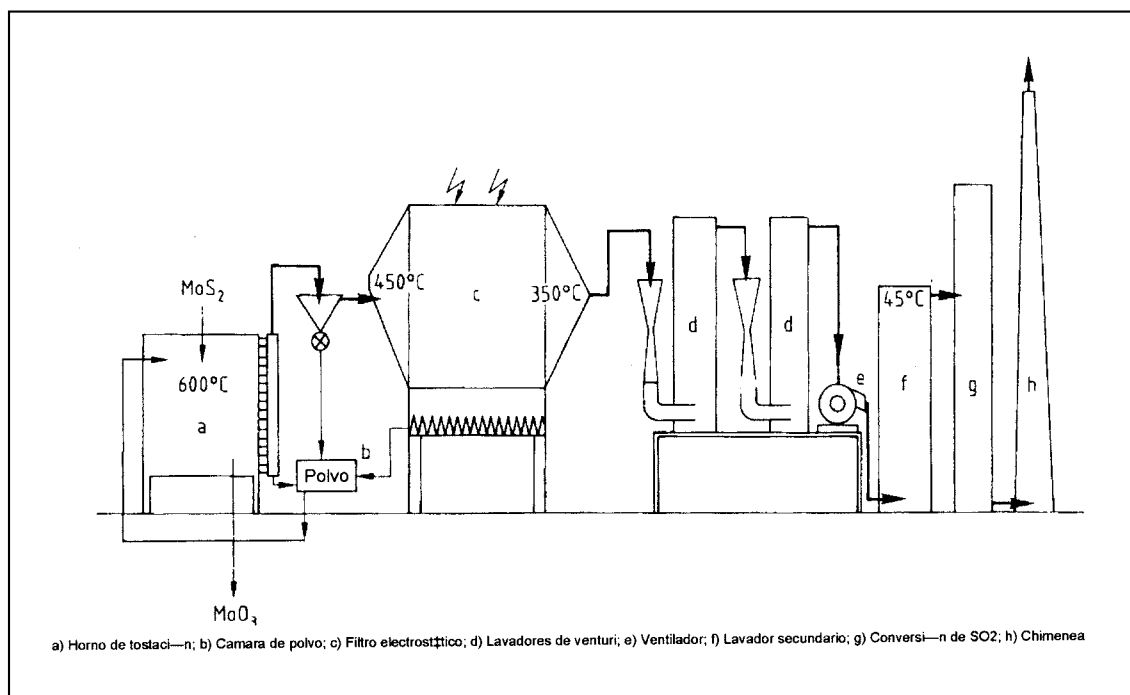


Figura 8.11: Recuperación de renio de los gases de combustión en la tostación de molibdenita.

Debido a la capacidad del heptóxido de renio para disolverse en agua, se transfiere rápidamente a la solución de lavado. El agua de lavado se recircula al lavador con el fin de obtener una mayor concentración de renio. La solución de lavado concentrada contiene de 0,2 a 1,5 g/l de renio, y puede ser tratada por precipitación química o preferiblemente mediante el uso de intercambiadores iónicos para obtener renio metal.

8.1.9.2 Producción de renio metal

Tras la extracción del contenido de renio del gas de escape del horno de tostación, puede recuperarse de la solución de lavado mediante precipitación en forma de sulfito, escasamente soluble, o empleando intercambiadores iónicos. El tratamiento ulterior con

ácidos minerales concentrados produce el producto intermedio perrenato amónico. El perrenato amónico puede luego reducirse con hidrógeno para obtener renio metal en polvo. El proceso de reducción se realiza en un proceso de dos etapas. En la primera etapa, que se produce a unos 300 – 350 °C, se produce dióxido de renio. La segunda etapa reduce el dióxido de renio a 800 °C a renio metal, que puede obtenerse del proceso como polvo metálico puro. El metal en polvo puede luego comprimirse y sinterizarse para obtener pelets o piezas de mayor tamaño.

8.1.10 Zirconio y Hafnio

Los metales hermanos zirconio y hafnio tienen ambos un importante papel en la industria nuclear debido a sus excelentes propiedades metalúrgicas y de resistencia a la corrosión en el entorno extremo que es el núcleo de la producción nuclear, al tiempo que tiene exactamente el efecto opuesto sobre los neutrones térmicos. Además, el zirconio se utiliza asimismo en la industria química, y también se utilizan ladrillos de zircón como revestimiento para hornos.

La producción de zirconio y hafnio metal comienza con la mezcla de concentrados de zirconio y carbono. La mezcla puede luego clorarse en un reactor de lecho fluidizado. El cloruro de zirconio puede extraerse del gas de escape del reactor por condensación, controlada por la temperatura. Luego se procede a su disolución en un eutéctico de sal fundida de bajo punto de fusión, seguida de la vaporización de un cloruro de zirconio y hafnio. La separación de zirconio y hafnio se realiza mediante extracción con disolventes, en la que puede extraerse selectivamente zirconio o hafnio según el extractor utilizado. La producción de metal utiliza el proceso Kroll, en el que el tetracloruro de zirconio-hafnio se sublima y reduce con magnesio y cloruro magnésico. El producto de este paso de proceso puede luego tratarse mediante refinado al arco metálico para obtener el metal final.

8.2 Niveles Actuales de Emisiones y Consumos

La fabricación de metales refractarios normalmente tiene lugar a temperaturas elevadas. El impacto medioambiental sobre la atmósfera, el agua y el suelo puede clasificarse como sigue:

- Consumo de materias primas y energía
 - Consumo de materias primas y energía
- Emisiones a la atmósfera
 - Emisiones de polvo y vapores de la fundición, de la producción de metal duro y de carburos.
 - Otras emisiones a la atmósfera son de amoníaco (NH_3), vapores ácidos (HCl), fluoruro de hidrógeno (HF), COVs y metales pesados.
 - Emisiones de ruido y vibraciones
- Residuos sólidos, desechos y subproductos
 - Polvo, vapores y lodos
 - Escorias
- Emisiones de aguas residuales
 - Agua de rebose de los sistemas de lavado húmedo
 - Agua residual de la granulación de escorias y metales
 - Purga de los circuitos de agua de refrigeración

8.2.1 Consumo de materias primas y energía

Los datos disponibles del consumo de materias primas y energía para la producción de metales refractarios se presenta en las siguientes tablas, en términos de factores de entrada específicos basados en una tonelada de producto producido.

Tabla 8.1: Datos de consumo para la producción de metales refractarios como factores de entrada específicos

	Cr	W
Minerales y concentrados kg/t	Oxido de cromo	n.d.
Consumo de energía kWh/t	139	1.000 - 1.500 (Producción de PTA) 3.500 - 12.000 (Producción de carburo) 1.500 - 2.500 (Proceso de Zinc)
Gas m³/t	6	n.d.
Agua m³/t	2 (N 1)	n.d.
Aluminio en polvo kg/t	n.d.	n.r.
Calcio en polvo kg/t	n.r.	n.r.
Otros kg/t	n.d.	n.d.

Notas:

(N 1) La cifra indicada de consumo de agua es sólo a título indicativo.

n.d. = datos no disponibles n.r. = no relevante en este proceso de producción

La tabla siguiente presenta información sobre datos de proceso para la fundición de metales refractarios en un horno de haz de electrones. En los hornos de haz de electrones, los cañones de electrones producen electrones de alta energía, que impactan su energía sobre la carga del horno para afectar su fusión.

Los hornos de haz de electrones se utilizan para fundir y/o refinar metales refractarios como vanadio, niobio y tantalio, metales como molibdeno y tungsteno, así como metales reactivos como zirconio y hafnio [tm 107, Ullmanns, 1996].

Tabla 8.2: Datos de proceso para la fundición de metales refractarios en un horno de haz de electrones [tm 107, Ullmanns 1996]

Metal	Capacidad del crisol [t]	Potencial del horno [MW]	Productividad [t/h]	Consumo de energía [kWh/t]
Niobio	0,5 - 2	< 1,2	0,02 - 0,4	6.000 - 15.000
Tantalio	0,5 - 2	< 1,2	0,02 - 0,4	6.000 - 15.000
Molibdeno			0,02 - 0,1	< 5.000
Tungsteno			0,02 - 0,1	< 5.000
Titanio			0,2 - 1	1.000

8.2.2 Emisiones

8.2.2.1 Emisiones a la atmósfera

Según la materia prima requerida y las operaciones empleadas, como trituration, secado, combustión de la fundición, separación de metal y escoria, calcinación, reducción con hidrógeno, carburización y manipulación de productos, una de las mayores fuentes de contaminación medioambiental son las emisiones de polvo y vapores. Las emisiones de polvo, tanto si son

emisiones controladas en chimenea como si se trata de emisiones fugitivas, son importantes, ya que puede haber compuestos metálicos nocivos, como los de manganeso y cobalto, presentes en el polvo.

La descarga y almacenamiento de materias primas puede generar polvo cuando el material se trasvasa desde sus recipientes de envase, como bidones, bolsas de plástico o Contenedores Flexibles Intermedios (FIBC), a tolvas.

El polvo y los vapores generados por las operaciones de fundición o fusión, por ejemplo de mineral cromo o titanio metal para la producción de polvo de metal duro, se recoge con campanas y se transfiere a un sistema de eliminación donde se elimina el polvo (ej. mediante un filtro de tejido o un lavador húmedo). Las emisiones en chimenea se controlan continuamente y son facilitadas a las autoridades competentes por personal del centro o por asesores externos. Las emisiones fugitivas también pueden medirse, como se muestra en el Capítulo 2, que ofrece un resumen de las técnicas comunes utilizadas para la producción de metales no férricos.

Los metales pesados se introducen en el proceso como trazas de elementos en las materias primas primarias o secundarias. Los metales con puntos de ebullición inferiores a la temperatura del proceso escapan como gases en forma de vapor metálico, que condensa y se oxida parcialmente, formando parte del polvo y los vapores de la cámara de combustión. Los vapores metálicos y los gases de escape generados por la fusión y refinado de metales refractarios en un horno de haz de electrones son recogidos por un sistema de vacío y luego condensados mediante su enfriamiento intensivo.

Otro impacto medioambiental de la producción de metales refractarios como tantalio, zirconio y hafnio son los niveles radiactivos de algunas materias primas. Asimismo, la toxicología de algunos metales refractarios, como por ejemplo cromo, manganeso y vanadio, debe ser tenida en consideración. Igualmente en el caso de que el cobalto forme parte del polvo de metal duro, ya que se han registrado casos de “enfermedad del metal duro” [tm 008, HMIP, 1993].

8.2.2.2 Emisiones al agua

Para la producción de metales refractarios, las emisiones al agua dependen en gran medida del proceso y del sistema de eliminación, así como del tipo de tratamiento de aguas residuales utilizado. Hay gran variedad de sistemas de recogida de aguas y de tratamiento de aguas residuales. Algunas plantas utilizan una planta central de tratamiento de aguas residuales en la que el agua de distintos procesos de producción así como el agua de circulación superficial, se limpian juntas. Otras instalaciones utilizan un sistema de tratamiento separado para el agua de lluvia y procesos de tratamiento especiales para las distintas corrientes de aguas residuales de proceso. Los principales contaminantes del agua son sólidos en suspensión y compuestos metálicos. El agua residual es tratada para eliminar los metales disueltos y los sólidos, y se recicla o reutiliza todo lo posible en el proceso. Los posibles caudales de aguas residuales son:

- Agua de circulación superficial y de desagües
- Agua residual de lavadores húmedos
- Agua residual de la granulación de escorias y metales
- Agua de refrigeración

El agua contaminada se pasa normalmente a un espesador o a un estanque de sedimentación para sedimentar los sólidos en suspensión. Con frecuencia se utilizan pasos de precipitación para eliminar compuestos metálicos del agua. Las partículas son en su mayoría muy finas, por lo que

puede ser necesario agregar floculante para facilitar la sedimentación en los espesadores. Tras el tratamiento en un espesador o estanque de sedimentación, los sólidos suspendidos son normalmente inferiores a 10 mg/litro, lo que permite la reutilización del agua en lavadores, como agua de refrigeración o como agua de proceso para otros fines.

8.2.2.3 Subproductos, residuos de proceso y desechos

La producción de metales refractarios está relacionada con la generación de varios subproductos, residuos y desechos, que también se incluyen en el Catálogo Europeo de Desechos (Decisión del Consejo 94/3/CEE). Los residuos de proceso específicos más importantes son los polvos de filtro, los lodos de los lavadores húmedos, los revestimientos de hornos consumidos, y material de envasado como bidones o sacos. Estos residuos se venden parcialmente como subproductos, se reciclan al proceso o, en el caso de desechos sin utilidad económica, se transportan a un depósito o vertedero.

8.2.2.4 Resumen de emisiones de la producción de metales refractarios

Teniendo en cuenta los distintos procesos utilizados en la producción de metales refractarios, la tabla siguiente ofrece un resumen sobre el impacto medioambiental, en términos de emisiones a la atmósfera, al agua y al suelo. La tabla distingue asimismo entre el uso de materias primas primarias y secundarias.

Tabla 8.3: Emisiones de la producción de cromo y manganeso metal

Metal Refractario	Emisiones a la atmósfera		Emisiones al agua	Producción, reciclaje y reutilización de residuos de proceso	Comentarios
		mg/Nm ³			
Cromo Materias primas primarias	Polvo	Del almacenamiento, manipulación y preparación de materias primas, limpiado por un filtro de bolsa	5 - 10	<ul style="list-style-type: none"> Polvo recogido en el sistema de eliminación La escoria de cromo y alúmina se vende como materia prima para uso principalmente en la industria del acero, refractaria, o como se ha indicado antes, se reutiliza para revestir los crisoles de combustión. La escoria recuperada de las cubas de enfriamiento, los restos de la cabina de desprendimiento y la de los crisoles de reacción usados, se desecha en un vertedero controlado. 	
	Polvo	De la cámara de combustión, limpiado por un filtro de bolsa	< 5		
	Polvo	Emisiones fugitivas de fundición y separación de metal y escoria	n.d.		
	Cr	La cantidad de cromo y sus compuestos como parte de las emisiones totales de polvo se reporta como inferior a	< 2.		
Materias primas secundarias					<ul style="list-style-type: none"> La chatarra de cromo metal se utiliza normalmente de forma directa en las acerías o para la producción de ferrocromo.
Manganeso Materias primas primarias	Polvo	Del almacenamiento, manipulación y preparación de materias primas, limpiado por un filtro de bolsa	mg/Nm ³ < 10	<ul style="list-style-type: none"> Residuo de purificación electrolítica Electrolito residual No hay información disponible de la producción de otros residuos 	
	Mn	Vapores de manganeso. Tetóxido de manganeso y compuestos orgánicos de manganeso.	n.d.		
Materias primas secundarias					<ul style="list-style-type: none"> No hay información disponible sobre la producción de manganeso secundario

Tabla 8.4: Emisiones de la producción de tungsteno metal y de tungsteno metal en polvo de cromo y manganeso metal

Metal Refractario	Emisiones a la atmósfera		Emisiones al agua	Producción, reciclaje y reutilización de residuos de proceso	Comentarios
		mg/Nm ³			
Tungsteno Materias primas primarias	Polvo	Almacenamiento y manipulación de materias primas (artesanías de carga)	< 10	<ul style="list-style-type: none"> El polvo recogido en el sistema de eliminación se recicla al proceso de producción. Residuos de la cristalización y secado de PTA. 	<ul style="list-style-type: none"> Las emisiones de polvo están normalmente bien por debajo del valor de emisión indicado (20 mg/Nm³) ya que el polvo de W es un material valioso Las únicas concentraciones medidas de emisión de polvo disponibles que se han facilitado son del orden de 1 - 3 mg/Nm³ Estos datos son para la producción de tungsteno metal en polvo y de carburo de tungsteno. El amoniaco es una sustancia con olor muy intenso, lo que puede producir problemas de olores.
	Polvo	Calcinación	1 - 6		
	Polvo	Reducción con hidrógeno	< 5		
	Polvo	Pulverización	< 10		
	Polvo	Manipulación de productos	< 10		
	Polvo	Emisiones fugitivas de la carga y descarga de los hornos. Arrastre de partículas	n.d.		
	NH ₃	Vapores fugitivos de descomposición de amoniaco de la calcinación	< 60.		
Materias primas secundarias	H ₂	Posible riesgo de incendio de vapores con hidrógeno		<ul style="list-style-type: none"> El polvo recogido en el sistema de eliminación se recicla al proceso de producción. 	<ul style="list-style-type: none"> Normalmente se agrega cobalto al polvo de metal duro. Esto puede causar la "enfermedad del metal duro", por lo que la concentración de emisión de Co es inferior a 1 mg/Nm³.
	Polvo	Idem producción primaria	< 10		
	Zn	Vapores de zinc del proceso de destilación	n.d.		
	Co	Vapores de cobalto del proceso de destilación (Co es parte de la chatarra de metal duro)	< 1		

Tabla 8.5: Emisiones de la producción de vanadio y molibdeno metal

Metal Refractorio	Emisiones a la atmósfera			Emisiones al agua	Producción, reciclaje y reutilización de residuos de proceso	Comentarios
Vanadio			mg/Nm ³			
Materias primas primarias	Polvo	De la preparación de las materias primas, como moliuración	< 10	• No hay información disponible sobre la producción de agua residual	• Polvo recogido en el sistema de eliminación • Restos de lixiviación • No hay información disponible sobre la producción de residuos	• El calcio en polvo utilizado como reductor debe almacenarse con sumo cuidado debido al elevado riesgo de incendio.
	Polvo	De la mezcla con sales metálicas alcalinas del proceso de tostación.	< 3			
	Ca	Pueden emitirse finos de calcio usando calcio en polvo como reductor	n.d.			
	Al	Pueden emitirse finos de aluminio usando aluminio en polvo como reductor	n.d.			
Materias primas secundarias	Son posibles distintas emisiones de agentes químicos de proceso, pero dependen de la materia prima usada y del proceso. No hay datos disponibles.			• No hay información disponible sobre la producción de agua residual	• Lodo de descomposición de vanadio. No hay información disponible sobre la producción de residuos.	
Molibdeno			mg/Nm ³			
Materias primas primarias	Polvo	Del almacenamiento, manipulación y preparación de materias primas, limpiado por un filtro de bolsa	< 10	• No hay información disponible sobre la producción de agua residual	• No hay información disponible sobre la producción de residuos	• Según la clasificación internacional, el trióxido de molibdeno (MoO ₃) está considerado como nocivo (XN).
	Polvo	Emisiones fugitivas de carga y descarga, arrastre de partículas finas	n.d.			
	Mo	Vapores	n.d.			
	H ₂	Posible riesgo de incendio de vapores con hidrógeno				
Materias primas secundarias	Son posibles distintas emisiones de agentes químicos de proceso, pero dependen de la materia prima usada y del proceso. No hay datos disponibles.			• No hay información disponible sobre la producción de agua residual	• No hay información disponible sobre la producción de residuos	

Tabla 8.6: Emisiones de la producción de titanio metal

Metal Refractario	Emisiones a la atmósfera		Emisiones al agua	Producción, reciclaje y reutilización de residuos de proceso	Comentarios	
Titanio		mg/Nm ³				
Materias primas primarias	Polvo	< 10	<ul style="list-style-type: none">Se genera efluentes líquidos a usar sistemas de lavado húmedos. Estos efluentes pueden contener ácido clorhídrico, TCT e hidróxido sódico.Se derivan efluentes líquidos del uso de agua de enfriamiento de un solo uso o del sangrado de circuitos de agua de refrigeración que enfrían los reactores y los crisoles de los hornos de fusión.Agua de lavado de escorias con detergente.Lixiviado ácido y agua de enjuague.Agua de lavado de esponja.Efluente de purificación de cloruro de titanio.	<ul style="list-style-type: none">Polvo recogido en el sistema de eliminación.El polvo contiene titanio, dióxido de titanio y óxido sódico.Algunos crisoles de hornos de fusión se enfrían con aleaciones líquidas de sodio-potasio (NaK) y se generan pequeñas cantidades de material oxidado de esta fuente en forma de lodo.El lodo reacciona con agua, y el líquido resultante se evacúa a la planta de tratamiento de efluentes.	<ul style="list-style-type: none">Las partículas de titanio son relativamente gruesas, sedimentan rápidamente y representan un riesgo de incendio.Una limpieza frecuente asegura que no se produzca acumulación y que el polvo pueda venderse normalmente como subproducto.TCT (Tetracloruro de Titanio)	
	Polvo	Durante la trituración del fundido extraído del recipiente de reacción se produce polvo con finos de titanio, sal y posiblemente pequeñas cantidades de sodio.				
	Polvo	Emisiones fugitivas				n.d.
	Vapor ácido	Vapores de ácidos clorhídrico, fluorhídrico y nítrico				n.d.
	TiOCl	El vapor de TCT se hidroliza en contacto con el aire húmedo, produciendo una niebla que contiene dióxido de titanio, oxicloruro de titanio (TiOCl) y ácido clorhídrico.				
	TCT	El gas argón utilizado como atmósfera inerte en el reactor recoge trazas de TCT y sodio.				
	TiO ₂ NaO	Los vapores de la limpieza de las tapas del reactor contienen dióxido de titanio y óxido sódico.				
	Cl	< 5.				
Materias primas secundarias	Emisiones comparables a las emisiones a la atmósfera arriba indicadas.		Efluentes similares que para la producción primaria.	Mismos residuos que para la producción primaria.		

Tabla 8.7: Emisiones de la producción de tantalio metal

Metal Refractario	Emisiones a la atmósfera		Emisiones al agua	Producción, reciclaje y reutilización de residuos de proceso	Comentarios
		mg/Nm ³			
Tantalio Materias primas primarias	Polvo	Almacenamiento y manipulación de materias primas (artesanías de carga)	<ul style="list-style-type: none"> Los sistemas de refrigeración de agua para el horno de haz de electrones diseñados como circuitos cerrados y no entran en contacto con el material procesado. No hay información disponible sobre la producción de otras aguas residuales. 	<ul style="list-style-type: none"> El polvo recogido en el sistema de eliminación se recicla al proceso de producción. No hay información disponible sobre la producción de otros residuos. 	<ul style="list-style-type: none"> Estos datos son para la producción de tantalio metal en polvo y carburo de tantalio. El tantalio es atóxico y bioinerte. Se desconocen reacciones alérgicas [tm 108, Ullmanns, 1996] El amoniaco es una sustancia con olor muy intenso, lo que puede producir problemas de olores. Algunas materias primas de tantalio pueden tener niveles elevados de radiactividad. El HF (Fluoruro de hidrógeno) es altamente tóxico y se absorbe fácilmente en contacto con la piel.
	Polvo	Calcinación			
	Polvo	Reducción con hidrógeno			
	Polvo	Carburización			
	Polvo	Pulverización			
	Polvo	Manipulación de productos (polvo fino)			
	Polvo	Emisiones fugitivas de la carga y descarga de los hornos. Arrastre de partículas finas.			
	NH ₃	Vapores controlados y fugitivos de descomposición de amoniaco de la calcinación.			
Materias primas secundarias	HF	Fluoruro de hidrógeno	<ul style="list-style-type: none"> Los sistemas de refrigeración de agua para el horno de haz de electrones diseñados como circuitos cerrados y no entran en contacto con el material procesado. Lixiviado y enjuague de aleación de tantalio Lavado ácido y enjuague de lodo de tantalio Lixiviación y enjuague de condensadores 	<ul style="list-style-type: none"> El polvo recogido en el sistema de eliminación se recicla al proceso de producción. No hay información disponible sobre la producción de otros residuos. 	<ul style="list-style-type: none"> El HF (Fluoruro de hidrógeno) es altamente tóxico y se absorbe fácilmente en contacto con la piel. El almacenamiento y la manipulación de HF debe tener este factor en cuenta. Normalmente se agrega cobalto al polvo de metal duro. Esto puede causar la "enfermedad del metal duro", por lo que la concentración de emisión de Co es inferior a 1 mg/Nm³.
	H ₂	Posible riesgo de incendio de vapores con hidrógeno			
	NH ₃	Vapores controlados y fugitivos de descomposición de amoniaco de la calcinación.			
	HF	Fluoruro de hidrógeno			

Tabla 8.8: Emisiones de la producción de niobio metal

Metal Refractario	Emisiones a la atmósfera		Emisiones al agua	Producción, reciclaje y reutilización de residuos de proceso	Comentarios
	Polvo	De todas las fuentes, limpiado por un filtro de bolsa			
Niobio Materias primas primarias			mg/Nm ³		
	Polvo	De todas las fuentes, limpiado por un filtro de bolsa	< 10	<ul style="list-style-type: none"> Polvo recogido en el sistema de eliminación Se sabe que el pirocloro, que es una fuente importante de materia prima, puede contener elevados niveles de radiactividad, por lo que el proceso de fundición térmica puede ser contaminante para el medio ambiente por lo que respecta al desecho de escoria. No hay información disponible sobre la producción de residuos. 	<ul style="list-style-type: none"> El niobio y sus componentes tienen una toxicidad muy baja. El HF (Fluoruro de hidrógeno) es altamente tóxico y se absorbe fácilmente en contacto con la piel. El almacenamiento y la manipulación de HF debe tener este factor en cuenta.
	Polvo	De la manipulación de polvos finos	< 5		
	Polvo	De la producción de carburos de niobio	< 5		
	Polvo	Emisiones fugitivas	n.d.		
	VOC	De la extracción con disolventes	n.d.		
	HF	Emisiones de fluoruro de hidrógeno	< 1		
Materias primas secundarias	HCl		< 5		
	Al	Pueden emitirse finos de aluminio usando aluminio en polvo como reductor			
	Son posibles distintas emisiones de agentes químicos de proceso, pero dependen de la materia prima usada y del proceso. No hay datos disponibles.				
	Polvo	De todas las fuentes, limpiado por un filtro de bolsa	< 10	No hay información disponible sobre la producción de residuos.	<ul style="list-style-type: none"> El HF (Fluoruro de hidrógeno) es altamente tóxico y se absorbe fácilmente en contacto con la piel. El almacenamiento y la manipulación de HF debe tener este factor en cuenta.
	HF	Emisiones de fluoruro de hidrógeno de digestión	< 1		
	Otras emisiones dependen de la materia prima usada y del proceso. No hay datos disponibles.				

Tabla 8.9: Emisiones de la producción de renio, zirconio y hafnio metal

Metal Refractario	Emisiones a la atmósfera			Emisiones al agua	Producción, reciclaje y reutilización de residuos de proceso	Comentarios
Renio			mg/Nm ³			
Materias primas primarias	Polvo	De todas las fuentes, limpiado por un filtro de bolsa	< 10	<ul style="list-style-type: none">Agua residual de producciónNo hay información disponible sobre la producción de agua residual.	<ul style="list-style-type: none">Polvo recogido en el sistema de eliminación.Lodo como residuo de la eliminación de renio de la solución de lavado.Residuos de refinadoSólidos del tratamiento de lodoRefinado de renio	<ul style="list-style-type: none">El renio y sus componentes tienen niveles de toxicidad muy bajos.
	Polvo	De la manipulación de polvos finos	< 5			
	Polvo	Emisiones fugitivas	n.d.			
	Otras emisiones dependen de la materia prima usada y del proceso. No hay datos disponibles.					
Materias primas secundarias	Las emisiones dependen de la materia prima usada y del proceso. No hay datos disponibles.			No hay información disponible sobre la producción de agua residual.	No hay información disponible sobre la producción de residuos.	
Zirconio y Hafnio			mg/Nm ³			
Materias primas primarias	Polvo	De todas las fuentes, limpiado por un filtro de bolsa	< 10	<ul style="list-style-type: none">No hay información disponible sobre la producción de agua residual.	<ul style="list-style-type: none">Zr y Hf están también asociados con metales radiactivos (uranio, polonio y torio) que pueden estar presentes en los residuos.Lixiviado ácido de la producción de zirconio metal y aleaciones.Acido residual	<ul style="list-style-type: none">El proceso de zirconio tiene un considerable riesgo medioambiental asociado con su radiactividad residual de los metales radiactivos (uranio, polonio y torio) presentes en la arena pesada que se usa como materia prima. Los niveles de radiación no se han hecho públicos
	Polvo	Emisiones fugitivas	n.d.			
	F	Emisiones de fluoruros	n.d.			
	Radiactividad del zirconio					
El proceso de cloración para romper el concentrado de zirconio y la volatilización del tetracloruro de zirconio requieren estrictos procedimientos de contención. Otras emisiones dependen de la materia prima usada y del proceso. No hay datos adicionales disponibles.						
Materias primas secundarias	Las emisiones dependen de la materia prima usada y del proceso. No hay datos disponibles.			<ul style="list-style-type: none">No hay información disponible sobre la producción de agua residual	<ul style="list-style-type: none">No hay información disponible sobre la producción de residuos.	

8.3 Técnicas a Considerar en la Determinación de las MTD

Esta sección presenta una serie de técnicas para la prevención o reducción de las emisiones y residuos, así como técnicas para la reducción del consumo global de energía. Todas ellas están disponibles comercialmente. Se facilitan ejemplos para demostrar las técnicas, que ilustran un alto nivel de comportamiento medioambiental. Las técnicas que se dan en los ejemplos dependen de la información facilitada por la industria, los Estados Miembros Europeos y la Oficina Europea de PCIC. Las técnicas generales descritas en el Capítulo 2 sobre “procesos comunes” son aplicables en gran medida a los procesos en este sector e influyen en el modo en que se controlan y utilizan los procesos principales y asociados.

Debido al hecho de que sólo unas pocas empresas en Europa producen metales refractarios y que muchos de los procesos son comercialmente confidenciales, con la excepción del cromo metal sólo pueden presentarse descripciones esquemáticas centradas en los aspectos medioambientales.

EJEMPLO 8.01 PROCESO DE PRODUCCION ALUMINOTÉRMICA DE CROMO METAL

Descripción: La siguiente descripción facilita detalles de una nueva planta instalada en el Reino Unido para la producción de cromo metal por aluminotermia. La planta fue construida para sustituir a una planta existente de producción de cromo metal, que había estado en funcionamiento durante más de 40 años. La planta fue puesta en marcha en 1997.

1. Almacenamiento de materias primas: Las materias primas como óxido crómico y aluminio en polvo, así como diversos agentes de oxidación y acondicionamiento se almacenan en un extremo del edificio en áreas separadas para evitar la contaminación cruzada. Los agentes oxidantes se almacenan en un recinto seguro para evitar el riesgo de incendio.

2. Operación de pesada: Los contenedores de óxido crómico se conectan a las estaciones de descarga situadas sobre tolvas con báscula montadas sobre las células de carga a nivel del suelo. Alimentadores de husillo transfieren las materias primas a las tolvas con báscula. Las estaciones de descarga están conectadas a filtros de cartucho situados fuera de la nave. Las estaciones de descarga del aluminio en polvo no están conectadas a filtros de cartucho. Tienen colectores de ventilación antiestáticos equipados, debido a los elevados riesgos de explosión asociados con este material.

Las adiciones menores se realizan desde un entresuelo a través de estaciones de vaciado de sacos/bidones. Cada estación tiene su propia unidad integral de extracción de polvo. El equipo elevador por vacío permite al operario vaciar los recipientes a una altura de trabajo cómoda. Todo el material recogido por la extracción de polvo se desprende periódicamente por agitación de los medios de filtración y se recoge en una tolva de almacenamiento integral situada debajo.

La tolva con báscula para cada carga va montada sobre un bogie accionado eléctricamente, que viaja sobre una vía situada en un foso bajo cada punto de descarga. Las diversas materias primas se dispensan automáticamente en la tolva con báscula. Este proceso y la posición de la tolva en la vía están controlados por ordenador.

3. Operación de mezcla: La tolva con báscula se transfiere a un recinto cerrado separado en el que el contenido se mezcla en una mezcladora rotatoria. La ventilación de esta sala se realiza mediante un ventilador de flujo axial, que evacúa a la atmósfera. Paneles filtrantes desechables de fibra de vidrio protegen la entrada al ventilador.

4. Preparación del Crisol de cocción: La base del crisol de cocción se prepara con material refractario granular sobre un soporte situado a una altura de trabajo cómoda. El crisol se asegura a la base y se transfiere a una mesa giratoria vibratoria situada en un foso adyacente. El material refractario se alimenta con un alimentador de husillo desde una tolva de almacenamiento

alrededor de una matriz central situada en el crisol, que gira lentamente. El revestimiento es compactado por la mesa giratoria vibratoria.

La tolva de almacenamiento de material refractario está equipada con extracción de polvo integral y una unidad de filtro.

El revestimiento compactado se rocía con una solución aglutinante y se seca en una de las unidades con combustión a gas. Las emisiones son conducidas fuera de la nave por el techo, mediante convección natural.

5. Operación de cocción: El crisol de cocción se coloca dentro de una de las cámaras de cocción situadas subterráneamente. Las campanas móviles de extracción de vapores se avanza para cubrir el crisol de cocción y conectarlo a los conductos principales de extracción.

Las tolvas con báscula se sitúan sobre una plataforma vibratoria de alimentación automática. La velocidad de entrada del material en los crisoles es controlada por ordenador. Una vez se inflama la mezcla y la reacción está en curso, el vapor generado es conducido a la planta principal de filtros de bolsa. La planta de filtración está situada fuera de la nave principal, en una extensión adyacente a las cámaras de cocción.

Una vez remiten los vapores de la reacción, se suministra un volumen de extracción reducido a cada cámara que contiene un crisol de enfriamiento. Registros de humos motorizados aíslan las conducciones de cada cámara de cocción cuando está vacía.

6. Enfriamiento del Crisol de Cocción: Cuando el metal ha solidificado, se extrae el crisol de cocción y se transfiere mediante una grúa a un transportador de enfriamiento largo y de movimiento lento. Este transportador está parcialmente cerrado por una campana y está ventilado por una serie de ventiladores de extracción que evacúan a la atmósfera fuera de la nave. Las entradas de los ventiladores están protegidas por paneles filtrantes desechables de fibra de vidrio.

7. Operación de desprendimiento del Botón: El crisol de cocción enfriado es transferido por una grúa de pluma a una cabina de desprendimiento. Dentro de la cabina cerrada, la carcasa del crisol se eleva automáticamente, separándolo de la base. El bogie gira seguidamente, y una barra de raspado retira el revestimiento refractario. Una planta de filtros de cartuchos se encarga de la extracción de polvo de la cabina de desprendimiento.

Los restos del revestimiento del crisol caen en una tolva de recogida y son transferidos a una criba vibratoria. El material refractario cribado se recoge en cubetas y se recicla. Una unidad de filtro se realiza la extracción de polvo para la criba y la descarga de la criba.

8. Operación de Enfriamiento Rápido: El botón y la escoria de cromo son sacados de la cabina de desprendimiento en el bogie. La escoria se separa del botón de metal, se enfría se envía a la zona de expedición. El botón de cromo se transfiere a un tanque de enfriamiento para su enfriamiento final por inmersión en agua. El vapor generado por esta operación de enfriamiento es extraído por ventiladores y se conduce a la atmósfera en el exterior de la nave.

El botón de cromo enfriado se transfiere a otras secciones para su limpieza, rotura, trituración y molturación, antes de su envasado para su expedición.

Principales beneficios medioambientales:

Planta principal de filtros: La cocción sólo puede realizarse en una cámara a la vez debido a un sistema de enclavamientos en las campanas móviles y en el transportador de alimentación.

Durante el proceso de cocción, cuando se generan grandes cantidades de vapores durante un periodo de tiempo relativamente corto, el volumen de extracción está en su máximo. Durante este

periodo hay disponible un volumen de ventilación menor en las restantes cámaras. (una o más de las cuales pueden contener un crisol que se está enfriando pero que emite pocos vapores).

Cuando no hay cocción, la planta de extracción de vapores conmuta directamente al menor caudal de extracción con el fin de minimizar el consumo energético de la unidad de filtros.

La planta de filtros se compone de 4 compartimentos, con 132 bolsas de filtro por compartimento. El ciclo de limpieza está plenamente automatizado, y cada cámara es limpiada 'fuera de línea' en secuencia mediante un sistema de pulsos de aire inversos.

La planta de eliminación de vapores dispone de un sistema de control y registro para medir continuamente las emisiones de partículas. Se compone de una sonda montada en la chimenea de escape y una unidad combinada de control y registro de datos basada en microprocesador. Las emisiones de la chimenea son controladas continuamente, y cualquier desviación por encima de un nivel preseleccionado dispara una alarma. La planta de eliminación de vapores opera con niveles totales de emisión a la atmósfera por debajo de 5 mg/Nm³.

Emisiones a la atmósfera: Las emisiones totales de partículas están por debajo de 5 mg/Nm³, de las que la parte correspondiente al cromo y sus compuestos es inferior a 1 - 2 mg/Nm³.

Emisiones al agua [cloaca]: La única emisión de líquido proviene de los tanques de enfriamiento por inmersión.

Emisiones al suelo: Los polvos de los vapores residuales del proceso son llevados a un vertedero controlado.

La cantidad de polvo producido dependerá de la cantidad de cromo metal producida.

Datos operativos: La planta utiliza los siguientes recursos:

Electricidad	-139 kWh/tonelada de Cr metal
Gas	-6m ³ /tonelada [valor calorífico del gas 39,2 MJ/Nm ³]
Agua	-2 m ³ /tonelada

Efectos sobre otros medios: La naturaleza de la operación es tal que la mayor parte de las emisiones son a la atmósfera y no a las otras dos partes del medio ambiente.

Para la mayoría de aplicaciones, la industria metalúrgica ha estandarizado por lo general la planta de filtros de bolsa para controlar las emisiones a la atmósfera. En esta aplicación se ha escogido una planta de filtros de bolsa (es decir, un sistema seco), ya que proporciona una buena filtración con el mínimo impacto medioambiental.

Se estudió la posibilidad de sistemas de lavado húmedo, pero se desestimó. Un tipo de eliminación húmeda como un lavador de Venturi produciría residuos en forma de lodo, que serían más difíciles y costosos de desechar, y contendrían una importante proporción de agua. El penacho de la chimenea principal también sería húmedo y no se dispersaría tan fácilmente.

Economía: El coste total del proyecto fue del orden de unos 4,35 M de Euros, e incluye lo siguiente:

Estación de Pesaje	0,72 M €
Cámaras de Cocción/Alimentadores	0,29 M €
Transportadores de Enfriamiento/ Cabina de Desprendimiento	0,36 M €
Preparación de los Crisoles	0,24 M €
Planta Principal de Eliminación de Vapores	0,65 M €
Construcción y Obras Civiles	1,88 M €

Aplicabilidad: La técnica arriba presentada es aplicable en su conjunto a una planta nueva, pero puede también aplicarse parcialmente a plantas existentes.

Bibliografía: - [tm 162, London and Scandinavian Metallurgical CO Limited 1999].

8.3.1 Almacenamiento y manipulación de materiales

Las materias primas utilizadas para la producción de metales refractarios son básicamente óxidos metálicos, agentes reductores como aluminio o calcio en polvo, hidrógeno y aditivos. El principal impacto medioambiental del almacenamiento y manipulación de estos materiales son las emisiones fugitivas de polvo y, en ocasiones, según el metal producido y el proceso utilizado, la contaminación de las aguas superficiales y del suelo causadas por las materias arrastradas por el agua de lluvia. Existen diversas producciones que se basan en gran medida en la recuperación de metales refractarios de esta chatarra. En este caso, la chatarra debe ser controlada con el fin de evitar que metales radiactivos o de otro modo contaminados sean procesados sin precauciones. Los elevados niveles radiactividad juegan también un importante papel en el proceso de diversas materias primas como el zircón.

Para evitar la contaminación del suelo, las materias primas se almacenan preferiblemente en un recinto interior cerrado con superficies duras. Para mantener los materiales limpios, la zona de almacenamiento puede también dividirse en distintas áreas de almacenaje. Los materiales finos o granulados secos deben manipularse en tolvas o silos cerrados con el fin de prevenir emisiones fugitivas al medio ambiente así como al área de trabajo.

Para la manipulación de materiales polvorientos como metales en polvo se utilizan transportadores y sistemas de transferencia cerrados, aplicándose equipos de extracción y filtración para eliminar el polvo de los puntos de suministro. El aire cargado de polvo de los silos, transportadores cerrados y sistemas de carga se limpia mediante filtros de bolsa, que pueden controlarse midiendo la caída de presión con el fin de determinar el estado del mecanismo de limpieza. El polvo recogido se devuelve normalmente al almacenamiento, ya que las materias primas para producir metales refractarios (metales duros) son minerales valiosos.

Las chatarras metálicas y las virutas para la producción secundaria de titanio metal muchas veces deben ser liberadas de aceite y de líquidos de corte, lo que puede realizarse mediante secado en un horno rotatorio. Los conductos alejan los gases con aceite del horno de secado y los pasan por un ciclón para eliminar el polvo y el material arrastrado. Los gases pasan luego a través de un sistema de postcombustión, calentado por un quemador alimentado a gas. Los vapores/gases de combustión son recirculados a través del horno de secado o son conducidos a un segundo ciclón. Tras pasar a través del ciclón, se introduce un absorbente (bicarbonato sódico) para neutralizar la corriente de gas. Por último, el gas pasa a través de un filtro cerámico antes de su evacuación a la atmósfera a través de una chimenea. Un ejemplo detallado de esta tecnología se presenta en la sección sobre ferroaleaciones de este documento.

El ácido fluorhídrico se utiliza en varios procesos para producir metales refractarios como Ta y Nb. La manipulación del HF requiere medidas de precaución con respecto a la salud y la seguridad en el trabajo, dado que el HF es un compuesto agresivo y muy tóxico. Un requisito esencial para la salud y seguridad de los trabajadores, por ejemplo, es la disponibilidad permanente de una solución de digluconato cálcico como primer auxilio en caso de contacto del HF con la piel.

8.3.2 Procesos de fundición, cocción, reducción con hidrógeno y carburización

En la producción de metales refractarios, polvo de metal duro y carburos, uno de los pasos más importantes es la reducción de óxidos metálicos. Según el agente reductor, se consideran técnicas como distintos sistemas de fundición o reducción (como crisoles de reacción u hornos de empuje que utilizan hidrógeno como agente reductor). La siguiente tabla muestra un resumen de dichos hornos.

Tabla 8.10: Resumen de las ventajas y desventajas de los sistemas de fundición empleados en la producción de metales refractarios

Sistema de cocción, fundición o reducción	Metal producido	Recogida y eliminación de gases	Ventajas	Desventajas
Horno de arco eléctrico			<ul style="list-style-type: none"> Refusión de metales secundarios 	
Crisol de cocción	Cr	Campana cerrada móvil conectada con filtro de bolsa		
Horno de empuje	Ta, W en polvo Carburos de Ta, W	Filtro de bolsa Lavador húmedo	<ul style="list-style-type: none"> Producción de metales refractarios en polvo Producción de carburos de metales refractarios por carburización Producción casi continua 	<ul style="list-style-type: none"> La materia prima debe ser cargada en recipientes pequeños llamados artesas
Horno de correa	Ta, W en polvo Carburos de Ta, W	Filtro de bolsa Lavador húmedo	<ul style="list-style-type: none"> No hay carga y descarga de las artesas Producción continua Totalmente automatizado 	
Horno rotatorio	W en polvo	Filtro de bolsa Lavador húmedo	<ul style="list-style-type: none"> Producción de tungsteno metal en polvo 	
Horno en discontinuo	Carburos de Ta, W	Filtro de bolsa Lavador húmedo	<ul style="list-style-type: none"> Producción de carburos de metales refractarios por carburización 	<ul style="list-style-type: none"> La materia prima debe ser cargada en recipientes
Horno de haz de electrones	Fusión de Nb, Ta, Mo, W y Ti.	Extracción por vacío, condensador y sistema de lavado	<ul style="list-style-type: none"> Elevada densidad de energía Temperatura muy alta Crisol inerte refrigerado por agua Atmósfera controlada Bajo volumen de escape 	<ul style="list-style-type: none"> Alto consumo específico de energía Baja velocidad de fusión
	Refinado de V, Nb, Ta, Hf y Zr	Extracción por vacío, condensador y sistema de lavado	<ul style="list-style-type: none"> Eliminación de C, O, N, H y diversas otras impurezas 	

EJEMPLO 8.02 PRODUCCIÓN DE TUNGSTENO METAL EN POLVO Y CARBURO DE TUNGSTENO

Este apartado muestra la buena práctica para la producción de tungsteno metal en polvo y de carburos de tungsteno. La misma técnica puede usarse asimismo para producir tantalio metal u otros metales refractarios en polvo.

Descripción: La instalación produce tungsteno metal en polvo. Como materia prima se usa paratungstato amónico (PTA), que se calcina a óxido amarillo o azul (WO_3 o W_2O_5). Posteriormente, el óxido amarillo y azul se reduce a tungsteno metal en polvo utilizando hidrogeno como agente reductor. La reducción se produce en un moderno horno de correa automático, equipado con un sistema cerrado en el que el exceso de hidrógeno se recicla directamente. Se utiliza un condensador para eliminar el agua y el polvo arrastrado. El polvo (polvo de metal duro) se recicla. El tungsteno metal en polvo puede transformarse ulteriormente mediante carburización en carburo de tungsteno.

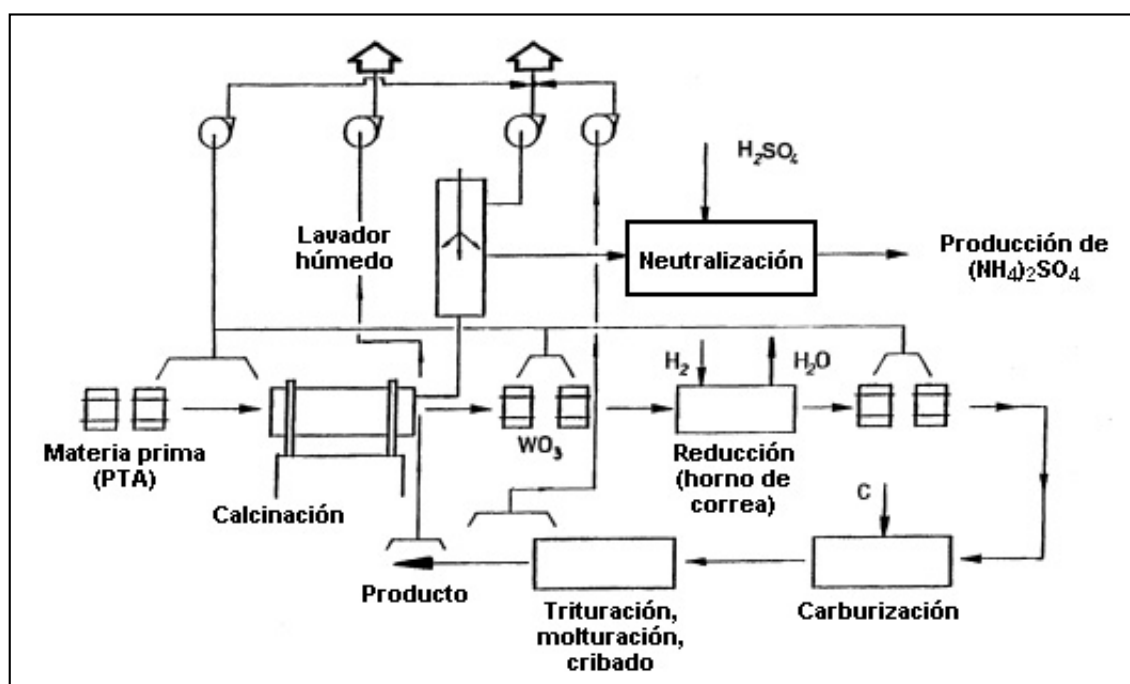


Figura 8.12: Producción de tungsteno en polvo y de carburo de tungsteno.

Principales beneficios medioambientales: Dos filtros de bolsa limpian el aire de aspiración, que se recoge con campanas apropiadas y el consiguiente equipo de proceso. El polvo recogido por el filtro consiste casi en un 100% en tungsteno metal en polvo, y es reciclado al proceso de producción.

Tabla 8.11 Emisión de polvo tras la eliminación

Paso de proceso	Polvo tras la eliminación mg/Nm^3
Manipulación de materias primas	< 4
Calcinación	< 4
Horno de reducción (horno de correa)	< 2
Pulverización	< 4
Manipulación e productos	< 4

Datos operativos: No disponibles

Efectos sobre otros medios: Una pequeña cantidad de líquido de lavado del lavador húmedo debe ser neutralizada y tratada. No hay otros efectos importantes sobre otros medios.

Economía: No disponible

Aplicabilidad: Todas las producciones nuevas y existentes de metal duro en polvo y de carburos.

Bibliografía: [tm181, UBA Wien 1999].

8.3.3 Recogida y eliminación de gases

Las técnicas para la recogida y eliminación de polvo discutidas en el Capítulo 2 de este documento son técnicas a considerar para la producción de metales refractarios. Para la eliminación de los gases de escape de proceso normalmente se utilizan filtros de bolsa y lavadores húmedos.

Hay una serie de distintos diseños de filtros de bolsa utilizando distintos tipos de materiales de filtro, que en principio logran todos, para la producción de metales refractarios, valores de emisión muy bajos, es decir, emisiones de polvo por debajo de 5 mg/Nm^3 . El uso de modernas técnicas de filtración, como el filtro de membrana (filtración superficial) produce además un aumento de la vida útil de las bolsas, un elevado límite de temperatura (hasta 260°C) y costes de mantenimiento relativamente bajos en combinación con emisiones de polvo muy bajas. Debido al bajo volumen de gases de escape de la producción de metales duros en polvo y de carburos metálicos, con los modernos materiales de filtro es posible alcanzar concentraciones de emisión de polvo inferiores a $1 - 4 \text{ mg/Nm}^3$. Las emisiones de polvo bajas son interesantes desde el punto de vista medioambiental y económico, ya que el metal duro en polvo y los carburos son productos valiosos. No obstante, las bajas emisiones de polvo de los metales duros, especialmente en el reciclaje de chatarra de tungsteno que contiene cobalto, son importantes para proteger el entorno de trabajo con el fin de minimizar los riesgos para la salud.

Los filtros de bolsa son en muchos casos en la industria metalúrgica filtros a presión con ventiladores en el lado del vapor/gas sucio. Recientes desarrollos han producido un filtro de aspiración cerrado que supone una mayor vida útil de las bolsas, bajos costes operativos y de mantenimiento y, gracias al filtro cerrado, un volumen de gas definido [tm 144, Elkem, 1998].

Se utilizan sistemas de campana para recoger los gases de escape de los procesos, especialmente los vapores de la fundición de metales y el polvo de la producción de metales duros en polvo y carburos. Los sistemas de campanas son por consiguiente técnicas a considerar también con el fin de reducir las emisiones fugitivas. El diseño del sistema de campanas debe tener en cuenta el acceso para la carga y otras operaciones en los hornos, así como la forma en que cambia el origen de los gases de proceso durante el ciclo de producción.

8.3.4 Control de proceso

Los principios de control de proceso discutidos en el Capítulo 2 son aplicables a los procesos de producción utilizados en este grupo de metales.

8.3.5 Agua residual

Los sistemas de tratamiento existentes se indica que son de un alto estándar. Toda el agua residual debe ser tratada para eliminar los metales disueltos y sólidos. Las técnicas detalladas en

el Capítulo 2 son las técnicas a considerar. En una serie de instalaciones, el agua de refrigeración y las aguas residuales tratadas, incluida el agua de lluvia, son reutilizadas o recicladas dentro de los procesos.

Se requiere tratamiento de aguas en los procesos con lavadores húmedos y procesos de granulación, ya que los sólidos en suspensión deben eliminarse antes de recircular el agua. Para conseguir niveles aceptables de componentes nocivos, en algunos casos puede ser necesario limpiar el sangrado que debe extraerse del circuito de agua de lavado. Esto puede realizarse utilizando filtros de arena o de carbón activo, o agregando agentes químicos adecuados para precipitar los componentes nocivos.

8.3.6 Residuos de proceso

Los procesos y las vías de reciclaje discutidos anteriormente en la sección de niveles actuales de emisiones y consumos para los distintos metales refractarios son técnicas a considerar en la determinación de las MTD. El factor más importante a reducir es el impacto medioambiental de la evacuación de residuos como desechos lo constituyen medidas integradas en los procesos que producen la generación de menor cantidad de residuos. Si se minimiza la cantidad de residuos de proceso utilizando medidas primarias, debe reciclarse o reutilizarse una cantidad lo mayor posible. Las materias primas específicas influirán sobre el proceso escogido en último término. Las técnicas discutidas en el Capítulo 2 deben también tenerse en consideración en conjunción con estos procesos.

8.4 Mejores Técnicas Disponibles

Para la comprensión de esta sección y de su contenido, se llama la atención del lector al prefacio de este documento, y en particular a la sección quinta del prefacio: “Cómo entender y utilizar el presente documento”. Las técnicas y niveles asociados de emisiones y/o consumos, o rangos de niveles, presentados en esta sección han sido determinados mediante un proceso iterativo que comporta los siguientes pasos:

- Identificación de los aspectos medioambientales claves del sector, que para la producción de metales refractarios, polvo de metal duro y carburos metálicos son carburos metálicos, polvo, vapores, metal duro sólido y compuestos metálicos, aguas residuales y residuos como lodo, polvo de filtro y escoria. Algunos agentes químicos de proceso como el fluoruro de hidrógeno (HF), que se utiliza para el proceso de tantalio y niobio, son muy tóxicos, lo que debe tenerse en cuenta en la manipulación y almacenamiento de estas materias.
- Examen de las técnicas más relevantes para tratar estos aspectos clave.
- Identificación de los mejores niveles de comportamiento medioambiental, sobre la base de los datos disponibles en la Unión Europea y en todo el mundo.
- Examen de las condiciones en las que se consiguen estos niveles de comportamiento, como costes, efectos sobre otros medios o razones principales de la puesta en práctica de estas técnicas.
- Selección de las mejores técnicas disponibles (MTD) y de los niveles asociados de emisión y/o consumo para este sector en un sentido general, todo ello de acuerdo con el Artículo 2(11) y el Anexo IV de la Directiva.

La evaluación experta por parte de la Oficina Europea de IPPC y el Grupo Técnico de Trabajo

(TWG) ha desempeñado un papel clave en cada uno de estos pasos y el modo en que aquí se presenta la información.

Sobre la base de estas técnicas de evaluación, y en la medida de lo posible, en este capítulo se presentan niveles de emisiones y consumos, asociados con el uso de las mejores técnicas disponibles, que se consideran apropiados para el sector en su conjunto y en muchos casos reflejan el funcionamiento real de algunas instalaciones del sector. Cuando se presentan niveles de emisiones o consumos “asociados con las mejores técnicas disponibles”, debe entenderse que ello significa que tales niveles representan el comportamiento medioambiental que podría preverse como resultado de la aplicación, en este sector, de las técnicas descritas, teniendo en cuenta el equilibrio de costes y ventajas inherente a la definición de las MTD. No obstante, no son valores límite de consumo o emisión ni deben entenderse como tales. En algunos casos puede ser técnicamente posible conseguir mejores niveles de emisiones o consumos, pero debido a los costes involucrados o por la consideración de efectos sobre otros medios, no se consideran apropiados como mejor técnica disponible para el sector en su conjunto. No obstante, tales niveles pueden ser considerados justificados en casos más específicos en los que existan motivos especiales de puesta en práctica.

Los niveles de emisiones y consumos asociados con el uso de las mejores técnicas disponibles deben ser contemplados en el contexto de con las condiciones de referencia que se especifiquen (ej. periodos de promedio).

El concepto de “niveles asociados con las MTD” arriba descrito debe distinguirse del término “nivel obtenible” utilizado en otros lugares de este documento. Cuando un nivel se describe como “obtenible” usando una técnica particular o una combinación de técnicas, debe entenderse que significa que se puede esperar conseguir el nivel a lo largo de un periodo de tiempo sustancial en una instalación o proceso bien mantenido y gestionado mediante tales técnicas.

Cuando se hallan disponibles, se facilitan datos relativos a costes junto con las técnicas presentadas en el capítulo anterior. Estos dan una indicación aproximada de la magnitud de los costes involucrados. No obstante, el coste real de la aplicación de una técnica dependerá mucho de la situación específica relativa, por ejemplo, a los impuestos, tasas y características técnicas de la instalación en cuestión. No es posible evaluar con detalle estos factores específicos de cada centro de producción. En ausencia de datos relativos a costes, las conclusiones sobre la viabilidad económica de las técnicas se extraen a partir de observaciones de las instalaciones existentes.

La intención es que las mejores técnicas disponibles generales de este capítulo sean un punto de referencia en relación al cual se juzgue el comportamiento presente de una instalación o se estudie una propuesta de una nueva instalación. De este modo servirán de ayuda en la determinación de las condiciones apropiadas “basadas en las mejores técnicas disponibles” para la instalación, o en el establecimiento de reglamentos de aplicación general conforme al Artículo 9(8). Esta previsto que las nuevas instalaciones puedan diseñarse para tener un comportamiento igual o incluso mejor que los niveles generales para las mejores técnicas disponibles aquí presentados. También se considera que las instalaciones existentes podrían moverse hacia los niveles generales para las mejores técnicas disponibles o incluso mejorarlos, con arreglo a la aplicabilidad técnica y económica de las técnicas en cada caso.

Aunque los BREFs no establecen normas de cumplimiento legal, tienen por finalidad facilitar información que sirva de referencia a la industria, los Estados Miembros y el público acerca de los niveles obtenibles de emisiones y consumos al utilizar las técnicas especificadas. Los valores límite apropiados para cualquier caso específico deberán determinarse teniendo en cuenta los objetivos de la Directiva IPPC y las consideraciones locales.

8.4.1 Manipulación y almacenamiento de materiales

Las conclusiones extraídas para las Mejores Técnicas Disponibles para las etapas de manipulación y almacenamiento de materiales se detallan en la sección 2.17 de este documento, y son aplicables a los materiales de este capítulo. Además, las siguientes técnicas de almacenamiento y manipulación de materiales son asimismo MTD para este sector,

- Caracterización de las materias primas a su recepción de modo que puedan tenerse en cuenta las dificultades de manipulación, almacenamiento y proceso.
- El tetracloruro de titanio puro debe descargarse de los contenedores de transporte por carretera o ferrocarril con argón, y almacenarse bajo una capa de argón. Los tanques de almacenamiento deben ser ventilados a un recipiente de gas argón a través de una trampa fría para recuperar el TCT presente en el sistema de ventilación.
- Los vapores ácidos ventilados de los tanques de almacenamiento deben ser tratados antes de su evacuación a la atmósfera.
- El muestreo y análisis de las materias primas que permita definir las opciones de proceso para una materia prima particular e identificar las materias primas radiactivas.
- El ácido fluorhídrico se utiliza en varios procesos para producir metales refractarios como Ta y Nb. La manipulación del HF requiere medidas de precaución con respecto a la salud y la seguridad en el trabajo, dado que el HF es un compuesto agresivo y muy tóxico. Un requisito esencial para la salud y seguridad de los trabajadores, por ejemplo, es la disponibilidad permanente de una solución de digluconato cálcico como primer auxilio en caso de contacto del HF con la piel.

8.4.1 Selección de procesos

8.4.2.1 Procesos de fundición, cocción, reducción con hidrógeno y de carburización

Según los distintos metales refractarios producidos y el impacto medioambiental de los procesos, que están ampliamente influenciados por el sistema de fundición, reducción y carburización utilizado, los siguientes sistemas de producción se consideran como MTD para este sector. Los hornos considerados son en general aplicables a plantas nuevas y existentes. Para la producción de polvo de metal duro a partir de materias primas secundarias y de chatarra de metal duro, el proceso de zinc es atractivo desde el punto de vista económico y su riesgo para el medio ambiente es bajo.

Tabla 8.12: Hornos considerados como MTD para la producción de metales refractarios

Tipo de horno	Metal producido	Recogida y eliminación de gas	Comentarios
Cámara de reacción (crisol de cocción)	Cr producido por reducción metalotérmica	Campana cerrada móvil conectada con un filtro de bolsa	<ul style="list-style-type: none"> La recuperación de la energía calórica no se realiza, ya que la reducción metalotérmica tiene lugar como proceso en discontinuo, que sólo requiere un tiempo de reacción corto.
Horno de empuje	Ta, W en polvo Carburos de Ta, W	Filtro de bolsa Lavador húmedo	<ul style="list-style-type: none"> El horno de reducción de los óxidos metálicos está equipado con un sistema cerrado en el que el exceso de hidrógeno se recicla directamente. Se utiliza un condensador para eliminar el agua y el polvo arrastrado. El polvo (metal o carburo) se reutiliza. Cada horno precisa una purga de nitrógeno. El brazo del cargador debe cerrarse para sellar la entrada. Las artesas se vacían en bidones a través de una criba.
Horno de correa	Ta, W en polvo Carburos de Ta, W	Filtro de bolsa Lavador húmedo	<ul style="list-style-type: none"> El horno de reducción de los óxidos metálicos está equipado con un sistema cerrado en el que el exceso de hidrógeno se recicla directamente. Se utiliza un condensador para eliminar el agua y el polvo arrastrado. El polvo (metal duro) se reutiliza. Cada horno precisa una purga de nitrógeno.
Horno rotatorio	W en polvo	Filtro de bolsa Lavador húmedo	<ul style="list-style-type: none"> El horno de secado es cerrado para evitar la salida de vapores y polvo. Al producir tungsteno en polvo en el horno rotatorio, la descarga se realiza a una cámara cerrada en la que el polvo se purga con nitrógeno. El polvo se descarga luego en batidoras que se mantienen bajo nitrógeno.
Horno en discontinuo	Carburos de Ta, W	Filtro de bolsa Lavador húmedo	<ul style="list-style-type: none"> El sistema de extracción debe ser capaz de manejar volúmenes variables de gas.
Horno eléctrico de vacío	Fusión de metales refractarios secundarios a partir de chatarra (ej.: titanio)	Filtro de bolsa Lavador húmedo	<ul style="list-style-type: none"> La recuperación de energía puede ser sólo posible desde el circuito de agua de refrigeración.
Horno de haz de electrones	Fusión de Nb, Ta, Mo, W y Ti.	Extracción al vacío, condensador y sistema de lavado	<ul style="list-style-type: none"> Elevado consumo energético. La recuperación de energía puede ser sólo posible desde el circuito de agua de refrigeración. Zr y Hf están asociados también con metales radiactivos (uranio, polonio y torio), que pueden estar presentes en sus residuos.
	Refinado de V, Nb, Ta, Zr y Hf	Extracción al vacío, condensador y sistema de lavado	

8.4.2.2 Control de proceso

Las técnicas presentadas en las distintas secciones del Capítulo 2 que describen las posibilidades de control del proceso mediante sistemas computerizados son parte de las MTD para este sector. Las más importantes se considera que son:

- Control de la operación de los hornos para optimizar las condiciones operativas. Los parámetros clave son la presión y la temperatura en distintos puntos del horno y el sistema de manipulación de gas, las concentraciones de hidrógeno y oxígeno, el tiempo de estancia y la presión del sistema.
- Control de proceso utilizando métodos relevantes de modo que sea posible mantener las condiciones operativas al nivel óptimo y proporcionar alarmas para las condiciones que estén fuera del rango operativo aceptable.
- Los operarios deben recibir formación e instrucciones sobre los parámetros operativos correctos y los parámetros de control.
- El uso de una buena práctica de mantenimiento para las plantas de proceso, sistemas de eliminación y otros procesos asociados. Debe adoptarse un sistema de inspección.

8.4.3 Recogida y eliminación de gases

Las técnicas presentadas en el Capítulo 2 como técnicas de recogida de gases de escape, así como las técnicas de eliminación de aire, son parte de las MTD para este sector. Según las técnicas a considerar presentadas para la recogida y eliminación de vapores/gases, las MTD para este sector son las siguientes:

- Un sistema de extracción para extraer los vapores y polvos de los hornos de calcinación, fundición, reducción y carburización.
- Los filtros de bolsa son MTD para la limpieza de gases de escape de las cámaras de reacción y de las etapas de manipulación de materias primas y productos en la producción de cromo metal, pudiendo alcanzarse una concentración residual de partículas inferior a 5 mg/Nm³. La parte correspondiente al cromo y sus compuestos es inferior a 1 - 2 mg/Nm³.
- Los filtros de bolsa son MTD para la limpieza de los gases de escape del calcinador, de los hornos de reducción y carburización y de las etapas de manipulación de materias primas y productos, en las que el rango asociado de concentración residual de partículas de la producción de metal y carburo en polvo es inferior a 1 - 5 mg/Nm³.
- Para compuestos metálicos como los de níquel, vanadio, cromo, manganeso, etc. como parte del total de vapores y polvo, las emisiones deben ser, dada la naturaleza tóxica del metal, mucho menores que las emisiones de polvo. Varias materias primas secundarias tienen o contienen asimismo metales y compuestos metálicos tóxicos que pueden ser emitidos desde el proceso y deben ser reducidos. El nivel asociado de compuestos de níquel y cobalto, por ejemplo, es inferior a 1 mg/Nm³.
- Para la producción de metal en polvo o carburos metálicos, el sistema de gas de escape puede ser diseñado como un sistema cerrado, en el que el polvo sólo puede escapar mediante su extracción periódica del sistema de captura. La pequeña cantidad de polvo puede luego reciclarse por completo en el proceso.
- Si se utiliza un lavador húmedo para limpiar los gases de escape de la producción de metal en polvo, la cantidad de polvo de metal extraída se separa del agua por decantación, se

seca y se recicla. Debido a la energía adicional y el agua residual que debe tratarse, es preferible utilizar un sistema seco.

- Las emisiones de amoníaco del horno de calcinación pueden reducirse mediante lavado húmedo y neutralización con H_2SO_4 . También puede recuperarse amoníaco para la producción de PTA.
- Los vapores de amoníaco de la calcinación de PTA en un reactor cerrado sólo pueden escapar debido a un fallo de la hermeticidad, por lo que debe interrumpirse la alimentación y el aporte de calor y reparar el fallo. Los vapores de amoníaco escaparán a la atmósfera si hay un fallo no detectado del aporte de calor, pero esto se evita mediante el uso de quemadores múltiples y de alarmas.
- Las emisiones de amoníaco de la producción de tantalio, que tienen un olor muy intenso, pueden reducirse mediante lavado ácido cuando los niveles de emisiones asociados están por debajo de 60 mg/Nm^3 .
- El fluoruro de hidrógeno (HF) es una sustancia química muy tóxica, y por lo tanto debe manipularse y utilizarse con cuidado. Utilizando técnicas modernas, el nivel asociado de emisiones de fluoruro de hidrógeno está por debajo de 1 mg/Nm^3 .
- Se utilizan preferentemente sistemas de campanas apropiados conectados con un filtro de bolsa para la recogida y limpieza de los vapores y del polvo de todas las etapas de manipulación de materias primas, pulverización y manipulación de productos.

La siguiente tabla resume las emisiones capturadas asociadas con el uso de las mejores técnicas disponibles, así como las técnicas que pueden usarse para alcanzar esos niveles.

Tabla 8.13: Niveles de emisiones a la atmósfera asociados con el uso de las MTD

Contaminante	Rango asociado con el uso de las MTD	Técnicas que pueden usarse para alcanzar estos niveles	Comentarios
Polvo	$1 - 5 \text{ mg/Nm}^3$	Filtro de tejido.	
Metales pesados	Cr y sus compuestos $1 - 2 \text{ mg/Nm}^3$ Ni y Co $< 1 \text{ mg/Nm}^3$	Filtro de tejido.	Los filtros de tejido de alto rendimiento (ej. filtros de tejido con membrana) pueden conseguir niveles bajos de metales pesados. La concentración de metales pesados está ligada a la concentración de polvo y a la proporción de los metales que forman parte del polvo.
NH_3	$< 60 \text{ mg/Nm}^3$	Lavador húmedo y neutralización subsiguiente con H_2SO_4	Para la producción de tantalio. En la producción de tungsteno metal en polvo y de carburo metálico, el NH_3 puede también recuperarse para la producción de PTA.
HF	$< 1 \text{ mg/Nm}^3$	Sistema de lavado húmedo	El fluoruro de hidrógeno (HF) es una sustancia química muy tóxica y por consiguiente debe manipularse y utilizarse con cuidado.

Nota. Emisiones recogidas solamente.

Las emisiones asociadas se indican como medias diarias basadas en una monitorización continua durante el periodo operativo. En casos en los que la monitorización continua no es practicable, el valor será el promedio a lo largo del periodo de muestreo. En cuanto al sistema de eliminación empleado, las características del gas y el polvo se tendrán en cuenta en el diseño del sistema, y se utilizará la temperatura correcta.

8.4.4 Agua residual

Las técnicas presentadas en el Capítulo 2 para el tratamiento de efluentes y la reutilización de agua con parte de las MTD para este sector. Según las técnicas a considerar que se presentan para el tratamiento de aguas, las MTD para este sector se definen como sigue:

- Los circuitos de agua cerrados son adecuados para los lavadores húmedos y sistemas de refrigeración.
- Las purgas de los circuitos de agua cerrados deben ser tratadas para eliminar las partículas y compuestos metálicos del agua.
- El agua residual tratada debe ser reciclada y reutilizada en la medida de lo posible.
- Los líquidos de lavado deben también tratarse y analizarse antes de su evacuación.
- La contención de los sistemas de desagüe de las plantas cuando sea posible y el tratamiento de los efluentes según su contenido, con análisis antes de su evacuación.

8.4.5 Residuos de proceso

Las técnicas presentadas en el Capítulo 2 para la minimización de residuos son parte de las MTD para este sector. Según los procesos definidos como técnicas aplicadas, los siguientes métodos de reciclaje y reutilización de escorias, polvos de filtro y lodos se consideran como MTD para este sector:

Tabla 8.14: Reciclaje y reutilización de los residuos de la producción de metales refractarios

Contaminante	Residuo	Comentarios
Cromo	Polvo Escoria	<ul style="list-style-type: none"> • El polvo puede reutilizarse parcialmente. • La escoria puede reutilizarse en diversas aplicaciones • La escoria de cromo-alúmina puede venderse como materia prima a la industria del acero y refractaria.
Manganeso	Polvo	• El polvo se recicla parcialmente en el proceso.
Tungsteno	Polvo	• El polvo se recicla parcialmente en el proceso.
Vanadio	Polvo	• El polvo se recicla parcialmente en el proceso.
Molibdeno	Polvo	• El polvo se recicla parcialmente en el proceso.
Titanio	Polvo	<ul style="list-style-type: none"> • El polvo se recicla parcialmente en el proceso. • Algunos crisoles de los hornos de fusión se enfrían con aleaciones líquidas de sodio-potasio (NaK) y se generan pequeñas cantidades de material oxidado de esta procedencia se generan en forma de lodo. El lodo se hace reaccionar con agua y el líquido resultante se evacúa a la planta de tratamiento de efluentes.
Tantalio	Polvo	• El polvo se recicla parcialmente en el proceso.
Niobio	Polvo	<ul style="list-style-type: none"> • El polvo se recicla parcialmente en el proceso. • Escoria de la reducción en el horno de vacío. • Se sabe que el pirocloro, que es una fuente importante de materia prima, puede contener elevados niveles de radiactividad, por lo que el proceso de fundición térmica puede ser contaminante para el medio ambiente por lo que respecta al desecho de escoria.
Renio	Polvo	<ul style="list-style-type: none"> • El polvo se recicla parcialmente en el proceso. • Los lodos son un residuo del proceso de recuperación de renio de la solución de lavado generada por el proceso e tostación de molibdeno. El lodo debe ser tratado.
Zirconio	Polvo	<ul style="list-style-type: none"> • Zr y Hf están también asociados con metales radiactivos (uranio, polonio y torio) que pueden estar presentes en los residuos. Esto debe tenerse en cuenta al utilizar o desechar estos residuos.
Hafnio	Escoria	

8.5 Técnicas Emergentes

Debido a las consideraciones estratégicas y medioambientales, el reciclaje de chatarra de metales duros es cada vez más importante, por lo que durante los últimos años se han realizado numerosas investigaciones en este campo. Se ha investigado la disolución electrolítica selectiva para el reciclaje de chatarra de metal duro, pero en la fase actual de los desarrollos no se halla disponible información detallada.

Es muy difícil obtener mayor información sobre el desarrollo de nuevos procesos y mejoras en los hornos, ya que los desarrollos y mejoras de los procesos son realizados muchas veces directamente por las compañías productoras de metales duros, por lo que están cubiertos por la confidencialidad comercial.

9 FERROALEACIONES

Las ferroaleaciones se utilizan principalmente como aleaciones maestras en la industria siderúrgica, ya que es la forma más económica de introducir un elemento de aleación en el acero fundido. Además, estas ferroaleaciones especiales se requieren asimismo para la producción de aleaciones de aluminio y como material de partida para la producción de aleaciones de aluminio y como material de partida en reacciones químicas específicas.

Como aditivo en la producción de acero, las ferroaleaciones mejoran las propiedades, especialmente la resistencia a la tensión, al desgaste y a la corrosión. El efecto de las propiedades mejoradas del acero utilizando ferroaleaciones como elemento de aleación depende más o menos de los siguientes factores [tm 107, Ullmanns 1996]:

- un cambio en la composición química del acero;
- la eliminación de la fijación de impurezas nocivas, como oxígeno, nitrógeno, azufre o hidrógeno;
- un cambio en la naturaleza de la solidificación, por ejemplo, mediante inoculación.

Según la materia prima que se utilice (materia prima primaria o secundaria), la producción de ferroaleaciones puede realizarse como proceso primario o secundario. La química básica de ambos procesos es la siguiente:

Procesos Primarios:

Mineral óxido metal + mineral/chatarra de hierro + reductor → ferroaleación + óxido reductor + escoria

Procesos Secundarios:

Chatarra metal - chatarra de hierro → ferroaleación

Hoy en día, las ferroaleaciones primarias se producen principalmente mediante reducción carbotérmica o metalotérmica de minerales o concentrados oxídicos. El proceso más importante es la reducción carbotérmica, en la que normalmente se utiliza carbono en forma de coque (coque metalúrgico), hulla o carbón como agente reductor. Si se utiliza un alto horno, también se requiere coque como fuente de energía.

La reducción metalotérmica se realiza normalmente con silicio o aluminio como agente reductor. Las siguientes ecuaciones químicas muestran los principios básicos de las vías de producción carbotérmica y metalotérmica.

Reducción carbotérmica: Óxido de metal + Carbono → Metal + Monóxido de carbono

Reducción silicotérmica: Óxido de metal + Silicio ↔ Metal + Óxido de silicio

Reducción aluminotérmica: Óxido de metal + Aluminio → Metal + Óxido de aluminio

9.1 Técnicas y Procesos Aplicados

Según su producción, las ferroaleaciones pueden dividirse en dos categorías principales, aleaciones en masa y aleaciones especiales. Las ferroaleaciones en masa (ferrocromo, ferrosilicio, ferromanganeso, silicomanganeso y ferromanganeso) representan alrededor del 90% de la producción total de ferroaleaciones en la Unión Europea.

En comparación con las ferroaleaciones en masa, la producción de ferroaleaciones especiales es muy pequeña. Las ferroaleaciones especiales (ferrovanadio, ferromolibdeno, ferrotungsteno, ferrotitanio, ferroboro y ferroniobio) se utilizan principalmente en la industria siderúrgica. Además, algunas ferroaleaciones especiales se utilizan cada vez más en otros sectores de la industria, como la industria del aluminio y la industria química.

9.1.1 Ferrocromo

El ferrocromo, junto con el níquel (ferroníquel) es el principal elemento de aleación en la producción de acero inoxidable. El acero inoxidable se utiliza en gran variedad de aplicaciones, desde cubiertos a aspas de turbina de motores aeronáuticos.

El contenido de cromo del ferrocromo varía normalmente entre un 45 y un 75%, junto a cantidades diversas de hierro, carbono y otros elementos de aleación. El uso de ferrocromo depende en gran medida del contenido de carbono, y por consiguiente puede clasificarse como sigue:

1. **Ferrocromo alto en carbono (FeCr AC)** con 4 – 10% C (*“ferrocromo carburado”*)
2. **Ferrocromo medio en carbono (FeCr MC)** con 0,5 – 4% C (*“ferrocromo afinado”*)
3. **Ferrocromo bajo en carbono (FeCr BC)** con 0,01 – 0,5% C (*“ferrocromo superafinado”*)

9.1.1.1 Materias primas

La principal materia prima para producir ferrocromo es el mineral de cromita, que es un mineral que contiene óxido de hierro y óxido de cromo. La relación entre Cr y Fe en la cromita determina el contenido de cromo de la aleación producida; por ejemplo, una elevada relación Cr/Fe es ventajosa para la producción de una ferroaleación con un elevado contenido de cromo. El mineral y los concentrados de cromita se utilizan en forma de terrones duros o desmenuzables, así como de finos de cromita.

Según las distintas rutas de producción y el contenido de carbono deseado del ferrocromo, se utiliza carbono o silicio como agente reductor. Para la producción de FeCr AC, se agrega carbono al proceso como reductor en forma de coque metalúrgico, hulla o carbón. El coque metalúrgico es el reductor más común. Es importante utilizar un coque con bajo contenido en fósforo y azufre, ya que un 60 - 90% del fósforo y un 15 - 35% del azufre se transfiere al metal. Para la producción de FeCr BC se utilizan ferrosiliciocromo y ferrosilicio en una reacción silicotérmica como agentes reductores y materia prima.

Para conseguir la composición correcta del metal, una buena recuperación del metal y un funcionamiento satisfactorio del horno, se agregan a la carga materiales auxiliares como cuarcita, bauxita, corindón, cal y olivina como fundentes.

9.1.1.2 Técnicas de pretratamiento

La cromita se utiliza como materia prima para la producción de ferrocromo en forma de terrones, finos y concentrados del mineral. Cabe reseñar que alrededor del 70-80% de las fuentes de cromita del mundo están disponibles como finos (< 10 mm). Para convertir los finos y concentrados de mineral en material procesable en horno, primero deben aglomerarse mediante briquetado, peletización/sinterización o sinterización. La aglomeración es necesaria para conseguir buenas recuperaciones y también para obtener una carga permeable, que permite la salida de los gases de la zona de reacción.

Las briquetas se producen prensando o conformando una mezcla de mineral con un

aglomerante hasta obtener la forma y el tamaño deseados. Las briquetas se utilizan en el horno una vez se endurece el aglomerante agregado, aunque sin tratamiento térmico. Este método puede utilizarse para materiales con un tamaño de gran relativamente grande, de hasta 5 mm.

Los pelets verdes se producen amasando mineral de grano fino húmedo con adición de aglomerante y menudo de coque de grano fino hasta darles forma de bolas en un tambor rotatorio o en un disco. Estos pelets son luego sinterizados en un horno de correa de acero o de cuba hasta formar pelets duros y porosos con propiedades físicas y químicas constantes. El menudo de coque de los pelets se utiliza como combustible para la sinterización con adición de gas de horno.

La sinterización es apropiada para un tamaño de partícula del orden de 0,1 - 3 mm. Se agrega menudo de coque a la mezcla, aunque sin aglomerante. La mezcla se coloca sobre una parrilla y se inflama el menudo de coque. El calor de la combustión del menudo de coque produce un aglutinado de sinterización fundiendo la ganga del mineral. Este aglutinado debe luego triturarse en terrones o a un tamaño adecuado.

Cuando se aplica tratamiento térmico (sinterización), los gases de escape del proceso deben limpiarse en lavadores en cascada o filtros de bolsa. Para todos los procesos de aglomeración, el polvo recogido de las materias primas de estos procesos, o de cualquier otro proceso de manipulación de materias primas, puede ser reciclado.

9.1.1.3 Producción de ferrocromo y silicocromo

9.1.1.3.1 Ferrocromo alto en carbono

El ferrocromo alto en carbono (FeCr AC) se produce casi exclusivamente mediante reducción carbotérmica directa de mineral de cromita en hornos de arco eléctrico sumergido trifásicos con operación en continuo. La carga de fundición puede precalentarse en un horno de cuba o en un horno de secado rotatorio utilizando el gas de CO del proceso de fundición. También es posible una reducción previa en un horno de secado rotatorio. En ambos casos, el consumo específico de energía eléctrica se verá reducido. Se utilizan hornos de arco eléctrico sumergido cerrados, semicerrados o abiertos, con funcionamiento a corriente alterna trifásica, así como hornos de plasma de corriente continua. El horno de arco eléctrico de corriente continua incluye un solo electrodo hueco de grafito.

Los hornos de arco eléctrico sumergido utilizan electrodos de Söderberg en los que el electrodo puede estar formado por pasta caliente, briquetas, bloques o cilindros de pasta. La pasta de electrodo se carga en por la parte superior del electrodo según su consumo. El material se somete a una temperatura creciente a medida que baja por la columna del electrodo. Se funde a unos 80 °C y se cuece a 500 °C. Para controlar el proceso de fundición, el funcionamiento del horno puede basarse en un control de resistencia o de intensidad de corriente, subiendo y bajando los electrodos cuando es necesario para mantener la resistencia o la intensidad constante. Esto comporta ciertos requisitos de hermeticidad del electrodo, para evitar la entrada de aire en el horno. Como alternativa se utiliza comúnmente otra práctica en la que el electrodo se mueve sólo durante el deslizamiento y el resto del tiempo se mantiene fijo.

Durante el proceso de fundición, los óxidos metálicos son reducidos por el coque, dando carburos metálicos como producto final. La reducción produce grandes cantidades de CO gas de la zona de reacción bajo las puntas de los electrodos. En un horno abierto, el CO gas se quema en la superficie del horno. Utilizando un horno cerrado y hermético, el volumen de gas de escape puede reducirse en un factor de 50 - 75, y en un factor de 10 - 20 en un horno semicerrado. Los costes de inversión en sistemas de limpieza de los gases de escape de los hornos cerrados son mucho menores que para hornos abiertos. El CO gas limpio puede usarse como combustible para precalentamiento de las materias primas, secado de coque y procesos similares, en sustitución del

fuel oil u otros combustibles fósiles. En los hornos semicerrados puede recuperarse energía en forma de vapor o agua caliente.

El ferrocromo y la escoria se sangran a intervalos regulares desde tomas de sangrado situadas cerca del fondo del horno. La escoria y el metal se sangran a través del mismo orificio de sangrado utilizando sangrado en cascada en el mismo recipiente de metal. La escoria de baja densidad flota en la superficie y eventualmente rebosa por el surtidor de la cuchara al crisol de escoria, o a través de una artesa secundaria a un pozo de escoria, estanque de granulación u otro recipiente para escoria. Menos frecuentemente, el metal se sangra directamente a la zona de moldeo. Tras eliminar por derivación la escoria superficial, el metal fundido se moldea. El moldeo en lecho y el moldeo por capas son los métodos más frecuentemente utilizados para el moldeo de ferrocromo, debido a su simplicidad y bajos costes. Una vez enfriados, las piezas moldeadas se trituran y criban en la línea de manipulación de productos, para producir la partida comercial especificada por el cliente. Si es posible, el ferrocromo fundido puede también transferirse directamente a una planta adyacente de fabricación de acero inoxidable.

La escoria puede granularse con un chorro de agua a alta presión o moldearse exteriormente en capas, enfriarse, triturarse y cribarse. La escoria que contiene metal se tritura asimismo y se recupera el contenido de metal mediante separación de escoria y metal. El metal en trozos recuperado, libre de escoria, puede venderse, mientras que el metal contaminado con escoria y los finos se reciclan por lo general al proceso de fundición. Tanto la escoria granulada como los trozos se reutilizan como material para construcción de edificios y carreteras.

En la figura siguiente se muestra un ejemplo de la producción de ferrocromo alto en carbono con un horno de arco eléctrico sumergido cerrado.

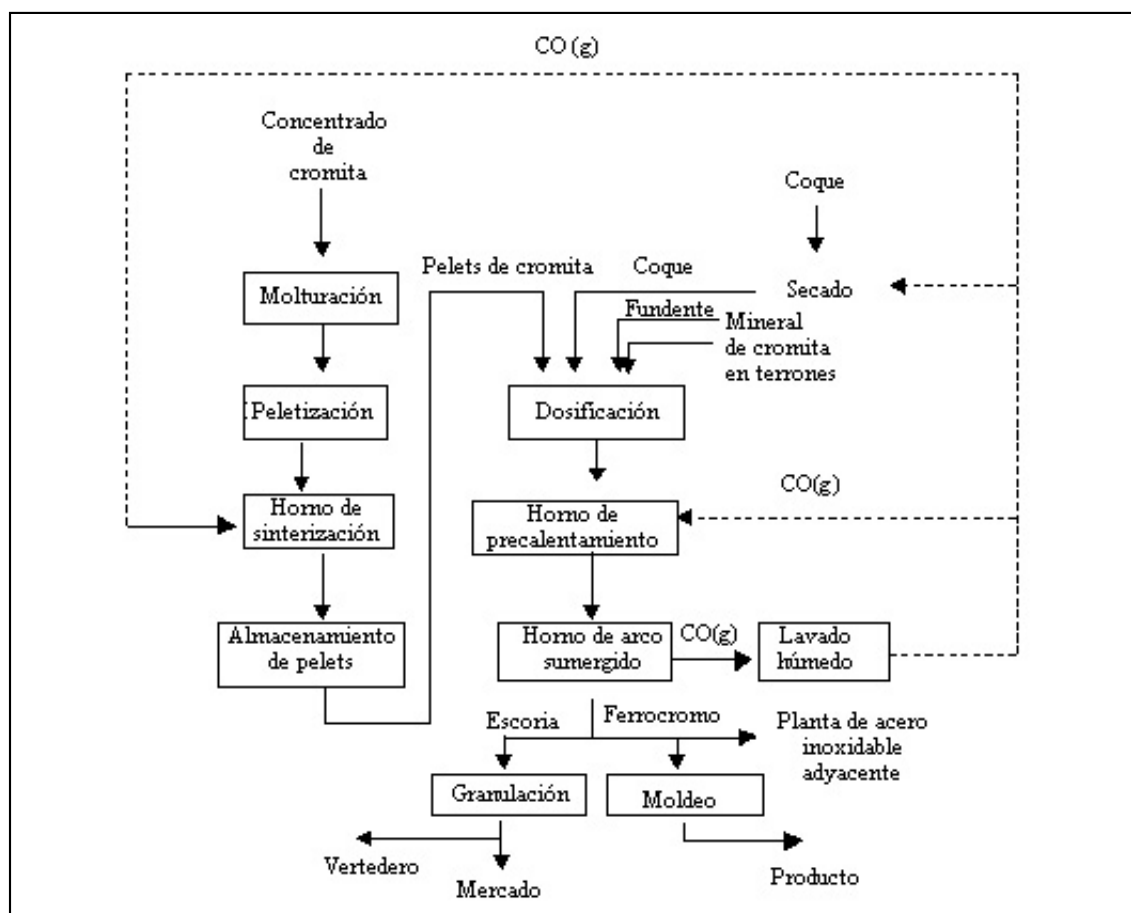


Figura 9.1: Producción de ferrocromo alto en carbono en un horno cerrado.

Debido a gran disponibilidad de finos de cromita, se ha desarrollado la tecnología de arco de CC (corriente continua) para la fundición de finos de cromita sin aglomeración previa. El principio es un proceso de baño abierto con arco transferido en el que el horno está equipado con un solo electrodo hueco de grafito para la carga de finos de mineral de cromita, finos de reductor y fundentes. El mineral de cromo puede precalentarse de forma efectiva, por ejemplo en un sistema de lecho fluidizado. El uso de la energía de los gases de escape puede reducir el consumo de energía eléctrica por unidad producida.

9.1.1.2.2 Ferrocromo medio en carbono

El ferrocromo medio en carbono (FeCr MC) puede producirse por reacción silicotérmica de mineral y concentrados de cromita o mediante la descarburización de FeCr AC en un convertidor con inyección de oxígeno. El oxígeno puede introducirse en el metal fundido desde la parte superior, utilizando lanzas refrigeradas por agua, o mediante inyección desde el fondo del convertidor. El proceso de inyección desde el fondo tiene la ventaja de que puede conseguirse un alto índice de descarburización, junto con una alta recuperación de cromo. La elevada temperatura del baño en un convertidor de inyección inferior afecta al alto índice de descarburización y de recuperación de cromo.

La vía silicotérmica es más económica y por consiguiente tiene mayor importancia hoy para la producción de FeCr MC. El motivo puede ser la reducida cantidad de FeCr MC que se requiere en comparación con la elevada demanda de FeCr AC, junto con el hecho de que con el mismo proceso que también puede producirse ferrocromo bajo en carbono.

9.1.1.2.3 Ferrocromo bajo en carbono

Para obtener el bajo contenido en carbono requerido en el ferrocromo bajo en carbono (FeCr BC), no es posible utilizar un proceso carbotérmico. Los procesos más comúnmente utilizados son por consiguiente las reducciones metalotérmicas conocidas como procesos Duplex, Perrin o Simplex.

En el momento actual, el único procedimiento utilizado en la Comunidad Europea para producir FeCr BC es el proceso Duplex. En este proceso se produce FeCr BC mediante la reducción silicotérmica de una escoria de cal/cromita. El proceso de fundición de escoria se produce en un horno de arco eléctrico a corriente continua basculante con electrodos de Söderberg. El horno trabaja a unos 1750 °C. El líquido fundido se sangra a intervalos regulares a una primera cuchara de reacción. Cuando se agrega a la cuchara SiCr, mineral y cal, la mezcla de reacción se convierte en FeCr BC y una escoria intermedia. Durante este proceso, la cuchara está cubierta por una campana de humos. Agregando Si, FeSi, arena y ácido bórico a la mezcla se produce la escoria final y un metal. El metal se recicla a la primera cuchara. Un filtro de tejido limpia el gas de escape del horno y de las dos cucharas de reacción. El polvo de las bolsas de los filtros se recicla al horno de fundición. El proceso Perrin es similar pero utiliza dos hornos de arco.

También puede producirse FeCr BC mediante el denominado proceso Simplex. En el proceso Simplex se tritura FeCr AC en un molino de bolas con el fin de obtener ferroaleación en polvo. Tras briquetar el polvo de FeCr AC con Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , la mezcla puede descarburizarse mediante revenido a unos 1350 °C en un horno de vacío.

9.1.1.3.4 Silicocromo

El silicocromo se utiliza asimismo como elemento de aleación en la industria del acero. Puede producirse en el mismo tipo de hornos de arco eléctrico sumergido trifásicos utilizados

para la producción de FeCr AC. La reducción de SiO_2 a Si se combina con la producción de grandes cantidades de CO gas. La elevada producción de CO hace que sea importante utilizar una carga porosa (ej. coque gas) y un horno semicerrado o cerrado con un sistema apropiado de recuperación de energía.

9.1.2 Aleaciones de ferrosilicio y de silicio

El ferrosilicio, el silicio metal y el silico-calcio (SiCa) se emplean como aditivos en distintas actividades industriales. Como elemento de aleación, el ferrosilicio aumenta la resistencia del acero y por consiguiente se utiliza para fundir el acero que se necesita por ejemplo para producir mallas metálicas para neumáticos o cojinetes. Se utiliza FeSi de alta pureza para producir acero de alta permeabilidad para transformadores eléctricos. El silicio metal es importante como elemento de aleación con el aluminio y para la producción de productos químicos y de equipos electrónicos. El principal consumidor de silico-calcio es asimismo la industria del acero. Los metales arriba indicados pueden clasificarse según su contenido de silicio del modo siguiente:

1. **Ferrosilicio**, contenido de silicio inferior al 96%
2. **Si metal** contenido de silicio superior al 96%
3. **Silico-calcio** contenido de silicio 60 – 65% y contenido de calcio 30 – 35%

9.1.2.1 Materias primas

Las materias primas que se utilizamos para la producción de ferrosilicio, silicio metal y silico-calcio se detallan en la siguiente tabla:

Tabla 9.1: Materia prima para la producción de ferrosilicio, Si metal y silico-calcio

Materia prima	Ferrosilicio	Si metal	Silico-calcio
Cuarzo	■	■	■
Coque	■		■
Coque de petróleo	■		
Hulla	■	■	■
Carbón	■	■	
Virutas de madera	■	■	
Caliza		■	
Mineral de hierro/ chatarra de acero	■		
Carbono amorfo	■		
Electrodos de grafito		Si se utiliza un electrodo mixto de grafito/Søderberg	
Pasta de electrodos de Søderberg	■		■

Para obtener buenos resultados del proceso, la selección del material debe hacerse siguiendo algunos requisitos de calidad. La resistencia térmica de la cuarcita, por ejemplo, es de especial importancia, ya que está conectada con la permeabilidad al gas de la carga, en la que demasiado material fino puede evitar el flujo de gases. La calidad del carbón es importante para el comportamiento del proceso, ya que hulla y coque contienen normalmente algo de azufre y otros elementos no deseados. Si por ejemplo el carbón contiene mercurio u otros elementos volátiles, se evaporarán en el proceso y serán emitidos al medio ambiente como parte de los gases de escape.

9.1.2.2 Producción de ferrosilicio, silicio metal y silico-calcio

Las materias primas se suministran normalmente o se acercan a la planta por camión o ferrocarril. Muchas plantas de ferrosilicio y silicio se encuentran situadas cerca del mar o de un río, utilizándose embarcaciones para el transporte de materias primas o productos. La carga y descarga de materias primas se realiza utilizando grúas de garras, cargadores frontales o camiones con volquete.

Las distintas materias primas que se utilizan para la producción de Si, FeSi y SiCa se almacenan preferiblemente en superficies duras con el fin de evitar la contaminación. Los reductores de almacenan normalmente en el interior, para proteger el material de la humedad causada por la lluvia. Algunos de los reductores pueden ser autoinflamables. En estos casos, deben aplicarse métodos apropiados de supervisión para evitar su combustión espontánea, como en el caso del carbón o hulla con un elevado contenido de materia volátil y virutas de madera.

Ferrosilicio, silicio metal y silico-calcio se producen normalmente en hornos de arco eléctrico sumergidos trifásicos de cuba baja. Los hornos de arco eléctrico pueden ser del tipo abierto o semicerrado. El horno normalmente gira, por ejemplo una vez a la semana, para conectar las zonas de reacción alrededor de cada punta de electrodo. Esto homogeneiza el metal fundido en el horno y ahorra de un 5 a un 10% de energía eléctrica. La rotación da lugar a algunas dificultades para obtener una buena eficacia de captura de las emisiones fugitivas en la toma de sangrado, ya que su posición girará con el horno. En la figura siguiente se muestra un típico horno de arco eléctrico para la producción de ferrosilicio.

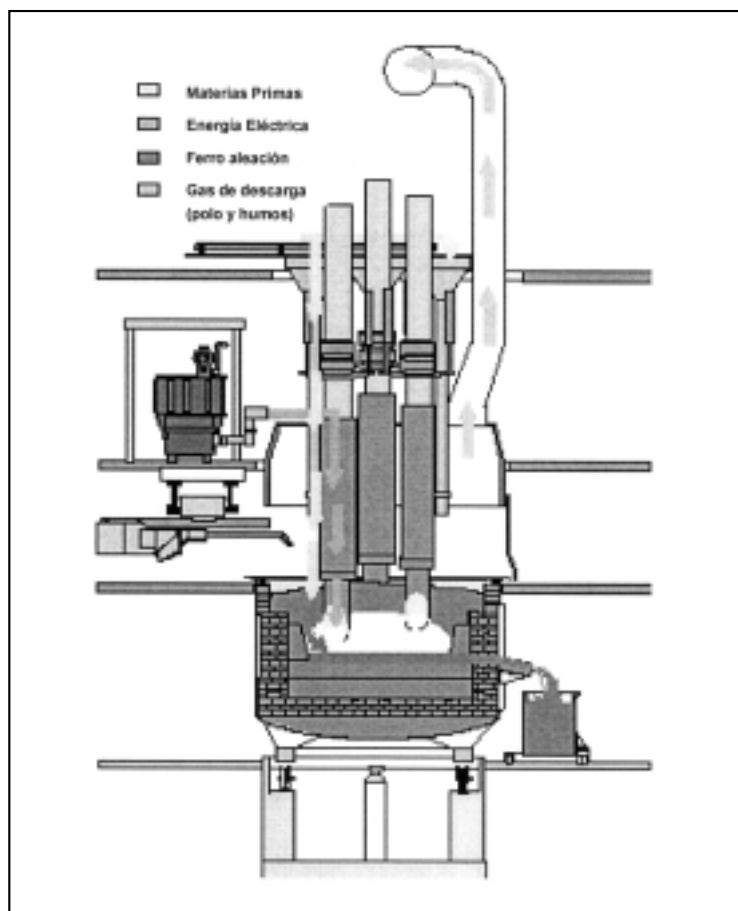


Figura 9.2: Horno de arco eléctrico para la producción de Si metal, ferrosilicio y CaSi

La materia prima se alimenta desde tolvas de almacenamiento situadas encima del horno, a través de tubos de alimentación, a la zona de fundición alrededor de los electrodos. En los hornos pequeños, la materia prima también puede alimentarse mediante carros de abastecimiento.

La fundición de silicio metal y de aleaciones de silicio normalmente se realiza en hornos abiertos o semicerrados. Los hornos abiertos se construyen normalmente con cortinas o compuertas móviles alrededor de las campanas para el mantenimiento del horno y una eventual alimentación manual. La campana del horno se encuentra en la parte superior del mismo. La campana tiene varias misiones, en primer lugar recoge los gases de escape del proceso y protege el equipo del calor del proceso. En segundo lugar, la campana es el lugar para la disposición de los electrodos, la carga de material y el sistema de refrigeración del horno. Para la producción de FeSi y CaSi se utiliza la tecnología de Söderberg. Para la producción de silicio, el electrodo es muchas veces precocido y se atornilla sobre el electrodo anterior según el consumo de electrodos. En años recientes se ha desarrollado un electrodo utilizando una combinación de la tecnología de Söderberg y un núcleo de grafito con una carcasa de electrodo estable de hierro. Este electrodo combinado permite la aplicación de la tecnología de Söderberg en la producción de silicio metal. La finalidad es reducir las impurezas de hierro causadas por la carcasa del electrodo y reducir los elevados costes de los electrodos de grafito precocidos. Se ha introducido el horno semicerrado para controlar la aspiración de aire a la parte superior del horno, y requiere un control de temperatura mejorado en el lado de escape del gas, pero al mismo tiempo permite una recuperación de energía aún mayor. El gas de escape del proceso que contiene vapores de silicio se limpia en una sección de filtros de tejido.

El metal líquido se sangra continuamente a intervalos regulares. El metal se moldea desde la cuchara una vez finalizado el sangrado. Pueden llevarse recipientes de sangrado transportables a la posición de sangrado mediante vehículos apropiados o grúas suspendidas. El metal puede

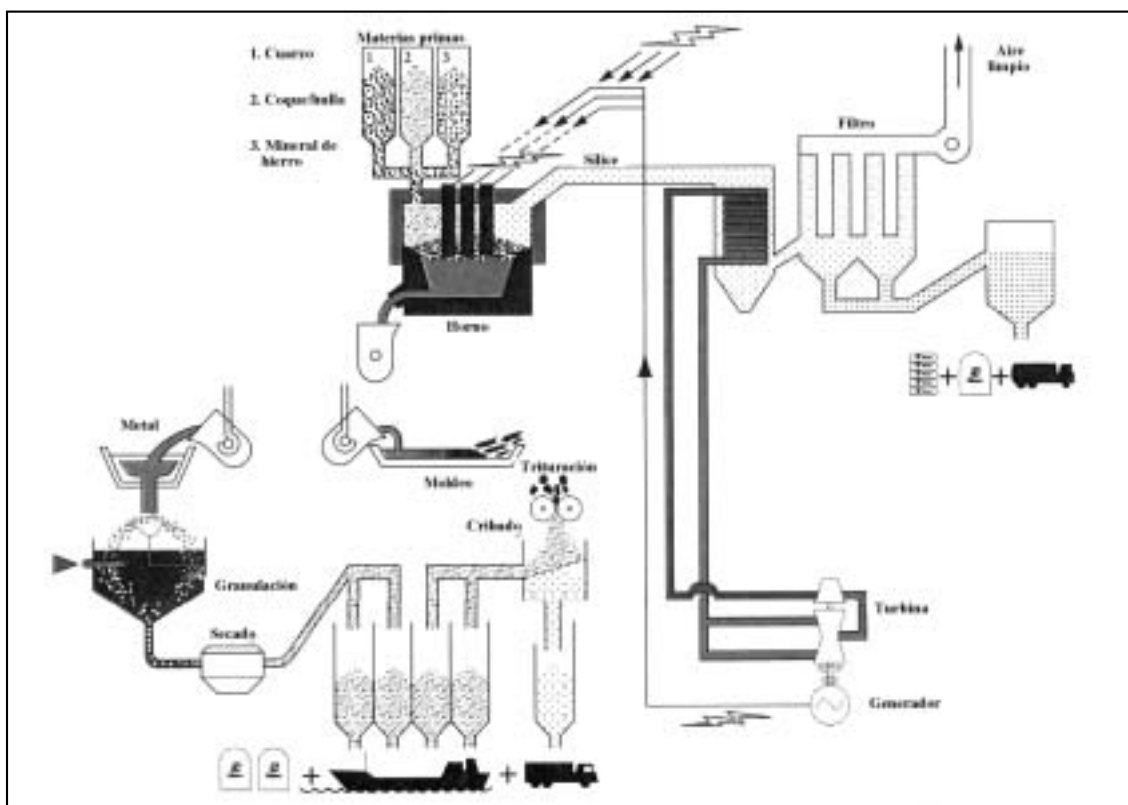


Figura 9.3: Esquema de proceso para una producción moderna de ferrosilicio y silicio metal [tm 152, A. Schei, J.Kr. Tuset, H.Tveit 1998].

también sangrarse directamente a la zona de moldeo sin utilizar recipientes de transporte. La aleación de silicio se moldea luego en moldes y se tritura con machacadoras de mandíbulas o molinos giratorios o de muelas, o bien se granula en agua. En la figura siguiente se muestra un esquema del proceso de producción de ferrosilicio, silicio metal y silicocalcio.

Cabe destacar que la producción de silicio metal y ferrosilicio es un proceso casi sin escoria, ya que casi todas las impurezas presentes en la materia prima son transferidas a los productos, metal o microsilíce. Para obtener un metal de mayor pureza se requiere un ulterior paso de refinado. El refinado tiene lugar oxidando las impurezas en una cuchara. La inyección de oxígeno o aire se realiza mediante lanzas sumergidas, tapones porosos en el fondo de la cuchara o inyectoras. Puede agregarse escoria de corrección para mejorar el proceso de refinado. La etapa de refinado está cubierta por un sistema de recogida de vapores, es decir, una campana de recogida de vapores conectada a una sección de filtros.

9.1.3 Ferromanganeso y aleaciones de manganeso

El ferromanganeso es otra ferroaleación en masa de gran importancia principalmente en la industria del acero y del acero inoxidable. Empleada inicialmente como agente desoxidante y desulfurizante, hoy el manganeso se utiliza principalmente para mejorar la dureza y la resistencia al desgaste del acero. El ferromanganeso y otras importantes aleaciones del manganeso pueden clasificarse como sigue:

1. Ferromanganeso alto en carbono	(FeMn AC) con máx. 7,5% C
2. Ferromanganeso medio en carbono	(FeMn MC) con máx. 1,5% C
3. Ferromanganeso bajo en carbono	(FeMn BC) con máx. 0,5% C
4. Silicomanganeso	(SiMn) con máx. 2,0% C
5. Silicomanganeso bajo en carbono	(SiMn BC) con máx. 0,05% C

9.1.3.1 Materias primas

La producción de ferromanganeso y silicomanganeso se basa en una mezcla de minerales que contienen manganeso como materia prima primaria. Para obtener una buena eficacia de proceso, el mineral de manganeso y los concentrados (con un bajo contenido en hierro) deben ser en forma de terrones o como material sinterizado. Otras materias primas requeridas para el proceso de fundición son mineral de hierro y fundentes como cal y dolomita. Se utiliza coque como agente reductor y, en el caso de la producción de FeMn AC en un alto horno, también como fuente de energía. Para la producción de silicomanganeso se requiere asimismo escoria rica en ferromanganeso y cuarzo.

9.1.3.2 Técnicas de pretratamiento

Para poder emplear minerales finos en la producción de ferromanganeso se utiliza un paso de aglomeración, peletización y sinterización. Además de los finos de minerales, la carga para sinterización incorpora combustibles (finos de coque, de hulla, gas para ignición) y fundentes como caliza y dolomita, así como finos y polvos reciclados. La sinterización se utiliza para obtener un tamaño más apropiado y reducir el mineral natural a una materia prima de calidad metalúrgica intermedia. Las principales ventajas del proceso de aglomeración y sinterización son [tm 107, Ullmanns 1996]:

- El mineral fino, que tiene una aplicación limitada en la fundición convencional, se aglomera y convierte en un producto superior;

- En la fundición de sinterizado se producen volúmenes de gases reducidos, y por consiguiente menos erupciones de los hornos.
- Mayor disponibilidad de hornos y de cargas.
- Mejor porosidad de la carga con una más fácil penetración y eliminación del gas generado por las reacciones de reducción.

9.1.3.3 Producción de ferro manganeso y silicomanganeso

9.1.3.3.1 Ferromanganeso alto en carbono

El ferromanganeso alto en carbono (FeMn AC) puede producirse mediante la reducción carbotérmica de mineral de manganeso en trozos o sinterizado, en un alto horno o en un horno de arco eléctrico sumergido trifásico.

Los altos hornos que se utilizan para la fundición de FeMn AC son similares a los empleados en la producción de lingotes de fundición, aunque se requieren temperaturas más elevadas para la reducción de los óxidos de manganeso. La reducción de los óxidos altos de manganeso (MnO_2 , Mn_2O_3 y Mn_3O_4) se produce en la parte superior del alto horno. El proceso de reducción de los óxidos altos de manganeso es exotérmico y contribuye a mantener una temperatura relativamente elevada del gas superior. En algunos casos se aplica refrigeración adicional de la parte superior del horno para limitar la temperatura. La reducción ulterior de los óxidos de manganeso requiere temperaturas por encima de 1400 °C y se produce en una zona limitada sobre las toberas. Este proceso de reducción es endotérmico y en consecuencia requiere el consumo de coque.

Debido a ello, la producción de FeMn AC en un alto horno está relacionada con un elevado índice de producción de CO. La cantidad de CO producido es mucho mayor que la necesaria para calentar el aire insuflado en las estufas calientes. El exceso de gas se utiliza normalmente para producir energía eléctrica.

El gas de escape con CO debe ser sometido a un proceso de eliminación de polvo antes de poder ser usado para calentar las estufas calientes o generar el vapor para la producción de electricidad. Para eliminar el polvo del gas de escape se hallan disponibles distintas técnicas, como precipitadores electrostáticos, lavadores, columnas de lavado o filtros de bolsa. Para evitar daños en el material refractario de las estufas calientes y minimizar las emisiones de polvo, el sistema de eliminación de polvo está diseñado para operar por debajo de 10 mg/Nm³ de polvo. Esta técnicas se describen en detalle en la sección 2. La producción de FeMn en un alto horno se muestra en la figura 9.4.

Debido al elevado consumo de coque en un alto horno, la mayoría de productores utilizan hornos de arco eléctrico para la producción de FeMn AC. La ventaja del horno eléctrico es debida al hecho de que la energía para la fundición de la carga es aportada por la corriente eléctrica. El carbono en forma de coque y hulla sólo es necesario como agente reductor. El consumo de carbón o coque es por consiguiente mucho menor que la cantidad de coque utilizada en un alto horno.

Los hornos de arco eléctrico utilizados normalmente son del tipo cerrado, semicerrado y abierto, lo que no tiene consecuencias o tiene sólo consecuencias limitadas sobre el horno en sí pero afecta la composición del gas y su caudal, así como el sistema de recuperación y eliminación de polvo. El diámetro del horno varía entre 2 y 20 m. Los hornos más pequeños que todavía funcionan tienen la ventaja de ser más flexibles, ya que pueden cambiar más fácilmente de un producto a otro.

La materia prima se alimenta al proceso de fundición por gravedad desde tolvas de

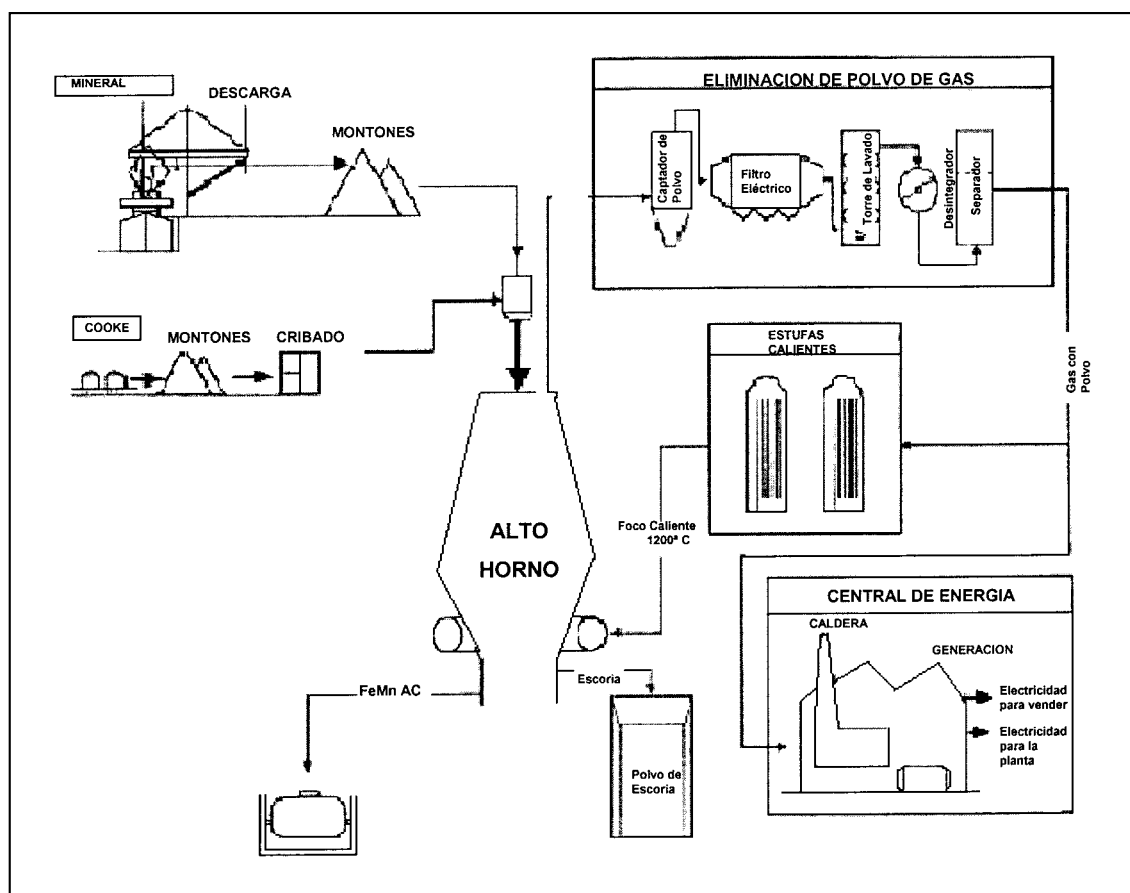


Figura 9.4: Producción de FeMn AC en un alto horno.

alimentación situadas encima del horno. Los tubos de alimentación se colocan alrededor de los electrodos para asegurar una distribución uniforme de la materia prima en el horno.

El horno de arco eléctrico para la producción de FeMn AC debe ser adaptado en comparación con los hornos que se utilizan normalmente para producir ferroaleaciones. Debido a la elevada presión de vapor del ferromanganeso, el proceso de fundición requiere un cuidadoso control de temperatura, ya que la carga no debe sobrecalentarse. La presión de vapor junto con la resistividad relativamente baja de la carga de ferromanganeso produce una baja densidad de corriente de los electrodos. En consecuencia, los hornos deben operar con un bajo voltaje, lo que hace necesario un mayor diámetro de los electrodos para la elevada intensidad de corriente requerida para el proceso.

Los hornos de arco eléctrico para la producción de ferromanganeso operan sólo con electrodos de autococción de Söderberg. Debido al elevado diámetro, el uso de electrodos precocidos es antieconómico en comparación con los electrodos de Söderberg.

Los electrodos de Söderberg consisten en un carcasa o funda de acero dulce o de acero inoxidable que se rigidiza con finos internos y que se rellena con una pasta carbonosa, consistente en un agregado sólido, normalmente antracita calcinada, y un aglomerante de brea de alquitrán. La brea se plastifica cuando está caliente y llena todo el volumen de la funda. Con el calentamiento ulterior del electrodo por la corriente y el calor del horno, la pasta se cuece y solidifica [tm 107, Ullmanns 1996]. En la figura superior se muestra un típico horno de arco eléctrico cerrado para la producción de ferromanganeso con electrodos de Söderberg.

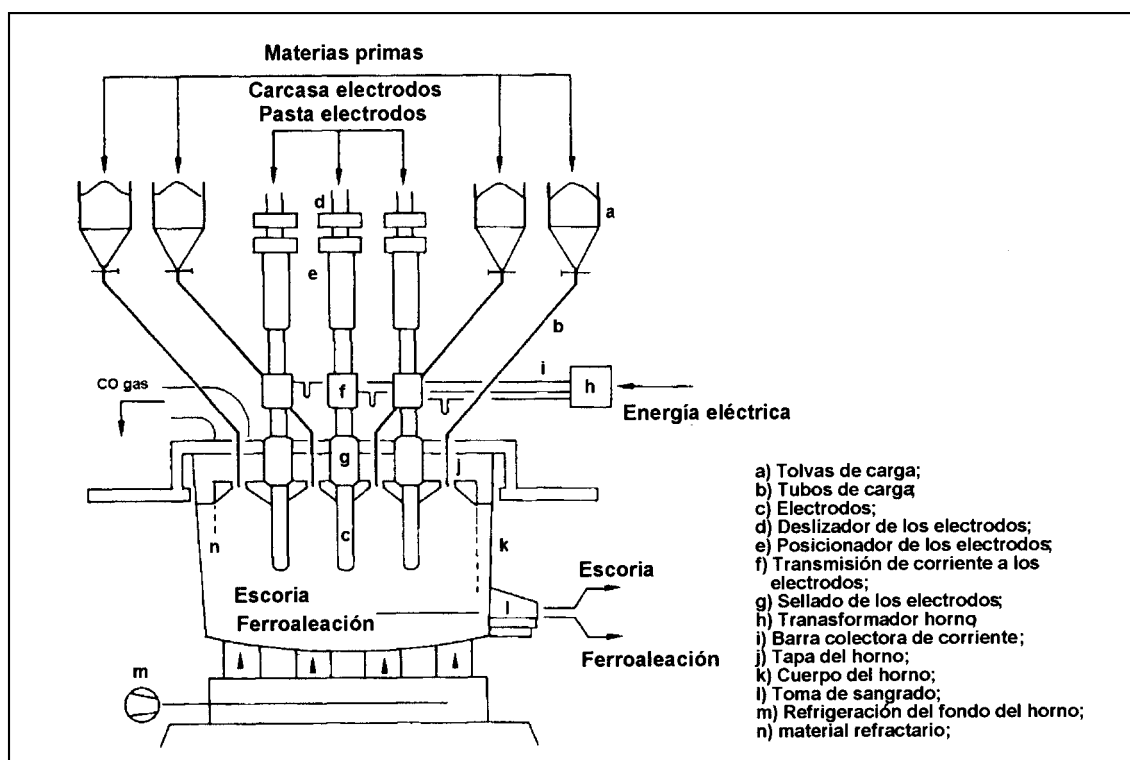


Figura 9.5: Horno de arco eléctrico cerrado para producción de ferromanganeso con electrodos de Söderberg [tm 107, Ullmanns 1996].

El metal fundido y la escoria puede sangrarse en continuo o a intervalos regulares. El metal se moldea en moldes forrados con ferromanganeso triturado. También puede usarse una máquina moldeadora para moldear el metal líquido. El metal solidificado es luego triturado y cribado según las necesidades específicas de los clientes. La escoria obtenida normalmente es escoria rica (con alrededor de un 30% de Mn) y se utiliza posteriormente para la producción de silicomanganeso.

Debido al bajo contenido de coque del horno eléctrico, el gas de escape contiene menos CO que el gas de escape del alto horno. No obstante, hay algunas instalaciones en las que el gas rico en CO se utiliza para producir electricidad. El gas rico en CO puede también utilizarse para otros usos industriales, por ejemplo como materia prima para síntesis química, según las condiciones locales.

9.1.3.3.2 Ferromanganeso medio en carbono

Para la producción de ferromanganeso medio en carbono (FeMn MC) pueden usarse dos vías distintas: la reducción silicotérmica de mineral de manganeso y la descarbonización de FeMn en un convertidor con inyección de oxígeno. El proceso más importante, utilizado por la mayoría de los productores, es el proceso de refinado de FeMn AC.

Para la descarbonización de FeMn, se inyecta oxígeno en el metal fundido, que se sangra del horno. El oxígeno inyectado en la mezcla fundida oxida parte del manganeso y aumenta la temperatura del baño desde unos 1350 a 1550 °C. Con el aumento de la temperatura, el carbono presente en el FeMn AC también tiende a oxidarse y de nuevo eleva la temperatura desde 1550 a 1750 °C. La oxidación del carbono reduce por consiguiente el contenido de carbono del ferromanganeso. Para la producción de FeMn MC, el proceso de descarbonización termina cuando se alcanza un contenido correspondiente de carbono del 1,3 %. La elevada temperatura también conduce a la vaporización del ferromanganeso, que sale

del proceso en forma de vapor. Este vapor puede recogerse mediante campanas y devolverse al horno de fundición de FeMn AC.

En contraste con el proceso de refinado que utiliza FeMn AC como materia prima, la producción silicotérmica requiere mineral de manganeso y cal o una escoria de alta calidad y silicomanganeso. La reducción en sí se realiza en un horno de arco eléctrico trifásico, con electrodos de grafito. Al final del ciclo, la aleación fundida y la escoria se moldean y separan. La escoria se recicla, tras su enfriamiento y trituración, a la planta de producción de silicomanganeso como materia prima. El polvo de los vapores de los hornos se elimina en un filtro de tejido. Con la reducción silicotérmica, es posible la producción de FeMn con un contenido del 1% de C.

Las principales ventajas del proceso de refinado son los bajos costes operativos y de inversión. La ventaja del proceso silicotérmico es que en el mismo proceso se produce ferromanganeso bajo en carbono.

9.1.3.3.3 Ferromanganeso bajo en carbono

El ferromanganeso bajo en carbono (FeMn BC), que contiene menos de un 0,75% de C, se produce normalmente mediante un proceso silicotérmico. La producción de FeMn BC mediante descarburización de FeMn AC ha sido realizada también recientemente. Como materia prima es adecuada una escoria rica, debido al bajo nivel de impurezas. Asimismo, la presencia de óxidos de manganeso ya reducidos en la escoria rica es favorable para el proceso. La producción de FeMn BC se produce en un horno de arco eléctrico muy similar al utilizado para FeMn MC, producido mediante un proceso silicotérmico. La escoria obtenida se utiliza como materia prima para producción de silicomanganeso.

9.1.3.3.4 Silicomanganeso

El silicomanganeso se utiliza como elemento de aleación en la industria, y también como materia prima para la producción de FeMn MC y BC. La producción de silicomanganeso se basa en mineral o sinterizado de manganeso y cuarzo como materias primas. En lugar de mineral de manganeso, como fuente de manganeso puede usarse una escoria rica de ferromanganeso como la generada en la producción de FeMn AC, MC y BC. El silicomanganeso sólo se produce actualmente en hornos de arco eléctrico sumergido, que pueden ser del tipo cerrado, semicerrado o abierto. Los hornos son los mismos o similares a los utilizados para la producción de ferromanganeso AC, y en ocasiones un horno se utiliza con campañas alternantes de cada aleación. Según la composición del material de alimentación puede producirse silicomanganeso con un contenido de silicio entre el 15 y el 35%. Para una correcta operación del horno y una eficaz reducción del silicio, es necesario hacer penetrar los electrodos más profundamente en la carga con objeto de alcanzar la elevada temperatura requerida para el proceso.

9.1.4 Ferroníquel

9.1.4.1 Materias primas

El ferroníquel (FeNi) es, junto con el ferrocromo, el principal agente de aleación en la producción de acero inoxidable. El mineral de laterita es la materia prima principal. El mineral de laterita se caracteriza por un contenido de níquel relativamente bajo (1,2 – 3%) con un elevado contenido de humedad (hasta un 45%) junto con agua ligada químicamente en forma de hidróxido [tm 107, Ullmanns 1996]. Además del mineral de laterita, coque o carbón es la segunda materia prima que se requiere para la producción de ferroníquel. El coque o carbón se emplea

como agente reductor, dado que la producción de ferroníquel tiene lugar mediante un proceso carbotérmico. El FeNi también puede producirse a partir de materias primas secundarias, como catalizadores consumidos y lodos de la industria de galvanización.

9.1.4.2 Producción de ferroníquel a partir de materias primas primarias

La producción de ferroníquel a partir de materias primas primarias se realiza exclusivamente mediante el proceso de horno de secado rotatorio-horno eléctrico. Como se ha indicado anteriormente, la materia prima contiene una cantidad considerable de agua, por lo que el primer paso del proceso es una operación de secado. El secado tiene lugar normalmente en un horno de secado rotatorio en el que el contenido de humedad puede reducirse desde alrededor del 45% hasta un 15%. Un secado ulterior por debajo del 15% debe evitarse, con el fin de mantener al mínimo la formación de polvo en los procesos subsiguientes de calcinación y fundición.

El siguiente proceso es la homogeneización, en la que los distintos minerales se mezclan con hulla y polvo peletizado, que se recicla desde el proceso principal. La mezcla de alimentación seca se introduce en el horno de secado rotatorio. Este horno se utiliza para deshidratar el mineral por calcinación y para pre-reducir el óxido de níquel y de hierro. El proceso se realiza a unos 900 – 1000 °C. El proceso de calcinación y pre-reducción produce un material de alimentación para el horno de fundición que contiene alrededor del 40% del níquel en forma de metal, y el contenido de hierro en forma de óxidos ferrosos (II).

El calcinado pre-reducido caliente puede introducirse directamente en el horno de fundición o mediante contenedores aislados. Los contenedores pueden usarse por dos motivos, primero para conservar el calor y segundo para agregar el coque o la hulla que se requiere para la reducción completa antes de su paso al horno eléctrico en el que se produce la fusión y reducción final [tm 113, M. T. Antony and D. S. Flett 1997].

Actualmente, la fundición de ferroníquel sólo se realiza en hornos de arco eléctrico. En el horno eléctrico, la operación de reducción se produce mediante la acción combinada de electrodos de carbono y de un reductor carbonado sólido agregado. La temperatura de fusión de la escoria en el proceso de fundición de ferroníquel depende en gran medida del contenido de FeO. El modo de operación del horno cambia por lo tanto si la temperatura de fusión de la escoria está por encima o por debajo de la temperatura del metal. Si la temperatura de fusión de la escoria es superior al punto de fusión del metal, el horno puede operarse fácilmente con un baño cubierto. En este caso, las puntas de los electrodos no se sumergen en la escoria, y la reducción final de los óxidos de níquel y hierro tiene lugar principalmente en la carga caliente que cubre la capa de escoria. Si la temperatura de fusión de la escoria está por debajo de la del metal, el horno es más difícil de operar. Con objeto de alcanzar la temperatura de fusión del metal, los electrodos deben penetrar más profundamente en la capa de escoria. La temperatura más elevada del baño estará entonces alrededor de las puntas de los electrodos, donde tiene lugar la fundición en la interfase escoria-metales. Estas condiciones operativas producen una elevada generación de CO gas, que requiere una superficie abierta del baño alrededor de los electrodos.

Para reducir un contenido elevado de óxidos de níquel, normalmente la carga contiene un exceso de carbono. Esto aumenta también la cantidad de hierro que se reduce, así como el contenido final de carbono del ferroníquel bruto. Para reducir el contenido de hierro y carbono es necesario un nuevo paso de refinado. Con el fin de evitar un refinado ulterior se han realizado varias mejoras en el proceso. Por ejemplo, en el “Proceso de Ferroníquel Ugine” no se agrega reductor. El horno eléctrico produce un mineral fundido, que se reduce a ferroníquel utilizando ferrosilicio en un horno de cuchara ulterior. En el “Proceso de Ferroníquel Falcondo” se utiliza un horno de cuba en lugar de un horno de secado rotatorio. En el horno de cuba se reduce un mineral briquetado con un gas reductor (nafta baja en azufre). El horno eléctrico subsiguiente se utiliza sólo pues para fundir el metal y separarlo de la escoria.

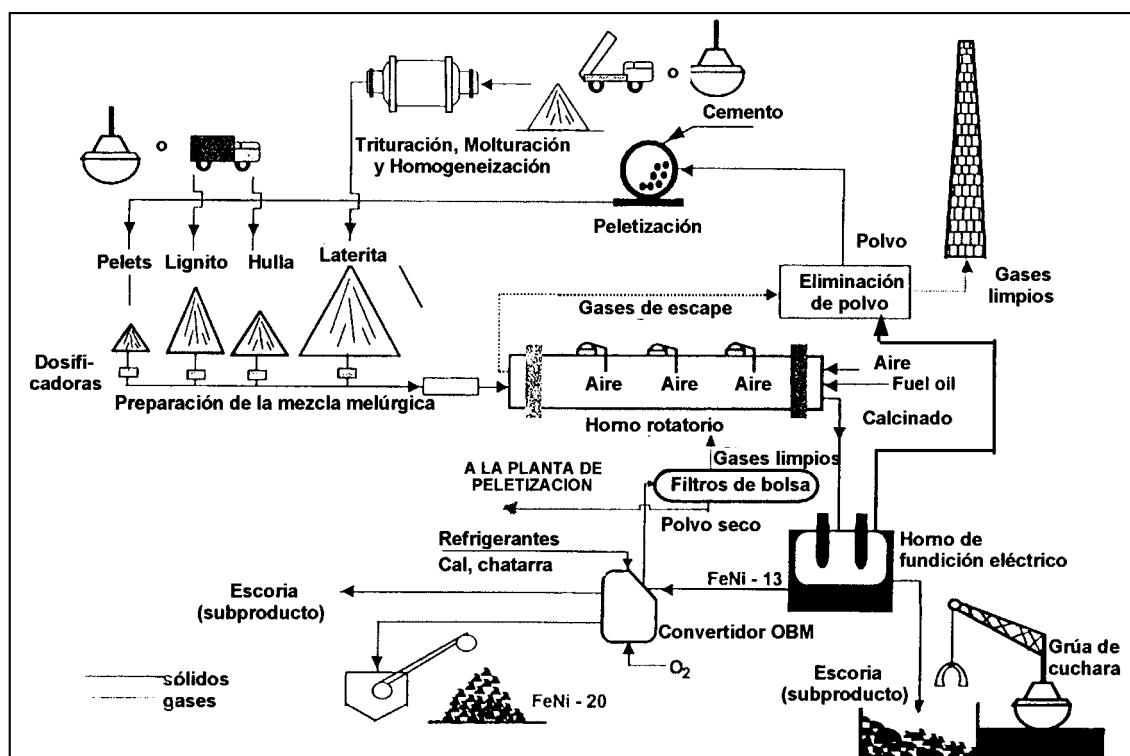


Figura 9.6: Proceso en horno de secado-horno de arco eléctrico para la producción de ferróníquel.

El ferróníquel producido por el proceso convencional requiere un refinado ulterior. Además de reducir el contenido de hierro y carbono, deben eliminarse las impurezas como azufre, silicio y fósforo. Para el refinado de ferróníquel se halla disponible, como cuchara de reacción con agitación, horno de inducción, horno de arco eléctrico y convertidores con inyección de oxígeno. El ferróníquel purificado se moldea en lingotes o se granula por inmersión en agua.

El gas de escape con polvo del horno de secado rotatorio, del horno de arco eléctrico y del paso de refinado es tratado mediante el sistema de eliminación apropiado. El contenido de polvo puede peletizarse y reciclarse a la estación de mezcla de materias primas. En la figura superior se muestra un esquema de la producción de ferróníquel.

9.1.4.3 Producción de ferróníquel a partir de materias primas secundarias

También puede producirse FeNi a partir de residuos que contengan níquel, utilizados como materia prima secundaria. Estos residuos, principalmente catalizadores consumidos de la producción de grasas, se combustonan en un horno de secado rotatorio con el fin de concentrar el contenido de Ni como óxido de Ni en el gas de combustión. El gas de escape con el polvo de combustión se limpia en un filtro de bolsa de membrana, en el que el polvo recogido se utiliza como materia prima para el proceso de fundición. La producción de FeNi tiene lugar luego en un horno de arco eléctrico sumergido. La aleación fundida se sangra, se granula en agua y se envasa en bidones o sacos para su suministro.

9.1.5 Ferrovandio

La adición de ferrovanadio al acero fundido aumenta la resistencia a la tensión y la resistencia térmica del acero al carbono, incluso aunque la cantidad agregada sea pequeña. El acero aleado con vanadio se utiliza por lo tanto para herramientas de corte de alta velocidad.

El Ferrovanadio (FeV) puede producirse mediante la reducción carbotérmica o metalotérmica de óxidos de vanadio asistida por la presencia de hierro. Dado que en la reducción carbotérmica se emplea carbono, el contenido final de carbono de la aleación producida es alto. La producción de ferrovanadio utilizando carbono como agente reductor es por consiguiente sólo posible si no hay requisitos de que el contenido de carbono sea bajo. Actualmente, el ferrovanadio se produce normalmente mediante reducción metalotérmica.

Cuando es necesario, puede procederse a la molturación, clasificación por dimensiones y secado antes de cargar la mezcla en el proceso de fundición. La reducción aluminotérmica del óxido de vanadio es un proceso autosostenido que puede realizarse en un horno de crisol refractario. Los reactores utilizados para este proceso pueden ser del tipo siguiente.

- Horno de crisol refractario con un revestimiento no reutilizable.
- Anillo refractario colocado en horno Pit con arena.
- Horno eléctrico en el que puede suministrarse energía adicional para aumentar el calor de reacción o permitir la realización de operaciones de refinado de escoria. También se utiliza el horno de arco eléctrico, ya que permite refundir los finos de FeV generados por la trituración de FeV.

La operación de fundición tiene lugar en un proceso discontinuo, en el que la carga completa se transfiere al reactor y se inflama. Tras la inflamación, el tiempo de combustión de una carga de tamaño normal de alrededor de 1 t de ferrovanadio es de sólo unos minutos. Debido al corto tiempo de reacción, el contenido de óxidos de vanadio de la escoria y el contenido de aluminio del metal pueden no alcanzar el equilibrio. La producción en un horno eléctrico tiene por lo tanto la ventaja de mantener la carga en un estado fundido hasta que la reacción finaliza por completo. Los vapores del proceso se extraen y se limpian mediante filtros de tejido o lavadores húmedos.

Según el tipo de proceso, la escoria y el metal pueden dejarse enfriar en el crisol, o puede sangrarse la escoria y el metal en cucharas o en lechos para permitir la separación de escoria y metal y provocar un enfriamiento rápido. El sangrado del horno de crisol requiere campanas de extracción y velocidades de extracción suficientes para evacuar los vapores y el polvo que escapan durante el sangrado. La escoria del proceso aluminotérmico puede utilizarse para ulteriores revestimientos del horno de crisol, o triturarse y dimensionarse al tamaño apropiado para su uso en otras industrias. El bloque de metal puede enfriarse en aire o en agua, lo que facilita su trituración posterior. Todos los procesos de trituración y cribado tienen unidades de extracción de polvo propias, desde las que el polvo se devuelve al proceso de producción en el punto más apropiado para asegurar un reciclaje continuo de productos recuperados.

9.1.6 Tostación de molibdenita y producción de ferromolibdeno

9.1.6.1 Tostación de molibdenita

El trióxido de molibdeno (MoO_3) de calidad técnica es la materia prima principal en la producción de ferromolibdeno, así como el compuesto de partida para una serie de otros productos de molibdeno, como dimolibdato amónico, molibdato sódico y molibdeno metal [tm 107, Ullmanns 1996]. La tostación, que se muestra esquemáticamente a continuación, realiza la conversión de molibdenita concentrada (mineral de sulfuro de molibdeno) en trióxido de molibdeno de calidad técnica para la industria metalúrgica o química.

El proceso de tostación del mineral de molibdenita se realiza en un horno de solera múltiple de diseño Nichols Herreschoff o Lurgi. El horno de tipo Nichols Herreschoff se describe en detalle en la sección 2. Los hornos de solera múltiple consisten en una serie de soleras dispuestas verticalmente. En la parte superior del horno se agrega energía adicional en forma de gas natural con el fin de combustionar los aceites en flotación y evaporar agua.

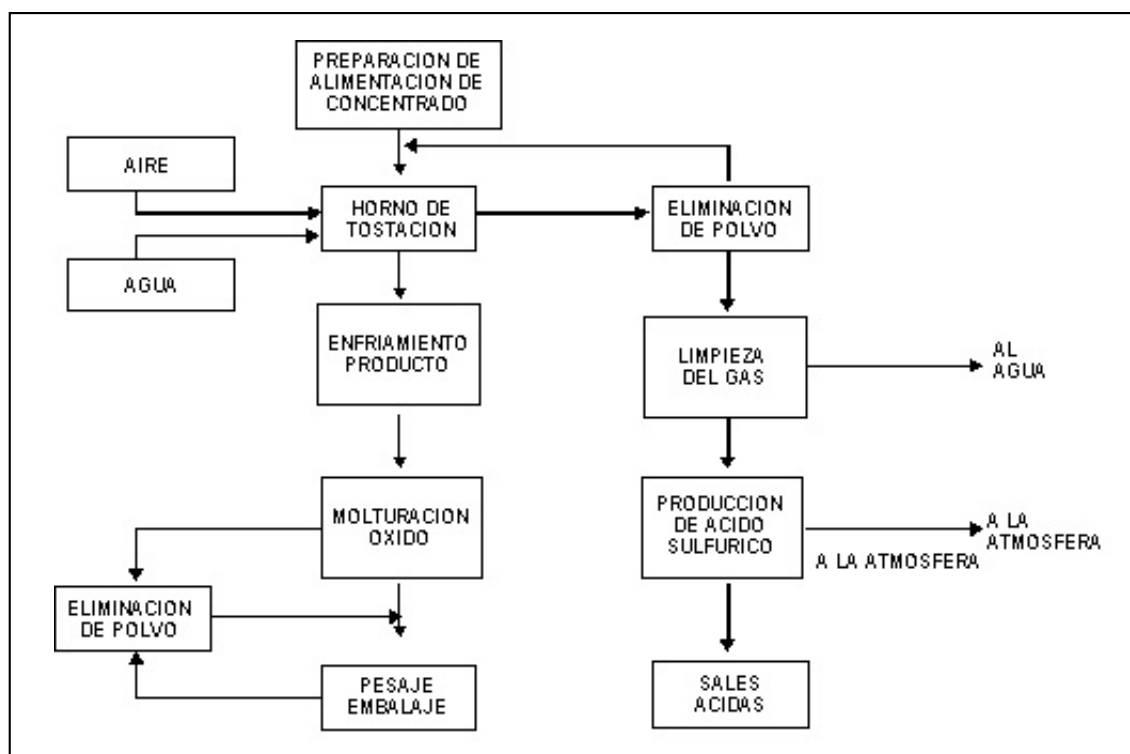


Figura 9.7: Diagrama de flujo de la tostación de molibdenita.

El proceso de tostación en sí es exotérmico y no requiere energía adicional a menos que las pérdidas de calor asociadas con el aire de refrigeración del eje central, la radiación del cuerpo del horno y la evacuación de óxido caliente del horno de tostación sean considerables. Mediante ventiladores de tiro inducido, el horno de tostación opera a una presión negativa en relación con la presión atmosférica. Esto sirve para controlar el caudal de entrada de aire ambiente para oxidación y enfriamiento, y evita las emisiones de dióxido de azufre al entorno. El caudal de aire, la velocidad de transporte y en ocasiones la inyección de agua pulverizada controlan las velocidades de reacción y las temperaturas. El óxido de molibdeno producido se evacua del horno de tostación y luego se enfría, se muela hasta convertirlo en un polvo fino, se muestrea y se analiza antes de ser pesado y envasado.

El gas de escape del proceso contiene grandes cantidades de dióxido de azufre y polvo (hasta un 15% de la alimentación de concentrado). El contenido de polvo puede eliminarse de la corriente de gas mediante precipitadores electrostáticos a alta temperatura y se recicla a la alimentación de concentrado que entra en el horno. El dióxido de azufre se convierte normalmente en ácido sulfúrico en una planta de ácido sulfúrico adyacente. La conversión de dióxido de azufre en ácido sulfúrico se describe en detalle en la sección 2. Además de la formación de polvo y dióxido de azufre hay metales de tierras raras como renio y selenio que entran en el horno con las materias primas y salen del proceso como óxidos metálicos vaporizados. Estos elementos pueden eliminarse del caudal de gas mediante lavado húmedo con una planta de tratamiento subsiguiente de la solución de lavado. Selenio y renio son luego recuperados de los intercambiadores iónicos utilizados en la planta de tratamiento de aguas residuales o empresas especializadas.

En la conversión a cuota fija de concentrados de molibdeno, algunas partidas de materia prima pueden tener grandes diferencias en el contenido de Mo (46% - 58%) de otros componentes. La tostación de lotes con distintas calidades influye sobre el tratamiento de los gases de escape.

9.1.6.2 Producción de ferromolibdeno

El ferromolibdeno puede producirse mediante reducción carbotérmica o metalotérmica de trióxido de molibdeno. Debido a motivos prácticos como el equipo de fundición utilizado para el proceso y los costes de fabricación reducidos, la producción metalotérmica de ferromolibdeno es mucho más importante que la reducción carbotérmica. No obstante, la reducción carbotérmica se describirá brevemente para tener una visión general de la producción de ferromolibdeno.

9.1.6.2.1 Materias primas

La producción de ferromolibdeno se basa en trióxido de molibdeno (MoO_3) de calidad técnica como materia prima. Además de la materia prima principal, trióxido de molibdeno, para la producción de ferromolibdeno se requiere óxido de hierro, chatarra de hierro de escamas de laminado o virutas de acero. Normalmente se utiliza cal y espato flúor como fundentes, y como reductor se requiere carbón, silicio (ferrosilicio) o aluminio, según la vía de producción.

9.1.6.2.2 Producción carbotérmica de ferromolibdeno

Para la reducción carbotérmica puede usarse un horno de arco eléctrico de tipo monofásico o trifásico. En comparación con el horno de arco eléctrico trifásico, el sistema monofásico tiene la ventaja de generar una mayor densidad de energía dentro del horno. Esto es debido al hecho de que el horno está equipado con un electrodo de carbono situado en el fondo. El proceso se realiza en discontinuo, y normalmente se inicia mediante el reproceso de escoria procesada de la anterior operación de fundición. El trióxido de molibdeno se agrega luego al proceso en forma de briquetas. La escoria puede sangrarse del horno, desprenderse el metal mientras está todavía caliente, y enfriarse con agua. La desventaja del proceso carbotérmico es el hecho de que la escoria contiene cantidades relativamente elevadas de molibdeno. Por consiguiente, la escoria debe por refundirse en un proceso separado en el que se produce una aleación intermedia con elevado contenido en carbono que puede usarse como material reciclable para iniciar el proceso principal.

9.1.6.2.3 Producción metalotérmica de ferromolibdeno

Como se ha indicado anteriormente, en la actualidad la reducción metalotérmica es el proceso más común utilizado para la producción de ferromolibdeno. Debido a la elevada energía libre de Gibbs del aluminio en comparación con el silicio, el ferrosilicio es el agente reductor preferido para asegurar condiciones de proceso seguras. No obstante, para obtener el balance calórico requerido, es necesario utilizar una pequeña cantidad de aluminio.

El proceso metalotérmico requiere materia prima seca. Las escamas de laminado que llegan húmedas se almacenan en un silo cubierto antes de su cribado y secado con el fin de evitar pérdidas fugitivas. La chatarra de acero, que también llega en masa, se descarga y se envasa en contenedores antes de su almacenaje. Para que las reacciones de fundición sean uniformes y eficaces, se requiere una mezcla de materias primas del tamaño apropiado, lo que es particularmente importante por lo que respecta a los óxidos y agentes reductores. En ocasiones se agrega espato flúor para mejorar la separación de escoria y metal. Para obtener una materia prima del tamaño adecuado, es necesario molturar y cribar el ferrosilicio. Todas las operaciones de pretratamiento como molturación, cribado, transferencia y mezcla deben realizarse utilizando medidas de control de polvo.

La operación de fundición puede realizarse de diversos modos, los más corrientes son [tm, 128 EuroAlliage 1998]:

1. El uso de hornos Pit largos que contienen arena en los que se colocan cilindros de acero con revestimiento refractario para formar crisoles que contienen la reacción metalotérmica. La reacción en sí puede realizarse de distintas formas. La denominada reacción de combustión superior tiene lugar cuando toda la carga se coloca en el crisol y luego se inflama desde la parte superior. Alternativamente, puede colocarse e inflamarse sólo una parte de la carga en el crisol, y agregar el resto de la carga a medida que procede la reacción (reacciones alimentadas).
2. El uso de hornos de crisoles refractarios que se colocan dentro de una cámara que puede ser cerrada. Al igual que en la descripción anterior, la reacción puede luego realizarse colocando toda la carga en el crisol e inflamándola, o colocando sólo una parte de la carga, iniciando la reacción y añadiendo luego progresivamente el resto de la carga a medida que progresa la reacción.

El polvo y los vapores generados por el proceso deben extraerse, recuperarse y reciclarse con el fin de conseguir un rendimiento global del molibdeno del 97 – 99%. El polvo y los vapores recogidos se envían a una sección de filtros de bolsa limpiadores con chorro de aire a contracorriente. Las bolsas de los filtros pueden estar fabricadas con tejidos especiales, y en ocasiones se les aplica un recubrimiento adicional para que resistan las altas temperaturas. El polvo de la sección de filtros puede luego enviarse directamente al proceso de fundición principal. Es necesario un buen orden para reciclar todas las salpicaduras, restos, etc. para obtener un buen rendimiento global de molibdeno.

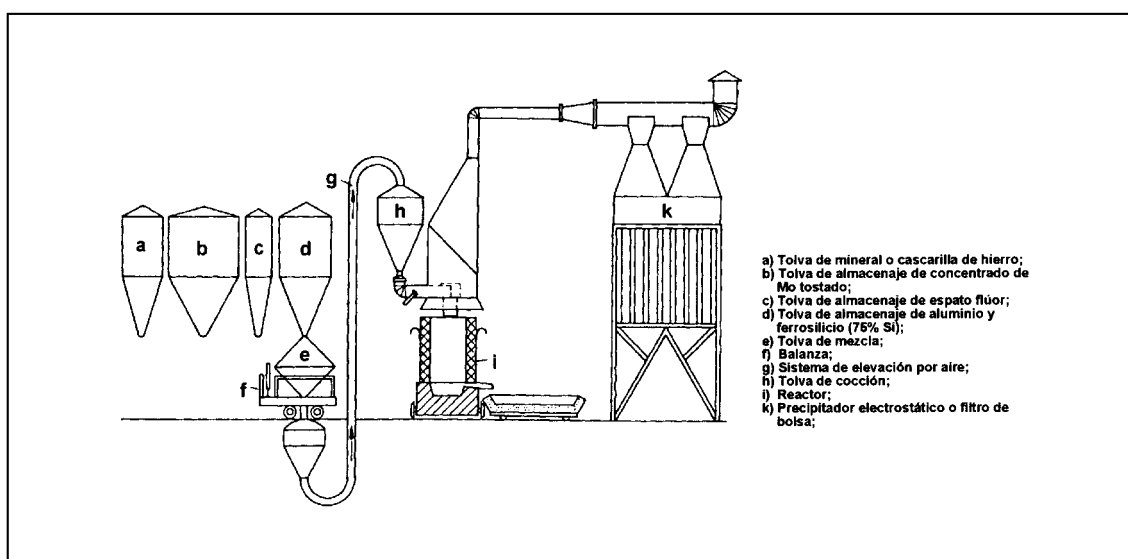


Figura 9.8: Esquema de la reducción metalotérmica [tm 107, Ullmanns 1996].

El proceso de fundición produce un bloque de aleación (masa) que pesa de 2,5 a 3 toneladas. Una vez separada la escoria, el bloque de metal caliente debe enfriarse. Esto puede conseguirse mediante enfriamiento natural en aire o por inmersión en agua. El bloque de metal enfriado se rompe luego en trozos que puede alimentarse a una planta integrada de trituración y cribado para producir la amplia gama de tamaños de producto utilizados en todo el mundo.

En la siguiente figura se presenta un diagrama de flujo que muestra los principales pasos de la producción metalotérmica de ferromolibdeno.

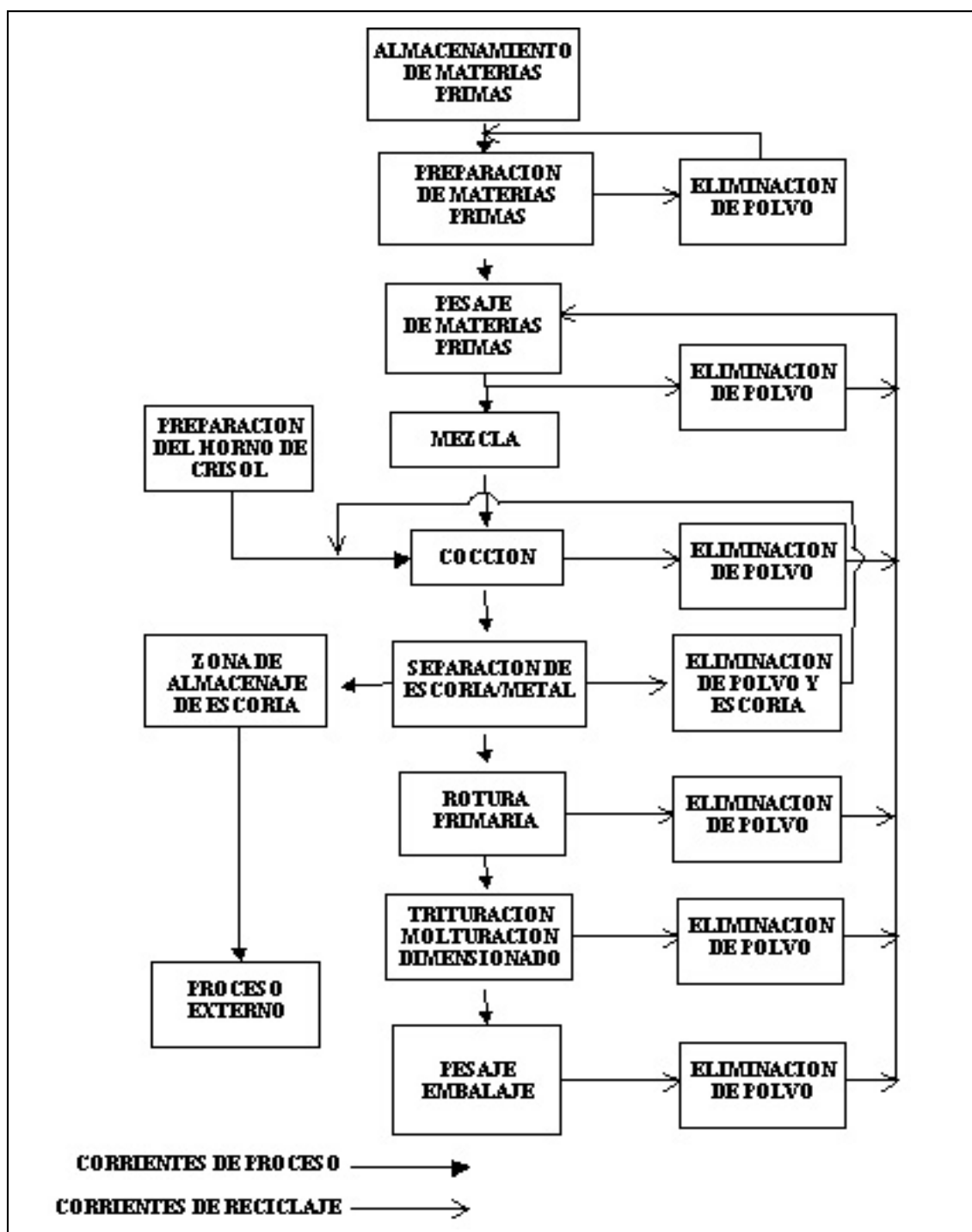


Figura 9.9: Producción de ferromolibdeno por reducción metalotérmica.

9.1.7 Ferrotungsteno

El ferrotungsteno, así como la pseudoaleación base Cu que contiene polvo de tungsteno que está compuesta de materias primas secundarias, se utiliza principalmente para mejorar las propiedades del acero. El tungsteno, como elemento de aleación, forma carburos estables y por consiguiente aumenta la resistencia térmica y al desgaste del acero. Este tipo de acero (acero rápido) se necesita para producir herramientas de corte de alta velocidad que puede usarse a temperaturas de hasta 600 °C. Además, el tungsteno mejora otra serie de propiedades, como la dureza, el límite elástico y la carga límite de rotura [tm 107, Ullmanns 1996].

9.1.7.1 Producción de ferrotungsteno y de pseudoaleación base Cu que contiene polvo de tungsteno

9.1.7.1.1 Ferrotungsteno

El ferrotungsteno puede producirse a partir de distintas materias primas que contienen óxidos de tungsteno, como wolframita, scheelita y hubderita. La reducción de estos minerales puede realizarse por la vía carbotérmica o metalotérmica, así como por una combinación de ambas.

El proceso carbotérmico que se conoce como el proceso de fusión de bloque sólido tiene lugar en un horno de arco eléctrico. Debido a la elevada temperatura de fusión del ferrotungsteno, la aleación producida no puede sangrarse del horno. Una vez iniciada la fundición, el metal se acumula en el fondo del horno. Cuando la cantidad de metal alcanza el peso deseado, el horno se desconecta. El lingote metálico puede entonces recuperarse del horno, una vez quitado el revestimiento refractario. Seguidamente, el metal es triturado y cribado. Si se usan varios hornos en paralelo, la producción puede realizarse como un proceso casi continuo. Los gases de escape del horno son tratados por un sistema de purificación de gases con el fin de minimizar el impacto medioambiental y recuperar la cantidad de trióxido de tungsteno presente en el polvo de combustión.

Se utiliza una combinación del proceso carbotérmico y metalotérmico, utilizando tanto carbono como ferrosilicio como agente reductor, para producir una ferroaleación con un elevado contenido de tungsteno. El proceso se desarrolla en tres etapas sucesivas en un horno de arco eléctrico. En la primera etapa se produce una escoria de trióxido de tungsteno que luego se reduce con ferrosilicio en la siguiente etapa. La tercera y última etapa se requiere para aumentar el contenido de tungsteno, refinando el metal con bajo contenido en tungsteno de la segunda etapa mediante la adición de concentrados de tungsteno.

El proceso metalotérmico es menos válido desde el punto de vista económico, ya que requiere una materia prima muy pura y por lo tanto cara. Con el fin de mantener el proceso autosostenible, normalmente se utiliza una mezcla de silicio y aluminio como agente reductor. El metal puede recuperarse del reactor en el horno tras el enfriamiento y tras la retirada de los revestimientos del horno. Debido a sus desventajas económicas, la producción metalotérmica de ferrotungsteno hoy sólo es viable si hay requisitos especiales por parte de un cliente.

9.1.7.1.1.1 Pseudoaleación base Cu que contiene polvo de tungsteno

La Base de Fusión de Tungsteno (BFT) es una aleación de tungsteno producida a partir de materias primas secundarias. Las principales fuentes son distintos tipos de chatarra de tungsteno metal. La producción de BFT consiste sólo en un proceso de refusión y aleación, que puede tener lugar en un horno de arco eléctrico. El hecho de que cada vez haya más chatarra de tungsteno disponible en el mercado aumenta la importancia del proceso de refundición, que requiere menos energía como proceso de fundición primaria.

9.1.8 Ferrotitanio

El ferrotitanio puede producirse a partir de materias primas primarias o secundarias, y se utiliza para gran variedad de aplicaciones. Como elemento de aleación, aumenta el límite elástico y reduce la tendencia al agrietamiento. En la producción de acero inoxidable con elevado contenido de cromo y níquel, el ferrotitanio se utiliza para fijar el azufre [tm 107, Ullmanns 1996].

Para la producción de ferrotitanio se utilizan como materia prima minerales que contienen óxido de titanio como la ilmenita. La reducción se produce normalmente mediante el proceso metalotérmico, ya que la reducción carbotérmica produce una aleación que contiene demasiado carbono y por consiguiente no es interesante como elemento de aleación en la industria del acero. La producción se realiza como proceso en discontinuo en un horno de crisol refractario o en un horno eléctrico, según la variación del proceso.

En años recientes, la disponibilidad de chatarra de titanio en el mercado ha aumentado, y por consiguiente la producción de ferrotitanio a partir de materias primas secundarias es más importante. La producción de ferrotitanio se consigue fundiendo chatarra férrea y titanio en un horno eléctrico de inducción-fusión. El proceso de aleación es un proceso sin escoria.

La chatarra férrea se adquiere conforme a especificación en forma de sólidos de acero dulce. La chatarra de titanio es suministrada al centro en camiones con contenedor. El material de alimentación incluye chatarra en trozos, piezas moldeadas, productos forjados y viruta de procesos de mecanización. A su recepción, los materiales se comprueban para asegurar que no estén contaminados con materiales radiactivos. Los trozos grandes de chatarra se reducen de tamaño mediante oxicorte. Las virutas se molturan mediante un pulverizador y luego y luego se pasan por una centrífuga para eliminar el aceite y la humedad.

Las virutas de titanio se desengrasan en un horno de secado rotatorio, en el que los gases con aceite se pasan a través de un ciclón para eliminar el polvo y el material arrastrado. Estos gases pasan luego a través de un sistema de postcombustión. Los gases/vapores de postcombustión se recirculan a través del horno de secado o se conducen a un segundo ciclón. Tras pasar a través del ciclón, se introduce absorbente (bicarbonato sódico) para neutralizar la corriente de gas. Por último, el gas pasa a través de un filtro cerámico antes de ser evacuado a la atmósfera por una chimenea.

Las cargas del horno se calculan basándose en el análisis de las materias primas. Los materiales se pesan en gamellas y se alimentan a un horno de fusión/inducción eléctrico. Se utiliza un sistema de canalones para alimentar los materiales durante la operación de fusión. Una vez finalizada la fusión, el metal fundido se sangra en un molde de lingote y se toma una muestra de la corriente para su análisis. Tras su enfriamiento, el lingote es transferido a otras operaciones como rotura, trituración y molturación para conseguir el tamaño de producto deseado. La siguiente figura 9.10 presenta un diagrama de flujo para la producción de ferrotitanio.

9.1.9 Ferroboro

El ferroboro se utiliza principalmente como aditivo en la fabricación de acero para aumentar la templabilidad, el límite de fluencia y la trabajabilidad en caliente, ya que el acero aleado con boro es resistente a la oxidación hasta 900 °C. La materia prima para producir ferroboro son los óxidos bóricos y el ácido bórico. Como agente reductor se emplea carbono (carbón), aluminio o magnesio. La producción puede incluso realizarse mediante reducción carbotérmica o metalotérmica.

Las materias primas llegan en diversos envases, como por ejemplo bidones, contenedores intermedios flexibles, plataformas portátiles y balas de polietileno. Los materiales se pesan en tolvas cerradas en una estación de pesaje especialmente diseñada. Los sacos se descargan desde una estructura que contiene una membrana hermética, que evita las emisiones fugitivas. Un sistema de ventilación conectado a una unidad de filtros permite la eliminación del polvo que pueda formarse.

La reducción carbotérmica tiene lugar en hornos de arco eléctrico sumergido monofásicos o trifásicos, según la especificación del proceso. Puede haber algunas variaciones del proceso

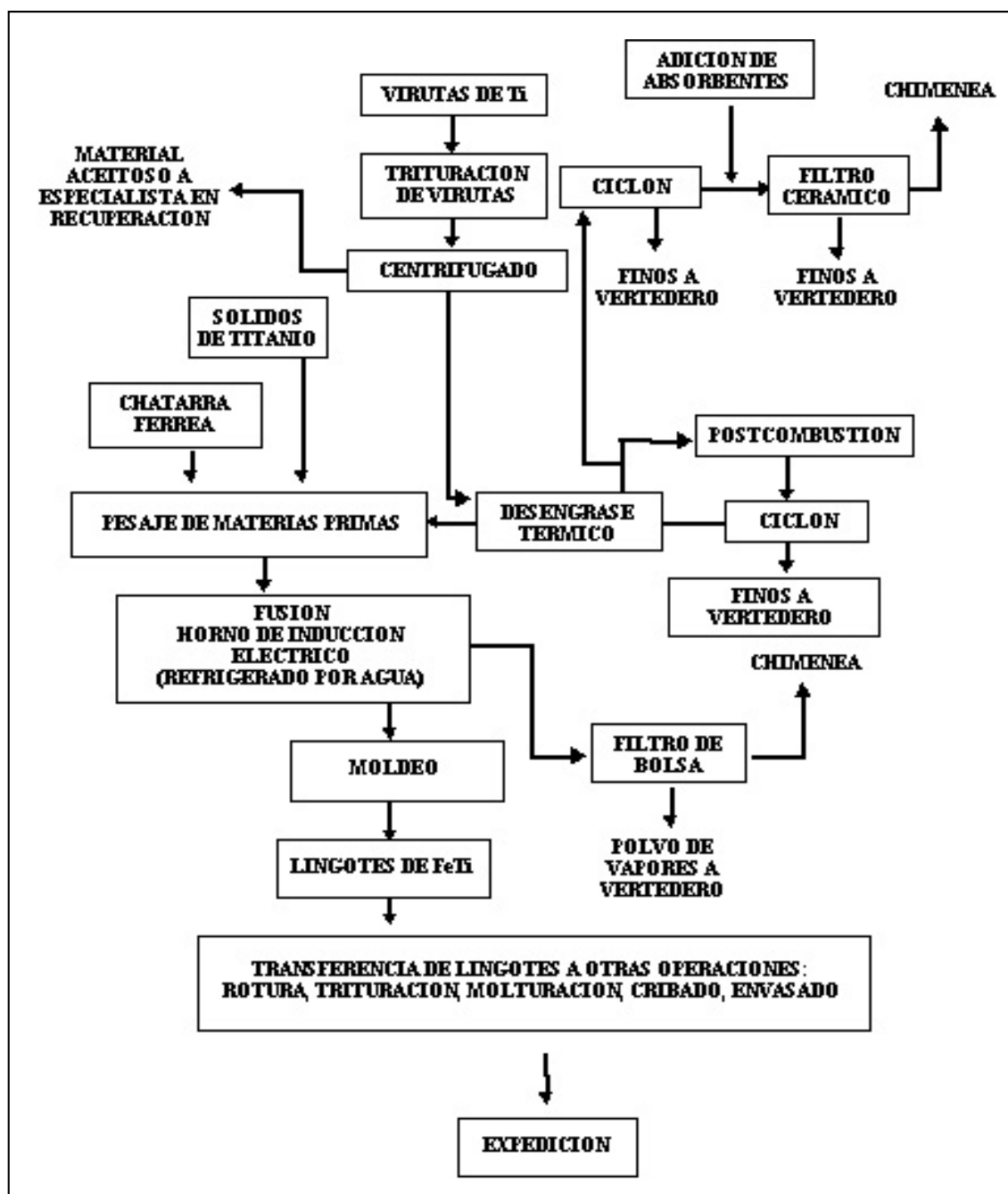


Figura 9.10: Diagrama de flujo de la producción de ferrotitanio.

carbotérmico. En una de ellas, los óxidos bóricos y férricos se reducen simultáneamente con carbón en un horno de arco eléctrico sumergido, mientras que otro proceso está basado en ácido bórico, hierro en polvo y carbón en un horno de arco eléctrico del tipo Héroult. La Figura 9.11 muestra el diagrama de flujo muestra el proceso para la producción de ferroboro y aleaciones de boro.

El proceso metalotérmico utiliza aluminio junto con una pequeña parte de magnesio como agente reductor. Esta reacción es altamente exotérmica y requiere sólo unos pocos minutos en un horno de crisol refractario. La reacción puede iniciarse con una carga completa o con una mezcla inicial. Una vez finalizada la reacción, la aleación metálica que se acumula en el fondo del horno puede extraerse mecánicamente. Luego puede triturarse y cribarse para producir el tamaño de partícula deseado.

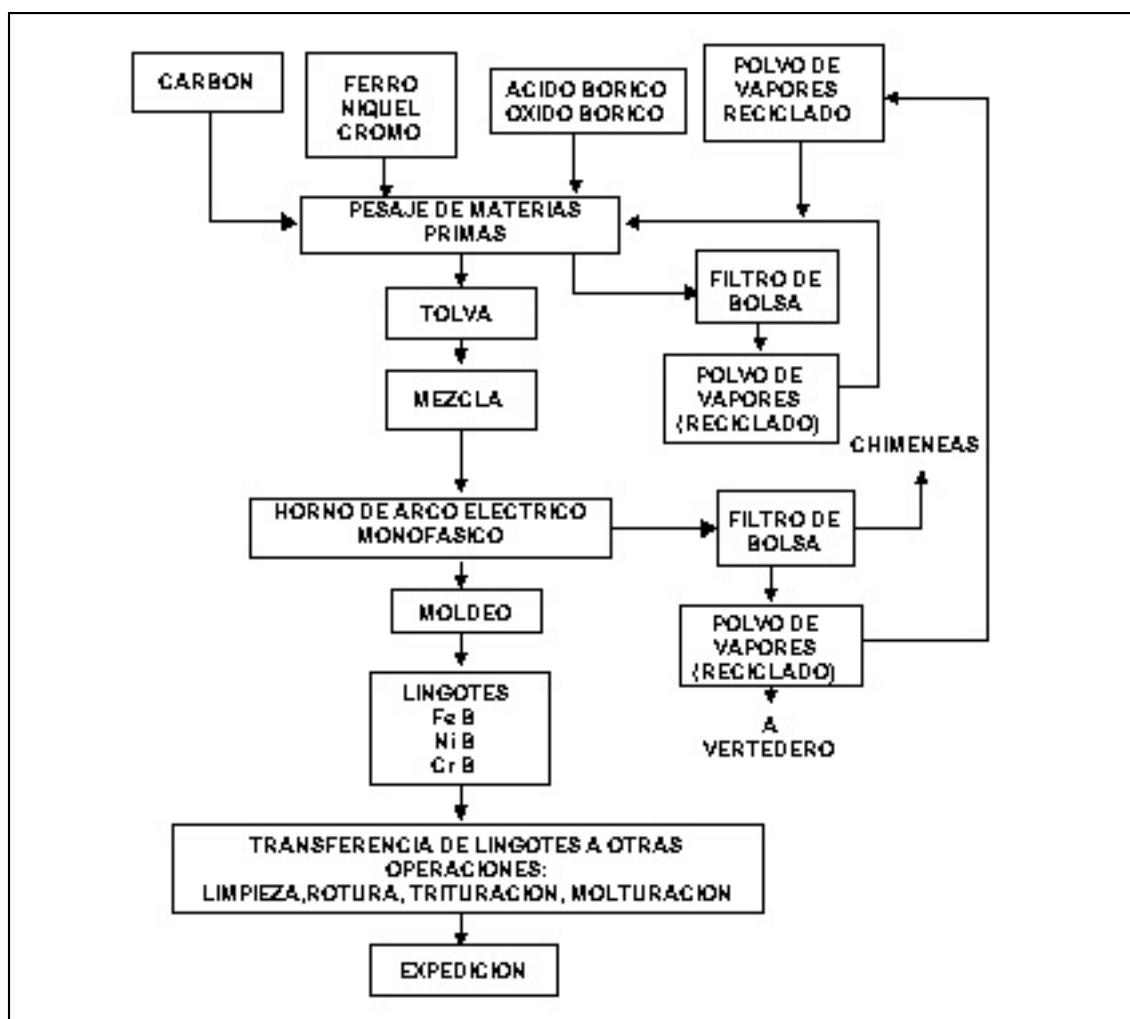


Figura 9.11: Proceso para la producción de ferroboro y aleaciones de boro.

9.1.10 Ferroniobio

El ferroniobio, como agente de aleación, mejora la resistencia a la corrosión y la soldabilidad del acero y previene especialmente la corrosión intercrystalina del acero inoxidable al cromo-níquel. Las materias primas para producir ferroniobio son minerales con niobio y concentrados de óxido de hierro. La reducción se produce como un proceso aluminotérmico. La reacción tiene lugar normalmente en un horno de crisol refractario, en el que puede realizarse la ignición de toda la carga o sólo de una parte de la misma, que sirve como mezcla inicial.

9.1.11 Producción de ferroaleaciones a partir de materias primas secundarias

Debido a la gran cantidad de materias primas secundarias disponibles, especialmente óxidos metálicos de la producción de acero inoxidable, la recuperación de ferroaleaciones, principalmente ferrocromo, se ha convertido en una parte importante del sector de ferroaleaciones. El desarrollo de los diversos procesos ha seguido la necesidad creciente de los fabricantes de acero inoxidable de tratar sus productos residuales con el fin de recuperar el valioso contenido metálico y limitar o evitar el desecho de residuos.

El mercado total de tratamiento de este tipo de residuos de la industria del acero inoxidable

en Europa se estima en unas 150.000 toneladas al año, que corresponden a una 75.000 toneladas de aleación. Actualmente, dos tercios de este mercado se procesan o se convierten en metal. El mercado está fuertemente relacionado con el desarrollo de la industria del acero inoxidable y muestra una tendencia positiva para los próximos años.

9.1.11.1 Materias primas y preparación de materias primas

Las materias primas típicas para la producción de ferroaleaciones secundarias son los siguientes residuos generados principalmente en la producción de acero inoxidable:

- Polvo de filtro de horno de arco eléctrico
- Polvo de filtro de convertidor
- Todos los tipos de finos de cascarilla
- Polvo de granallado
- Polvo de desbaste

Las características químicas y físicas de estas materias primas varían enormemente. No obstante, pueden describirse como sigue:

Tabla 9.2: Cantidades típicas de óxidos metálicos en las materias primas secundarias

Elemento	Contenido
Cr ₂ O ₃	10 - 25%
NiO	2 - 15%
MoO ₃	0 - 5%
Fe ₂ O ₃	30 - 65%
CaO	1 - 30%
Al ₂ O ₃	0,5 - 4%
SiO ₂	1 - 15%
MgO	1 - 5%
ZnO	1 - 20%
PbO	0,2 - 1%
CdO	0,001 - 0,05%
CuO	0,1 - 3%
S	0,2 - 0,5%
Cl	0,1 - 1%
F	0 - 3%
Hg	0 - 15 ppm

La composición primordial del conjunto de los residuos es de óxidos, con una fracción menor variable de metales, principalmente de las operaciones de tratamiento superficial como desbaste, granallado, etc. El tamaño de grano de la materia prima está normalmente entre 1,0 y 3,0 µm. En los suministros se suelen encontrar aglomerados y materias primas compactadas.

El contenido de humedad de las materias primas puede variar entre el 0 y el 35% debido a los distintos pasos de limpieza de gases u otros pasos de separación instalados en las acerías. Esto requiere un cierto grado de flexibilidad en el equipo de manipulación y transporte, así como equipo de secado.

Debido a las distintas procedencias y calidades de los residuos, la viabilidad económica de la actividad requiere un contenido mínimo de elementos de aleación: Ni, Cr y, si puede evaluarse,

Mo. Los residuos de la fabricación de acero inoxidable austenítico (18 - 8 o más) ofrecen un contenido apropiado que normalmente es de $> 3\%$ Ni, $> 12\%$ Cr, mientras que una gran parte de los residuos de la producción de acero inoxidable ferrítico (17% Cr) se desestiman por motivos de coste de proceso.

La gama de productos de cada una de las acerías influye básicamente en la composición de los productos residuales, debido a la tecnología empleada y las materias primas utilizadas. Dos aspectos importantes a este respecto son por ejemplo la cantidad de cal en el polvo de filtro y su contenido de zinc. El contenido de cal viene influenciado principalmente por las distintas operaciones en la acería en sí y la calidad de la cal. La calidad de la cal, es decir, su porcentaje de finos, influye en la cantidad total de cal presente en el polvo de filtro. El contenido de zinc del polvo de filtro, así como de otros metales pesados, como Pb, Cd o Hg, depende principalmente de la calidad de la chatarra de alimentación al horno de arco eléctrico. Si hay una gran parte de chatarra que contiene chatarra galvanizada, todo el contenido de zinc se recoge en el polvo de filtro.

El polvo de filtro del horno puede contener dioxinas. La presencia y la cantidad de dioxinas depende de la calidad de la chatarra alimentada a la fundería de acero inoxidable y la forma como se trata el gas de escape. Las impurezas de plástico (compuestos clorados) favorecen la formación de dioxinas en el polvo de filtro.

La cantidad de materia prima necesaria para producir la ferroaleación varía también considerablemente debido al distinto contenido de metales de la alimentación. Normalmente, la recuperación produce 400 - 600 kg de metal por tonelada de materia prima seca.

9.1.11.2 Preproceso

Debido a la presencia de diversos elementos gruesos no deseados en la materia prima, como máscaras de filtro, piezas de chatarra o refractarios, es necesario cribar las materias primas. La materia prima puede suministrarse en sacos o a granel. Los sacos se vacían en un recinto equipado con equipo independiente de eliminación de polvo. La materia prima seca es luego transportada a un tamiz vibratorio en el que se eliminan las materias extrañas en un tamiz > 10 mm. Tras este paso, el material se transporta con un transportador de cubetas a un grupo de silos que se utiliza como silo de resguardo antes del paso de mezcla.

En caso de utilizar un horno de arco sumergido, la cal libre contenida en las materias primas se neutraliza con agua en un mezclador específico antes de su aglomeración por briquetado. Tras varios días de curado a cubierto, las briquetas se mezclan con los otros ingredientes de la carga y se alimentan en el horno.

9.1.11.2.1 Mezcla y secado (Proceso Plasmadust sólo)

Tras el cribado, se analizan los agentes formadores de escoria en las materias primas con el fin de determinar cuánta arena o cal debe agregarse para equilibrar la basicidad de la escoria. Se agregan las cantidades necesarias de formadores de escoria – predominantemente arena silícea – junto con aproximadamente un 1 - 10% de agua en un mezclador en discontinuo de alta turbulencia con el fin de obtener una cantidad suficiente de micropelets libres. El consumo de arena silícea depende de la materia prima y de su basicidad, aunque normalmente es del orden de 0 - 100 kg/tonelada de materia prima seca.

El objeto de secar el material es obtener una alimentación seca homogénea que pueda transportarse neumáticamente a la nave del horno. El horno de secado rotatorio indirecto utilizado con este fin se calienta con el gas de proceso, rico en CO. El horno de secado está

equipado con un quemador mixto de gas y fuel oil. Tras el secado, el material sale del horno de secado a menos de 1000 °C. El material se vuelve a cribar antes de ser transportado a una tolva intermedia.

Se utiliza una unidad de filtro en la que se controlan continuamente las emisiones de mercurio. Antes de entrar en el horno de secado, se agrega una pequeña cantidad de Na₂S al material si es necesario para formar compuestos estables de mercurio que eviten la evaporación del mercurio.

9.1.11.3 Proceso en horno de arco eléctrico sumergido

El proceso de recuperación, que utiliza un horno de arco eléctrico sumergido, es muy similar a la producción de ferrocromo en un horno de arco eléctrico. Una instalación en EE.UU. utiliza un horno de solera rotatorio para la pre-reducción, seguido de fusión en un horno de arco sumergido.

El gas de escape del horno se filtra en seco en un filtro de bolsa convencional. El gas es diluido por el aire ambiente en horno de cielo abierto en el que la combustión de CO es completa. La composición típica es de un 90% de aire (18 - 20% de exceso O₂), 7% de CO₂, y 3% de H₂O.

La limpieza del gas de escape se realiza en una sección de filtros de bolsa en dos etapas. Tras su enfriamiento a menos de 100 °C, el polvo de filtro se separa en la primera etapa y se recoge para su reciclaje o su proceso ulterior. En la segunda etapa, se inyectan gránulos de absorbente (carbón activado o coque de lignito). Los metales volátiles, especialmente mercurio y en menor medida cadmio y plomo, se absorben químicamente en la superficie del carbón. El absorbente también atrapa los compuestos de cloro incluidas las dioxinas. La segunda etapa opera por debajo de 130 °C. El mismo filtro de bolsa recoge los vapores del proceso de sangrado.

Una pequeña cantidad de agua se inyecta y vaporiza en los gases de escape para control de la temperatura. Las aguas de proceso y de refrigeración son en circuito cerrado, y el consumo neto se emite en forma de vapor en los gases de combustión del horno y en los enfriadores evaporativos.

Por consiguiente, el proceso no produce efluentes líquidos. Alrededor del 60% del consumo de agua se garantiza mediante la recogida del agua de lluvia en el centro de producción (terrenos y naves).

La escoria líquida se separa del metal por gravedad. El uso de cascadas múltiples permite una separación prácticamente completa. La baja basicidad de la escoria (0,7 a 0,8) asegura la formación de silicatos estables, no lixiviantes. Antes de su expedición, se realizan ensayos de composición química y de lixiviación para especificar cada lote de producción. La escoria se utiliza en diversas aplicaciones de construcción tras una reducción apropiada de sus dimensiones.

La aleación se moldea en moldes de hierro. Los lingotes de fundición pesan de 2 a 4 toneladas cada uno. Tras su solidificación, los lingotes se rompen en una cuantas piezas grandes con un martillo hidráulico con el fin de facilitar su expedición y refusión. Debido a su contenido de níquel, el metal es relativamente tenaz (no frágil), a diferencia de la mayoría de ferroaleaciones. No precisa proceso ulterior y es apto para su transporte en masa por camión o ferrocarril.

9.1.11.4 Proceso Plasmadust

Tras las fases de preproceso, la materia prima secundaria, dado que se utiliza para el proceso de arco sumergido, se transporta neumáticamente mediante un sistema de vacío cerrado desde la nave de preparación de materias primas a la nave del horno.

La fundición tiene lugar en un horno de cuba con un cuerpo de 12 m de altura refrigerado por agua con un diámetro interno de unos 2,5 m. El horno está equipado por ejemplo con tres generadores de plasma, que proporcionan un efecto de calentamiento por plasma instalado de 18 MW. La cuba se llena con trozos de coque, que actúa como reductor. Los generadores de plasma, colocados simétricamente alrededor de la parte inferior del horno, suministran la energía requerida para las reacciones endotérmicas. El gas e plasma – gas de proceso recirculado – se lleva al horno a través de toberas de cobre refrigeradas por agua. El material de alimentación se inyecta a través de toberas y se mezcla con el gas de plasma (aprox. 4.000 – 5.000 °C) en el canal donde se produce la reacción.

Se carga coque en la parte superior del horno a intervalos regulares. La columna de coque actúa como reductor y como filtro para el gas que es expulsado del horno. Debido a la distribución de calor uniforme en el horno y a su altura, puede conseguirse un elevado rendimiento en términos de la reducción de elementos valiosos como Ni, Cr, Mo, Fe, y un arrastre relativamente bajo de los mismos al proceso de limpieza de gas. Antes de llegar al sangrado se inyecta materia prima en la cuba. A intervalos regulares, el horno se sangra perforando un orificio en el fondo del horno, de modo similar al procedimiento en los altos hornos. El metal caliente se moldea a una temperatura de unos 1.400 °C en lechos de moldeo revestidos con material refractario, formando lingotes de fundición de 3 - 4 toneladas cada uno. Esto corresponde a un rendimiento de metal del 40 - 60%. La aleación está enriquecida con carbón (4 - 6%) y puede romperse en trozos de unos 500 - 800 kg según los requisitos de los diversos usuarios finales en las distintas acerías.

El sistema de limpieza de gas está equipado con un lavador de Venturi de 3 pasos combinado con un precipitador electrostático húmedo (PEH) que está situado tras el tercer paso del sistema de Venturi. El PEH limpia adicionalmente el gas de proceso. Tras estos pasos de filtración, el gas de escape se limpia de mercurio en un filtro de selenio. Aquí, el vapor de mercurio se fija en forma de seleniuro de mercurio. El gas de escape limpio se utiliza para calentar el horno de secado, se suministra a un sistema de calentamiento zonal o se quema en una llama. Alrededor del 50% de esta energía para el sistema de calentamiento zonal se produce mediante intercambio directo de agua de refrigeración del horno, el 50% restante se produce en una caldera de agua caliente. Alrededor del 50% del gas de proceso se recircula a los generadores de plasma a través de un compresor y se utiliza como gas de transferencia térmica. Desde hace poco también las emisiones de mercurio de la corriente de gas tras la antorcha se miden continuamente en línea.

La escoria se separa del metal por gravedad y por derivación superficial. La escoria inerte fluye a un foso, de donde se extrae regularmente y se tritura al mismo tiempo. Luego, la escoria se separa externamente de las piezas de metal. Por experiencia, la basicidad es de aprox. 1,0 (CaO, SiO₂), por lo que este tipo de producto de escoria puede venderse como material no lixivante útil para la construcción de carreteras. Se han realizado ensayos de lixiviación prolongados a gran escala en los que la escoria de la producción ha sido expuesta a agua de lluvia durante 1,5 años. Han mostrado que la escoria es un material apropiado para la construcción de carreteras debido a su muy baja lixiabilidad de metales y características similares a los de las rocas minerales naturales.

9.2 Niveles Actuales de Emisiones y Consumos

La fabricación de ferroaleaciones es en general un proceso que consume energía, ya que la fundición se produce a temperaturas elevadas. La producción de ferroaleaciones está por consiguiente relacionada con un consumo relativamente elevado de materias primas como mineral, concentrados y fundentes, así como reductores y combustibles como coque, hulla y energía eléctrica. Su impacto medioambiental sobre la atmósfera, al agua y el suelo puede clasificarse como sigue:

- **Consumo de materias primas y energía**
 - Consumo de materias primas y energía
- **Emisiones a la atmósfera**
 - Emisiones de polvo y vapores
 - Otras emisiones a la atmósfera (SO₂, NO_x, CO gas CO₂, hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs), COVs, dioxinas y metales pesados.
 - Emisiones de ruido y vibraciones.
- **Residuos sólidos, desechos y subproductos**
 - Polvo, vapor y lodo
 - Escoria
- **Emisiones de aguas residuales**
 - Agua residual de los sistema de lavado húmedo
 - Agua residual de la granulación de escorias y metales
 - Purga de circuitos de agua de refrigeración
- **Recuperación de energía**
 - Recuperación de energía en términos de la utilización del gas rico en CO de los hornos cerrados.
 - Recuperación de energía del calor residual de los hornos semicerrados

9.2.1 Consumo de materias primas y energía

Los datos disponibles sobre consumo de materias primas y energía para la producción de ferroaleaciones se presentan en las tablas siguientes en términos de factores de aporte específico sobre la base de la producción de una tonelada de producto. De todos modos, el consumo de materias primas y energía depende de la calidad de los minerales empleados.

Para evitar falsas diferencias entre alternativas de proceso, es importante presentar sólo el consumo bruto de energía. Las fuentes de energía aplicadas en el proceso son energía eléctrica y energía química latente del material carbonado. Un kg de carbono tiene un contenido energético bruto potencial en su conversión a coque de CO₂ de aproximadamente 8,8 kWh, o aproximadamente 7,7 kWh/kg de coque. Si se utilizan estas cifras, el consumo bruto de energía para la producción de las ferroaleaciones en masa puede calcularse como se muestra en las tablas siguientes. La cantidad bruta emitida de CO₂ será directamente proporcional a la cantidad de coque consumida en el proceso.

El consumo de energía utilizado para la sinterización de cromita depende del tipo de horno de sinterización y de las características de los distintos concentrados de cromita. El consumo de menudo de coque será normalmente del orden de 60 - 90 kg/t de sinterizado. Con un consumo de sinterizado entre 2 y 2,5 toneladas por tonelada de ferrocromo, esto equivale a 120 - 225 kg de menudo por tonelada de ferrocromo. El consumo de energía externa de un horno de sinterización de correa de acero es del orden de 200 - 400 kWh/t pelets. La energía procede del menudo de coque y del CO gas de la fundición. El consumo de menudo de coque es de 20 - 40 kg/t de pelets, y el porcentaje del CO como energía externa es de un 20 - 40%. La energía externa para el secado de coque en un horno de cuba es de unos 200 kWh/tonelada de coque, lo que equivale a 100 kWh/t de FeCr.

El consumo de pasta de electrodos de Söderberg está entre 7 y 20 kg/t de FeCr, el consumo más bajo se consigue utilizando una carga precalentada o pre-reducida y aglomerada.

El agua se utiliza en la producción de ferrocromo como agua de proceso y como agua de

Tabla 9.3: Consumo bruto de materias primas y energía para la producción de ferrocromo

Materia prima	HC FeCr				MC FeCr	LC FeCr
Cromita kg/t	2.400 – 3.000 (N 1)	2.300 – 2.400 (N 2)	n.d.	n.d.	n.d.	1.600
Reductor kg/t	550 – 700 (N 1)	500 – 550 (N 2)	600 (N 3)	n.d.	n.d.	675 (FeSiCr)
Fundentes kg/t	100 – 400 (N 1)	200 – 300 (N 2)	n.d.	n.d.	n.d.	1.100
Otros kg/t	Electrodo 8 – 25 Refusiones 0 -300	Electrodo 7 - 10	n.d.	n.d.	n.d.	Arena < 100 kg Si < 40 kg Electrodo 10 kg Acido bórico 3k
Energía eléctrica kWh/t	3.800 – 4.500 (N 1)	3.100 – 3.500 (N 2)	2.600-3.100 (N 3)	4.500 (N 4)	n.d.	3.400 (N 5)
Energía potencial utilizando coque kWh/t	4.235 – 5.390 (N 1)	3.850 – 4.235 (N 2)	4620 (N 3)	n.d.	n.d.	n.r.
Aporte total de energía kWh/t	8.035 – 9.890 (N 1)	6.950 – 7.735 (N 2)	7.220 – 7.720 (N 3)	n.d.	n.d.	3.400

Notas:

(N 1) Datos de consumo de un horno de arco sumergido abierto convencional, mineral en trozos y fino sin procesos de aglomeración, precalentamiento o pre-reducción.

(N 2) Datos de consumo utilizando pelets precalentados como materia prima sin refusiones.

(N 3) Consumo utilizando pelets pre-reducidos como materia prima. En este caso, el consumo de energía depende del grado de metalización.

(N 4) Horno a corriente continua sin proceso de pre-reducción

(N 5) El consumo de energía presentado hace referencia a la conversión de FeSiCr en LCFeCr. Si se incluye la producción del producto intermedio – FeSiCr –, la energía eléctrica es 8.050 – 9.500, la energía potencial usando coque 5.750 – 6.400 y el aporte total de energía 13.800 – 15.900 kWh/t LCFeCr.

Los consumos de electricidad y de reductores arriba indicados son para todo el proceso de producción. El consumo de energía eléctrica es alrededor del 95% del consumo total. La parte principal del restante 5% es energía eléctrica necesaria para el tratamiento del gas de escape.

n.d. = datos no disponibles n.r. = no relevante

refrigeración. El agua de proceso se utiliza para los lavadores y para la granulación de escoria. Si el tratamiento del agua de proceso se realiza en un circuito cerrado, normalmente se utilizan 5 - 15 m³ de agua por tonelada de ferrocromo. Para refrigeración también se utilizan 5 - 15 m³ de agua por tonelada de ferrocromo.

Los residuos, polvo y cascarilla de acería se recuperan utilizando procesos adoptados de la producción de ferrocromo alto en carbono. En la tabla siguiente se muestra el consumo de energía de la reducción metalúrgica para el contenido típico de metales recuperables. Se utilizan dos tipos de horno, hornos de arco sumergido convencionales y hornos de cuba de plasma de corriente continua.

Tabla 9.4: Datos de consumo para la recuperación de ferroaleaciones de residuos de acería, como factores de aporte específico sobre la base de una tonelada de metal recuperado

	Horno de arco eléctrico sumergido convencional	Proceso Plasmadust
Residuos kg/t	1.650 – 2.500	1.650 – 2.500
Reductor kg/t	400 – 500	400 – 500
Electricidad kWh/t	3.000 – 3.400	2.800 – 3.800
Contenido metálico % (entrada)		
Ni	3 – 151	3 – 15
Cr	15 – 25	15 – 25
Mo	1 – 5	1 – 5
C	4 – 6	4 – 6
Si	0,5 – 8	0,1 – 1
Hierro	Resto	Resto
Agua m³/t	1.0 – 1.5	2.8 – 3.2
Recuperación de aleación (salida)	> 80%	90 – 95%
Cr	> 90%	90 – 98%
Ni	> 90%	90 – 98%
Mo	> 90%	90 – 98%
Fe		

El consumo de energía y de materias primas para la producción de ferrosilicio y silicio metal se presenta en términos de factores de aporte específicos en la siguiente tabla a modo de ejemplo, ya que debido a motivos específicos de la planta y de los productos también son comunes otras combinaciones de materias primas. La cantidad de energía eléctrica que se indica en la tabla es para un horno de arco eléctrico sumergido abierto o semicerrado de uso común, sin recuperación de energía.

Tabla 9.5: Consumo de materias primas y de energía como factores de aporte específico en la producción de ferrosilicio, silicio y CaSi

	Ferrosilicio (75% Si)	Silicio metal	CaSi
Cuarcita kg/t	1.800	2.600	1.500
Reductor kg/t	850	1.150 - 1.500	925
Electrodos kg/t	50	100 (N 2)	120
Pelets de mineral de hierro kg/t	350	n.r.	n.r.
Caliza kg/t	n.r.	n.r.	900
Virutas de madera kg/t	0 - 400	1.000 - 2.000	n.r.
Energía eléctrica kWh/t	8.500	10.800 – 12.000 (N 1)	9.500
Energía potencial suponiendo que se utilice coque o hulla kWh/t	6.545 (coque/hulla)	10.120 – 13.200 (hulla)	7.122 (coque)
Aporte total de energía kWh/t	15.045	20.920 - 25.200	16.622

Notas: n.d. = datos no disponibles

n.r. = no relevante

(N 1) El consumo energético ideal para la producción de silicio metal es de 10.100 kWh/t (calor de reacción = 8 kWh/t, pérdida de calor en el metal = 0,9 kWh/t y pérdida de calor en el calor residual = 1,2 kWh/t).

(N 2) Algunos productores de silicio utilizan un electrodo combinado de Søderberg/grafito. La finalidad es emplearla tecnología de Søderberg, pero reducir las impurezas de hierro causadas por la carcasa el electrodo.

Recientes desarrollos han dado como fruto un nuevo tipo de electrodo que utiliza una combinación de la tecnología de Søderberg y un núcleo de grafito. La finalidad es emplearla tecnología de Søderberg, pero reducir las impurezas de hierro causadas por la carcasa el electrodo.

En la tabla siguiente se muestran los factores de aporte específico de los distintos tipos de ferromanganeso, así como para silicomanganeso y para el proceso de sinterización de minerales y concentrados de manganeso.

Tabla 9.6: Datos de consumo para la producción de sinterizado de mineral de manganeso, ferromanganeso y silicomanganeso como factores de aporte específico

Fuente	Sinteri- zación	FeMn AC		FeMn MC. BC (silicotermia)	SiMn (Si Mn estándar y BC)	Notas
		AH	HAE			
Mineral kg/t	1.000 - 1.300	2.000	1.900 – 2.100	1.600 – 2.000	500 – 1.700	(N 1)
Coque kg/t	100	1.100 – 1.450	410 – 450	200 – 300	400 – 600	
Hulla kg/t	100	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.	
Gas m³/t	150 – 200		n.r.		n r.	
Electrodo kg/t	n.r.	n.r.	8 - 20	6 - 8	20 – 30	
Agua m³/t	12 – 18	agua de refrigeración	1,5–40 (N3) agua de refrigeración	agua de refrigeración	1,5 – 40 (N 3) agua de refrigeración	(N 2)
Otros kg/t	n.r.	n.r.	n.r.	Fundentes 800 – 1.000 SiMn 700 - 1.000	Escoria de FeMn 400 – 2.500	
Electricidad kWh/t	n.r.	n.r.	2.200 – 3.000	1.600 – 2.000	3.800 – 6.000	
Energía potencial usando coque kWh/t		8.470 - 11.165	3.157 - 3.465	1.540 - 2.310	3.080 – 4.620	
Aporte total de energía kWh/t		8.470 - 11.165	5.357 - 6.465	3.140 – 4.310	6.880 - 10.620	

Notas:

(N 1) El consumo de materias primas contiene normalmente materias recicladas como polvos y lodos del sistema de eliminación.

(N 2) El consumo de agua depende del equipo de proceso de agua y varía de 20 a 40 m³/t en circuitos abiertos, y de 1.5 a 5 m³/t en circuitos cerrados.

(N 3) Consumo de agua asociado con una eliminación de polvo húmeda.

AH = Alto horno HAE = Horno de Arco Eléctrico n.d. =datos no disponibles n.r. = no relevante

La tabla siguiente presenta la información disponible sobre el consumo de materias primas y energía para la producción de distintas ferroaleaciones especiales.

Tabla 9.7: Datos de consumo para la producción de ferroaleaciones especiales como factores de aporte específico

	Aleaciones de FeNi	FeV (N 3)	FeMo	FeTi	FeB
Oxidos metálicos kg/t	n.d.	1.100 - 2.000 (N 1)	n.d. (N 3)	n.d.	n.d.
Energía eléctrica kWh/t	1.500	2.200 - 2.800	160 – 405	770	6.000 – 11.000
Gas m ³ /t	120	n.r.	148 – 155 MJ/t	55	75
Agua m ³ /t	6.9	(N 2)	n.r.	n.m.	0.3
Cal viva kg/t	n.d.	n.r.	20 – 180	n.r.	n.r.
Espato flúor kg/t	n.r.	n.r.	0 – 30	n.r.	n.r.
Aluminio kg/t		800 - 1.000	36 – 70	n.r.	n.r.
Hierro metálico kg/t	n.d.	100 - 150	23 – 210	(N 4)	n.d.
Cascarilla de laminación kg/t	n.r.	n.r.	250 – 550	n.r.	n.d.
Otros kg/t	n.d.	n.d.	620 – 700 (FeSi)		n.d.

Notas:

(N 1) Los datos presentados incluye la cantidad de V₂O₃ y V₂O₅

(N 2) El consumo de agua es muy específico del centro y por consiguiente no es representativo.

(N 3) Los datos de consumo para la producción de FeMo se basan en una tonelada de molibdeno.

(N 4) La cantidad de hierro metálico depende de la aleación producida. Por ejemplo, el FeTi 70% contiene 700 kg de Ti y 300 kg de hierro por tonelada de aleación, mientras que el FeTi 40% contiene 400 kg de Ti y 600 kg de hierro por tonelada de aleación.

n.d. = datos no disponibles n.r. = no relevante en este proceso de producción n.m. = no medido

El proceso de tostación de concentrados es un proceso autotérmico a partir del momento en que se inicia la reacción de oxidación. Sólo será necesaria energía externa en forma de electricidad para la operación mecánica de los hornos de solera múltiple. Se utiliza gas natural para secar los concentrados y para combustionar el aceite de flotación que pueda haber y elevar la temperatura hasta el punto en que se inician las reacciones exotérmicas.

9.2.2 Emisiones

9.2.2.1 Emisiones a la atmósfera

9.2.2.1.1 Emisiones de polvo y vapores

Debido a la materias primas que se requieren y las operaciones utilizadas, como trituración, secado, sinterización, fundición, sangrado y manipulación de productos, las fuentes más importantes de impacto medioambiental son las emisiones de polvo y vapores. La figura siguiente muestra los posibles puntos de emisiones de polvo y vapores de una planta de producción de ferroaleaciones.

La descarga y almacenaje de materias primas puede generar polvo cuando el material cae de un transportador a otro. También puede producirse polvo si el transportador funciona demasiado rápido (es decir, a más de 3,5 m/s). Si se utiliza un cargador frontal, la formación de polvo se observa durante la distancia de transporte.

El polvo producido por el proceso de fundición se recoge mediante campanas o, en caso de un horno cerrado, por la estructura del horno, y se transfiere a una planta de eliminación donde se elimina el polvo (ej. mediante un filtro de tejido o un lavador húmedo). Para hornos cerrados se utilizan lavadores.

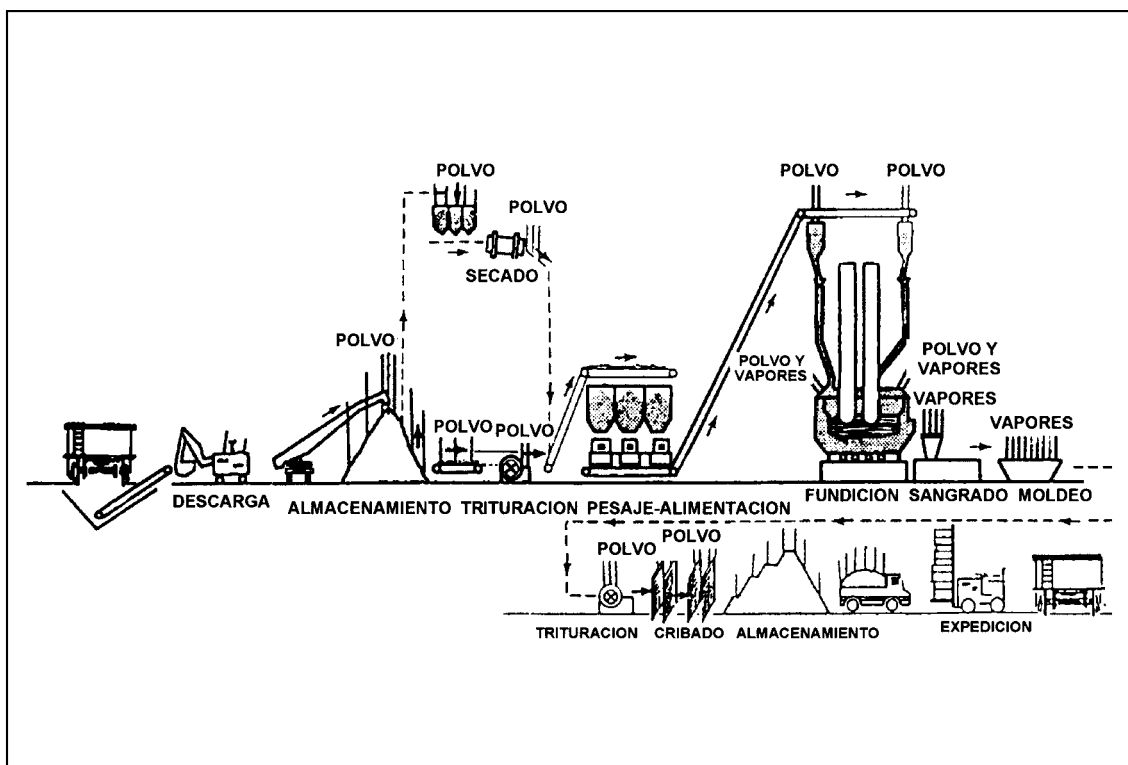


Figura 9.12: Esquema de la producción de ferroaleaciones mostrando los posibles puntos de emisiones a la atmósfera [tm 35, ECE 1995].

El gas de escape del sangrado consiste en polvo y vapores de la inyección de oxígeno con lanza, vapores de trozos de metal vaporizados si se utiliza una pistola de sangrado, y vapores de todas las superficies expuestas de metales y escoria. Estos vapores derivados del sangrado son principalmente óxidos de los metales involucrados en el proceso de fundición.

Las tablas 9.8 y siguientes presentan los datos de emisiones de polvo disponibles para la producción de diversas ferroaleaciones.

9.2.2.1.2 Otras emisiones a la atmósfera

Los contaminantes más importantes de la producción de ferroaleaciones además del polvo son SO_2 , NO_x , CO gas CO_2 , HF , hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs), compuestos orgánicos volátiles (COVs) y metales pesados (trazas de metales). Es posible la formación de dioxinas en la zona de combustión y en la zona de enfriamiento del sistema de tratamiento del gases de escape (síntesis de novo). Las emisiones pueden salir del proceso como emisiones controladas en chimenea o como emisiones fugitivas, según la edad de la planta y la tecnología utilizada. Las emisiones en chimenea se controlan normalmente de forma continua o periódica y son reportadas a las autoridades competentes por personal del centro o por asesores externos.

En el proceso carbotérmico, sólo el contenido de carbono fijo se utiliza como reductor, es decir, el contenido que queda una vez deducidas las materias volátiles, las cenizas y la humedad. Las materias volátiles consisten principalmente en hidrocarburos, no intervienen en la reacción, pero salen del horno junto con el CO cuando el horno es cerrado, o se quema cerca de la superficie en un horno semicerrado o abierto. En ambos casos se utiliza el contenido energético de las materias volátiles.

Tabla: 9.8 Emisiones de polvo para la producción de ferrocromo, basadas en una tonelada de aleación producida

Fuente	HC FeCr		MC Fe Cr		LC FeCr	
	kg/t	mg/Nm ³	kg/t	mg/Nm ³	kg/t	mg/Nm ³
Manipulación de materias primas	0,01 0,02	f (N 2)	n.d.	f (N 2)		f (N 2)
Secado	0,002 (Coque)	1 - 50	n.d.	n.d.	0,082 (Ore)	5
Trituración	0,002		n.d.	n.d.	0,003	3
Peletización/sinterización	0,01 - 0,02 /t pelets	1 - 15	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.
Sinterización	0,2 - 0,5	1 - 30 (N 4)	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.
Estación de dosificación	0,01 - 0,02 (N 4)	1 - 30	n.d.	n.d.	0,024	5
Precalentamiento	0,001 - 0,005	1 - 15 (N 4)	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.
Horno de fundición	0,02 - 0,1 (N 1)	1 - 100 (N 4,5,6)	n.d.	n.d.	0,101	8
Sangrado	(N 3)	5 - 12 (N 4)	n.d.	n.d.	(N 7)	(N 7)
Moldeo	(N 3)	5 - 12 (N 3)	n.d.	n.d.	0,2 - 0,4 (N 4)	3 - 15 (N 4)
Manipulación de escorias	n.m.	n.m.	n.d.	n.d.	0,04	10 -15
Manipulación de productos (trituración, cribado, almacenaje, etc.)	0,02 - 0,05	r	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

Notas:

- (N 1) El contenido de Cr(VI) del polvo está entre 5 y 100 ppm en hornos cerrados y entre 1.000 – 7.000 en hornos abiertos.
- (N 2) La cantidad de pérdida de material causada por la manipulación y almacenamiento de materias primas se estima que es inferior al 2%.
- (N 3) El muestreo del aire de ventilación que sale de la nave del horno, incluidas las zonas de sangrado y moldeo, a lo largo de periodos de tiempo prolongados, puede dar una indicación de los valores medios. Estos muestran concentraciones medias de polvo entre 5 y 12 mg/Nm³ y emisiones totales de polvo que ascienden a 0,2 – 0,6 kg/tonelada de aleación producida.
- (N4) Las actuales emisiones de polvo dependen del tipo de horno y de la técnica de eliminación del gas de escape. Por ejemplo, los filtros de bolsa consiguen en muchos casos niveles inferiores a 5 mg/Nm³. Las emisiones de polvo de un horno de sinterización utilizando un lavador húmedo en cascada se indica que son inferiores a 4 mg/Nm³.
- (N 5) Esto ilustra la variación entre un rendimiento bueno y otro malo.
- (N 6) El gas del horno cerrado se utiliza como combustible tras el lavado húmedo. El gas se quema en antorcha sólo si no se dispone temporalmente de alguna utilización.
- (N 7) Incluido en la fuente “Horno de fundición”.
- n.d. = datos no disponibles n.r. = no relevante n.m. = no medido f = emisiones fugitivas de polvo
r = el polvo se recicla al proceso

Tabla 9.9: Emisiones de polvo para la producción de ferrosilicio y silicio metal basadas en una tonelada de aleación producida

Fuente	FeSi		Si metal y silicocalcio	
	kg/t	mg/Nm ³	kg/t	mg/Nm ³
Manipulación de materias primas	f (N 2)	f (N 2)	f (N 2)	f (N 2)
Secado de virutas de madera	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.
Trituración	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.
Estación de pesaje y dosificación	f	f	f	f
Fundición	0.1 - 2 (N 1)	1 - 20 (N 1)	0.1 - 1.5	1 - 20 (N 1)
Sangrado	(N 3, 4)	(N 3) 5-12 (N 4)	(N 3, 4)	(N 3) 5-12 (N 4)
Moldeo	(N 4) (N 4)	5 - 12	(N 4)	5 -12 f (N 4)
Refinado	(N 3)	(N 3)	(N 3)	(N 3)
Trituración del producto	0.3 - 0.5	r	0.3 - 0.5	r.

Notas:

(N 1) Mediante filtros de bolsa, algunas plantas consiguen emisiones de polvo por debajo de 5 mg/Nm³, correspondientes a un grado de limpieza por encima del 99,5%. El vapor de sílice se recoge en el filtro como subproducto (Microsílice).

(N 2) La cantidad de pérdida de material causada por la manipulación y almacenamiento de materias primas se estima que es inferior al 0,2%.

(N 3) Si los vapores y el polvo de la zona de sangrado se recogen y limpian con filtros de bolsa, las emisiones de polvo tendrán el mismo rango que la concentración de emisiones de polvo del horno de fundición.

(N 4) El muestreo del aire de ventilación que sale de la nave del horno, incluidas las zonas de sangrado y moldeo, a lo largo de periodos de tiempo prolongados, puede dar una indicación de los valores medios. Estos muestran concentraciones medias de polvo entre 5 y 12 mg/Nm³ y emisiones totales de polvo que ascienden a 0,2 - 0,6 kg/tonelada de aleación producida.

n.d. = datos no disponibles n.r. = no relevante n.m. = no medido f = emisiones fugitivas de polvo

r = el polvo se recicla al proceso

Tabla 9.10: Emisiones de polvo en la producción de ferromanganeso y silicomanganeso, basadas en una tonelada de aleación producida

Fuente	HC FeMn				MC y LC FeMn		Silicomanganeso	
	AH		HAE		kg/t	mg/Nm ³	kg/t	mg/Nm ³
	kg/t	mg/Nm ³	kg/t	mg/Nm ³				
Manipulación de materias primas	f	f	f	f	f	f	f	f
Estación de pesaje y dosificación	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Fundición	n.d.	1 - 10	0.1 - 0.4	5 - 60 (N 3)	n.d.	< 25	0,1 - 0,4	5-60 (N 1) (N 3) 1 - 30 (N 2)
Sangrado	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Moldeo	n.d.	n.d.	0,05 - 0,1	n.d.	0,05 - 0,1	n.d.	n.d.	n.d.
Refinado	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Trituración del producto	0,1 - 0,3	r	0,1 - 0,3	r	0,1 - 0,3	r	n.d.	r
Caldera de calor residual	n.d.	1 - 10	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.
Producción de electricidad	n.d.	1 - 10	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.

Notas:

(N 1) Emisiones de polvo de un horno cerrado y hermético con un lavador de Venturi.

(N 2) Emisiones de polvo de un horno abierto.

(N 3) Si la eliminación del polvo de los gases de escape de un horno cerrado y hermético tiene lugar en un lavador húmedo en cascada, se consiguen emisiones de polvo por debajo de 10 - 20 mg/Nm³. Algunas plantas que utilizan hornos semicerrados con filtros de bolsa para la eliminación de polvo consiguen emisiones de polvo por debajo de 5 mg/Nm³

AH = Alto horno HAE = Horno de Arco Eléctrico n.d. = datos no disponibles n.r. = no relevante

f = emisiones fugitivas de polvo r = el polvo se recicla de nuevo al proceso.

Tabla 9.11: Emisiones de polvo a la atmósfera (tras eliminación) para la producción de ferroaleaciones

Fuente	Fe Ni mg/Nm ³	Fe V mg/Nm ³	Fe Mo mg/Nm ³	Fe Ti mg/Nm ³	Fe B mg/Nm ³	Tostación de molibdenita mg/Nm ³
Manipulación de materias primas	1 - 15	< 5	0,5 - 2	1 - 15	1 - 15	1 - 15
Secado de materias primas	1 - 15	n.r.	4 - 17	1 - 15	1 - 10	n.r.
Trituración		n.r.	1 - 5			n.r.
Pelización		n.r.	n.r.			n.r.
Sinterización/		n.r.	n.d.			1 - 15
Tostación	< 1 (N 2)					
Dosificación		n.r.	1			n.m.
Prealentamiento		n.r.	n.r.			n.r.
Fundición	1 - 15	< 5	1 - 30	1 - 15	1 - 10	n.r.
Vertido/Sangrado	n.d.		5 - 15 (N 1)	n.d.	n.d.	n.r.
Moldeo				n.d.	n.d.	n.r.
Manipulación de escorias	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.r.
Trituración de producto	1 - 15	< 5	0,5 - 5	n.d.	n.d.	n.m.

Notas:

(N 1) Las emisiones se estiman desde los ventiladores de extracción del techo.

(N 2) Deben recibirse datos para la producción secundaria de FeNi en la que se utiliza un moderno filtro de bolsa con membrana. La cifra presentada indica la cantidad de óxido de Ni como parte del polvo emitido del horno de secado rotatorio.

n.d. = datos no disponibles n.r. = no relevante n.m. = no medido f = emisiones fugitivas de polvo r = el polvo se recicla al proceso.

El contenido de azufre del coque metalúrgico varía entre 0,4 y 1,0%. Un 60 – 85% del azufre permanece en la escoria, y alrededor del 5% sale del horno en forma de SO_2 . La producción de aleaciones de silicio requiere distintos agentes reductores como hulla, coque, coque de petróleo o carbón. Este material contiene distintas cantidades de azufre, las variaciones están entre el 0,5 y el 3%. En la producción de aleaciones de silicio, que casi está libre de escoria, casi todo el azufre sale del horno en forma de SO_2 o como azufre unido al microsilíce. Utilizando un agente reductor o una mezcla de distintas fuentes de carbono que tenga en total un contenido máximo de azufre de alrededor del 2 - 3%, puede producirse emisiones más elevadas de SO_2 .

El gas de escape generado por la tostación de concentrados de molibdenita contiene grandes cantidades de SO_2 que normalmente se limpia en una planta de desulfurización que produce ácido sulfúrico. En el capítulo 2 de este documento se facilita información detallada sobre plantas de desulfurización. El gas de salida de la planta de desulfurización de un horno de tostación de molibdenita contiene SO_2 , dado que la conversión de SO_2 en SO_3 difícilmente será del 100%. El gas de salida contiene asimismo una cierta cantidad de neblina de ácido sulfúrico, así como algo de SO_3 .

Los metales pesados son introducidos en el proceso como trazas en la materia prima. Los metales con puntos de ebullición por debajo de la temperatura de proceso salen como gases en forma de vapor metálico, que en parte condensa y se oxida para formar parte del polvo del horno de fundición. Incluso tras el sangrado, y especialmente durante el refinado, la temperatura del metal y la escoria fundidos es lo suficientemente elevada para permitir la vaporización de los componentes tanto del metal como de la escoria. Los vapores derivados de esta evaporación evolucionan con el tiempo, desde el inicio del sangrado hasta que finaliza el moldeo. Incluso tras vaciar la cuchara, pueden desprenderse algunos vapores del casco metal. Durante el sangrado, la mayoría de los vapores se recogen y se limpian, a través de la recogida de vapores de sangrado.

Según el tipo de mineral que se utilice, puede emitirse mercurio a la atmósfera. Se ha indicado que una planta que produce SiMn tiene altas emisiones de mercurio debido a un elevado contenido de mercurio en la materia prima. Otros productores de Fe/Mn y/o SiMn puede utilizar la misma materia prima con un mayor contenido de mercurio. Por consiguiente, es aconsejable el control de la entrada de mercurio en el horno y el control de la subsiguiente salida de mercurio de los procesos, si se utiliza este tipo de materia prima. En este caso, la materia prima requiere un pretratamiento para eliminar el mercurio, de lo contrario el mercurio deberá eliminarse del gas de escape del horno utilizando un paso de eliminación de mercurio.

En la producción de FeMo, puede usarse espato flúor para mejorar la separación de escoria y metal. El espato flúor es un mineral de fluoruro cálcico que se utiliza como fundente y reduce el punto de fusión y la viscosidad de la escoria, lo que produce una mejor fluidez de la escoria. Además, cuando se mezcla con cal, reduce el contenido de fósforo y azufre del metal. Puntos de fusión más bajos favorecen la separación de metal y escoria, dado que la escoria permanece más tiempo líquida durante el enfriamiento. Este efecto, junto con la reducción de la viscosidad, permite que las pequeñas gotas dispersadas se hundan y coagulen en la fase metálica en el fondo. No obstante, el uso de espato flúor como fundente produce emisiones de fluoruros en un rango de 150 - 260 mg/Nm³. Debido a la naturaleza biotóxica de los fluoruros, el uso de espato flúor debe minimizarse todo lo posible.

La tabla 9.12 y siguiente presenta algunas cifras de emisiones a la atmósfera medidas recientemente para la producción de ferroaleaciones en masa.

Tabla 9.12: Emisiones a la atmósfera (tras eliminación) en la producción de ferroaleaciones en masa

	FeCr				FeSi		Si metal		FeMn				Silicomanganeso			
	FeCr AC		FeCr MC y BC		kg/t	mg/Nm ³	kg/t	mg/Nm ³	FeMn AC		FeMn MC y BC		kg/t	mg/Nm ³		
	kg/t	mg/Nm ³	kg/t	mg/Nm ³					HAE							
SO ₂	0,2 - 3,0	n.d.	n.r.	n.r.	20 (N 7)	230	12 - 18	100 - 160	n.d.	0,002 - 0,1	n.d.	n.d.	n.a.	n.d.	0,002 - 0,1	n.d.
CO	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	trazas	trazas	n.m.	n.m.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
CO ₂	1200 - 2000 (N 1)	n.d.	110 (N 3)	n.d.	4240- (N 4)	55 g/Nm ³	6500 (N 4)	55 g/Nm ³	n.d.	1200 - 1500	n.d.	n.d.	1560 - 2340 (N 5)	n.d.	1.100 - 1800	n.d.
NOx	0.5 - 1.5	n.d.	n.m.	n.m.	15	170	10 - 13	80 - 110.	n.d.	n.a.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.a.	n.d.
HF	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
PCDD/F	0.2 g/a (N 2)	n.d.	n.m.	n.m.	5µg/t (N 8)	n.d.	3µg/t (N 8)	n.d.	n.a.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.a.	
Metales pesados	Cr (en el polvo) 1 - 15% CrVI 0.1 - 0.3% (N 6)	n.d.	Cr < 0.01 Cr ⁶⁺ < 0,002	n.d.	n.d.	0.78 µgHg/Nm ³ (N 8)	n.d.	0.131 µgHg/Nm ³ (N 8)	Hg (n.d.)	Hg (n.d.)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	Hg (0 - 0,002)	n.d.
HAP	n.m.	n.m.	n.d.	n.d.	0.0015 (N 8)	0.02	0,003 (N 8)	0.02	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
COV	n.m.	n.m.	n.d.	n.d.	0.045 (N 8)	0.9	0.13 (N 8)	0.9	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Cianuros	0.02 - 0.05	n.d.	n.d.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

Notas

- (N 1) Las emisiones de CO₂ incluyen las emisiones totales de los procesos de pretratamiento, fundición y post-horno. El uso externo del CO gas del horno de fundición reduce las emisiones locales de la planta de FeCr sólo.
- (N 2) La cantidad anual de emisiones de dioxinas es sólo debida a los hornos de sinterización. Se han medido las dioxinas de un horno de sinterización en 1,5-4 g/a. No obstante, estos datos son limitados y deben ser objeto de mayor investigación.
- (N 3) Las emisiones corresponden a 80 kg/t por la combustión de gas del horno de secado, calentamiento de la cuchara, etc., y a 30 kg/t por las pastas de electrodo que se consumen.
- (N 4) Estos datos de CO₂ incluyen la cantidad de CO₂ fósil, así como la de CO₂ biológico.
- (N 5) Estos datos de CO₂ son debidos a la producción silicotérmica de FeMn BC. Las emisiones de CO₂ de la producción de FeMn MC a partir de FeMn AC son de 100 - 500 kg/tonelada de aleación.
- (N 6) La cantidad de Cr-VI en el polvo se emite desde un horno semicerrado; cianuros = 0,2 - 0,05 para un horno cerrado.
- (N 7) El valor superior corresponde a una producción de FeSi de alta pureza, en la que se utiliza una gran cantidad de coque de petróleo.
- (N 8) Resultados de un estudio completo de 24 h de las emisiones a la atmósfera de la producción de FeSi 75 y Si metal de alta pureza. En este caso cabe resaltar que los datos se basan en periodos de medición relativamente cortos en dos plantas específicas y que por tanto no deben tomarse como generales para el sector. Esta previsto efectuar más mediciones.
- n.d. = datos no disponibles n.r. = no relevante n.m. = no medido

Las principales emisiones a la atmósfera de la producción primaria de ferroníquel se listan en la tabla siguiente.

Tabla 9.13: Emisiones a la atmósfera de la producción de ferroníquel [tm 109, UNEP 1993]

Operación			Emisiones a la atmósfera							
	Polvo/Vapores		Gases							
	Total	Ni	Otros	SO ₂	CO ₂	CO	NOX	H ₂ S	Ni(CO) ₄	Otros
Trituración de mineral	NA	NB	-	-	-	-	-	-	-	-
Secado	NA	NA	-	NB	NM	NB		-	-	-
Tostación	NA	NA	-	NA	NM	NB	NB	-	-	-
Calcinación reductiva	NA	NB	-	NB	NM	NB	NB	-	-	-
Fundición	NA	NB	-	-	NM	NM	NB	-	-	-
Conversión	NA	ML	SiO ₂	-	NM	NB	NB	-	-	-
Vertido	NA	NB	-	-	-	-	-	-	-	-

MB Nivel muy bajo
NM Nivel medio

NB Nivel bajo
NA Nivel alto

- Ausente

A continuación se presentan las cifras de concentraciones de emisiones para la producción de ferroaleaciones recuperadas de residuos de acería en un horno de arco eléctrico sumergido.

Tabla 9.14: Cifras de concentraciones de emisión de la producción de ferroaleaciones secundarias

Contaminantes	Concentraciones (gas y partículas) mg/Nm ³
Polvo	2 - 5
SO ₂	< 100
CN	0,002 - 0,006
HC	< 50
F	0,1 - 1,5
Cd	< 0,001
Cd +Hg + Ti	0,1
As	< 0,003
Se	< 0,002
Te	< 0,002
Zn	0,02 - 0,05
Pb	< 0,005
CO ₂	1,2 – 1,5 t/t de aleación

9.2.2.2 Emisiones de ruido y vibraciones

La maquinaria pesada las machacadoras y los grandes ventiladores utilizados en la producción de ferroaleaciones pueden dar lugar a emisiones de ruido y vibraciones. Asimismo, la liberación mecánica del casco de las cucharas puede ser una fuente de ruido.

9.2.2.3 Emisiones al agua

Para la producción de ferroaleaciones, las emisiones al agua dependen en gran medida de del proceso, por ejemplo del sistema de eliminación y del tipo de tratamiento de aguas residuales utilizado. Existe gran variedad de sistemas de recogida y tratamiento de aguas residuales en la

industria de producción de ferroaleaciones. Algunas plantas utilizan una planta central de tratamiento de aguas residuales en la que se limpian juntas las aguas de los distintos procesos de producción así como las aguas de circulación superficial. Otras instalaciones utilizan un sistema de tratamiento separado para el agua de lluvia y procesos de tratamiento especiales para las distintas corrientes de agua residuales de proceso. Los principales contaminantes del agua son sólidos en suspensión y compuestos metálicos. El agua residual se trata con el fin de eliminar los metales disueltos y los sólidos, y se recicla o reutiliza todo lo posible en el proceso. Los posibles caudales de agua residual son:

- Agua de circulación superficial y desagües
- Agua residual de los lavadores húmedos
- Agua residual de la granulación de escorias y metales
- Agua de refrigeración

El agua contaminada se lleva normalmente a un espesador o estanque de sedimentación para sedimentar los sólidos en suspensión. Muchas veces se utilizan pasos de precipitación para eliminar los compuestos metálicos del agua. En casos especiales, por ejemplo para limpiar el agua de lavado de un horno de tostación de molibdenita, se utilizan intercambiadores iónicos con el fin de eliminar compuestos metálicos como selenio y renio del agua de lavado.

Las partículas consisten principalmente en partículas muy finas, por lo que puede ser necesario agregar floculante para facilitar la sedimentación en los espesadores. Tras el tratamiento en un espesador o estanque de sedimentación, los sólidos en suspensión están normalmente por debajo de 20 mg/l, lo que permite la reutilización del agua en lavadores, como agua de refrigeración o como agua de proceso para otros fines.

En la producción de FeCr en un horno cerrado, las emisiones típicas al agua, basadas en la producción de una tonelada de FeCr, serán del orden de 5 – 10 g de sólidos en suspensión, con una cantidad total de Cr de 10 - 20 mg y una cantidad de HAPs de 0,3 - 1 g. El tratamiento del agua de proceso incluye en este caso un espesador de láminas, filtros de vacío y un filtro de arena y carbón. Si se utiliza un espesador, granulación de escoria y estanques de sedimentación, las emisiones consiguientes de sólidos en suspensión serán de 75 - 150 g, con una cantidad total de Cr de unos 5 g, zinc 3 - 7 g y cianuro del orden de 1 - 3 g/tonelada de FeCr. Para la producción de FeCr BC se ha reportado que la cantidad de Cr evacuado en el agua residual es inferior a 0,3 g/tonelada de producto. Las emisiones reportadas de HAPs al agua tras eliminación para la producción de FeMn son del orden de 0,05 - 0,2 g/t de FeMn.

El agua residual contaminada del sistema de lavado de una planta de recuperación de aleaciones se limpia en una planta separada de tratamiento de aguas residuales, en la que también se limpia el agua de lluvia del centro de producción. Las partículas parcialmente oxidadas contenidas en el agua se concentran en un espesador y en un paso posterior se separan del agua libre en dos prensas filtrantes. El aglomerado de filtro resultante con un 20 - 25% de humedad contiene los siguientes componentes principales:

ZnO	30 - 40%
SiO ₂	10 - 15%
CaO	5 - 15%
FeO	5 - 7%
PbO	3-5%
Hg	0,001%

La cantidad de aglomerado seco generado es de 200-400 kg/tonelada de aleación.

Este aglomerado de filtro se envía regularmente para el reciclaje de zinc y plomo a un proceso ISP (Proceso de Fundición Imperial) o Waelz.

Debido a la necesidad de controlar la concentración de sales en el agua residual, el sangrado del agua de circulación del sistema de lavadores, aproximadamente 0,5 - 2 m³/tonelada de ferroaleaciones recuperadas, se limpia en varios pasos.

- Eliminación de cianuros
- Reducción de Cr⁶⁺ a Cr³⁺
- Precipitación de hidróxidos metálicos a un pH elevado con oxidación de cianuros.
- Precipitación de fluoruros y limpieza de las partículas del agua en un filtro de arena.

El tratamiento de aguas residuales produce las emisiones al agua que se presentan a continuación:

Tabla 9.15: Emisiones al agua de la recuperación de ferroaleaciones de residuos de acería utilizando el proceso Plasmadust con un lavador húmedo como técnica de eliminación aplicada

	As	Cr	Ni	Zn	Cu	Cd	Pb	Hg	F	N	CN
g/t	0,002	0,02 - 0,06	0,03 - 0,08	0,06 - 0,16	0,03 - 0,08	0,006 - 0,03	0,006 - 0,03	0 - 0,005	9,0 - 28,0	12 - 64	0 - 0,08

En la tabla siguiente se presentan los datos reportados para una planta de tratamiento de aguas residuales de un horno de tostación de molibdenita:

Tabla 9.16: Emisiones al agua de la tostación de molibdenita

H ₂ SO ₄ kg	HF kg	Mo mg	Bi mg	Pb mg	Cu mg	Zn mg	Sn mg	COD mg	Re mg	As` mg	Se mg
32,9	0,3	25,9	0,03	0,29	0,05	1,72	0,03	0,42	7,10	0,26	0,29

Nota: Elementos basados en 1 Tn de Mo producida como óxido de molibdeno.

9.2.2.4 Subproductos, residuos de proceso y desechos

La producción de ferroaleaciones está relacionada con la generación de varios subproductos, residuos y desechos, que también se incluyen en el Catálogo Europeo de Desechos (Decisión del Consejo 94/3/CEE). Los residuos de proceso específicos más importantes son los polvos de filtro, los lodos de los lavadores húmedos, la escoria del proceso de fundición, los revestimientos de horno utilizados y el material de envase como bidones o sacos. Estos residuos se venden en parte como subproductos, se reciclan al proceso o, en el caso de desechos sin utilidad económica, se transportan a un depósito o vertedero. La cantidad de escoria y polvo de filtro o lodo generada por tonelada de ferroaleación producida y sus posibilidades de valorización se muestran en las tablas siguientes.

Tabla 9.17: Producción, reciclaje, reutilización y desecho de escoria de ferroaleaciones.

Ferroaleación		Escoria/t de aleación	Composición analítica	Reciclaje, reutilización y desecho
FeCr	FeCr AC	1,0 - 0,17 t/t	Principalmente una mezcla de espinela, MgO, Al ₂ O ₃ , forsterita, 2MgO, SiO ₂ y Cr ₂ O ₃ (3 - 15%) La escoria es muy estable químicamente.	<ul style="list-style-type: none"> La escoria triturada en trozos y granulada se utilizan como material de construcción y en carreteras. La escoria puede usarse también como granalla y para la producción de piezas moldeables refractarias.
	FeCr MC	n.d.	n.d.	
	FeCr BC	1 t/t	CaO 44 - 45% SiO ₂ 23-33% MgO 9 - 13% Al ₂ O ₃ 5 - 9% Cr ₂ O ₃ 2.5 - 6.5% FeO 0,6 - 1.2%	<ul style="list-style-type: none"> La escoria se desecha en vertedero.
Recuperación de aleaciones de residuos de acería		0,4 - 1,2 t/t	CaO 25 - 40% SiO ₂ 35 - 50% MgO 3 - 15% Al ₂ O ₃ 12 - 18% Cr ₂ O ₃ < 3% Fe ₂ O ₃ < 2%	<ul style="list-style-type: none"> La baja basicidad de la escoria (0,7 a 0,8) asegura la formación de silicatos estables, que no son lixiviables. La escoria se utiliza en diversas aplicaciones de construcción.
Silicio metal FeSi		20 - 30 kg/t	Si o FeSi 20 - 30% SiO ₂ 5 - 20% SiC 20 - 40% CaO 25 - 40% Al ₂ O ₃ 3 - 35%	<ul style="list-style-type: none"> La producción de silicio metal y de FeSi es casi un proceso libre de escoria (pequeñas cantidades de cuarzo se transforman en escoria < 1%). La escoria va a un vertedero. Durante el refinado de silicio metal y FeSi se producen algunas cantidades pequeñas de escoria de refinado. La escoria va a un vertedero.
Calcio-silicio		0,4 - 0,6 t/t	SiO ₂ 10 - 20% SiC 15 - 25% CaO 50 - 60% Al ₂ O ₃ 5 - 10% CaC ₂ 3 - 8%	<ul style="list-style-type: none"> Toda la escoria se recicla en el horno.
FeMn	FeMn AC	Alto horno 0,4 - 0,8 t/t	n.d.	<ul style="list-style-type: none"> La escoria estándar (bajo contenido de MnO) que sale de un alto horno se usa como material de construcción. La escoria rica (alto contenido de MnO) de un alto horno se vende como materia prima para la producción de silicomanganeso.
		Horno de arco eléctrico 0,4 - 0,8 t/t	n.d.	<ul style="list-style-type: none"> La escoria estándar (bajo contenido de MnO) que sale se usa como material de construcción. La escoria rica (alto contenido de MnO) se vende como materia prima para la producción de silicomanganeso.
	FeMn MC	1.6 - 1.9 t/t	n.d.	<ul style="list-style-type: none"> La escoria se usa como materia prima en la producción de silicomanganeso.
	FeMn BC	1.6 - 1.9 t/t	n.d.	<ul style="list-style-type: none"> La escoria se usa como materia prima en la producción de silicomanganeso.
SiMn		0.9 - 2.2 t/t	n.d.	<ul style="list-style-type: none"> La escoria se usa como material de construcción.
FeNi		n.d.	n.d.	
FeV		2.6 - 3 t/t	n.d.	<ul style="list-style-type: none"> La escoria se vende como materia prima secundaria a la industria de proceso, ej. para la producción de refractarios.
FeMo		1.5 - 2 t/t (N 1)	n.d.	<ul style="list-style-type: none"> Según la composición de la escoria, se vende para proceso o va a vertedero.
FeW, FeTi, FeB		n.d.	n.d.	
FeNb		1.9 t/t	n.d.	
Notas: (N 1) Escoria/tonelada de aleación, para FeMo incluye el peso de la arena fijada a la escoria.				

Notas: (N 1) Escoria/tonelada de aleación, para FeMo incluye el peso de la arena fijada a la escoria.

Tabla 9.18: Producción, reciclaje, reutilización y desecho del polvo y el lodo del sistema de eliminación de aire

Ferroaleación		Polvo o lodo/t de aleación	Reciclaje, reutilización y desecho
FeCr	FeCr AC	20 - 80 kg/t (N 1)	<ul style="list-style-type: none"> El polvo del horno se desecha en vertedero. El polvo de la trituration y cribado se vuelve a fundir en el horno o se reutiliza en la producción de acero inoxidable. El polvo de los sistemas de transporte de materias primas, secado de coque, aglomeración y dosificación puede reciclarse en los procesos. El lodo del lavador húmedo contiene HAPs y metales pesados y debe desecharse en un vertedero de residuos peligrosos. Alrededor de 8 - 10 kg/t de polvo más grueso con elevado contenido de cromo que se recoge en un caldera de recuperación de calor tras un horno semicerrado puede recircularse al horno tras su aglomeración.
	FeCr MC	n.d.	
	FeCr BC	70 kg/t	<ul style="list-style-type: none"> El polvo se recicla al horno de fundición.
Recuperación de aleación de residuos de acería		100 - 500 kg/t	<ul style="list-style-type: none"> El polvo del horno tiene un alto contenido de ZnO (20 - 60%) y PbO (2 - 6%). Se peletiza y se recicla en la industria de Zn (horno de fundición IFS o usando el proceso Waelz como paso de concentración intermedio). El lodo del lavador húmedo contiene HAPs y metales pesados y debe desecharse en un vertedero de residuos peligrosos.
FeSi		200 - 300 kg/t	<ul style="list-style-type: none"> El vapor de sílice (microsílice) se recoge en el filtro de bolsa y se vende como subproducto. El microsilice se vende como aditivo para cemento, ya que aumenta la resistencia del cemento y produce una superficie muy lisa que evita la infiltración de agua en el cemento.
Silicio-metal		300 - 400 kg/t	
FeMn	FeMn AC	Alto horno 100 - 300 kg/t	<ul style="list-style-type: none"> La parte gruesa del polvo, que es relativamente rica en manganeso, se aglomera y recicla al horno o se utiliza como materia prima para la producción de silicomanganeso en un horno eléctrico. El polvo fino puede a veces ser de interés para otras industrias o se desecha en vertedero. El lodo del lavador húmedo contendrá HAPs y metales pesados, y debe desecharse en un vertedero de residuos peligrosos.
		HAE 30 - 50 kg/t	<ul style="list-style-type: none"> El polvo y el lodo se reciclan, son de interés para otras industrias o se desechan en vertedero. El lodo del lavador húmedo contendrá HAPs y metales pesados, y debe desecharse en un vertedero de residuos peligrosos.
	FeMn MC	HAE 30 - 50 kg/t	<ul style="list-style-type: none"> El polvo y el lodo se reciclan, son de interés para otras industrias o se desechan en vertedero.
	FeMn BC	HAE 30 - 50 kg/t	<ul style="list-style-type: none"> El polvo y el lodo se reciclan, son de interés para otras industrias o se desechan en vertedero.
SiMn		30 - 50 kg/t	<ul style="list-style-type: none"> El polvo y el lodo se reciclan, son de interés para otras industrias o se desechan en vertedero. El lodo del lavador húmedo contendrá HAPs y metales pesados, y debe desecharse en un vertedero de residuos peligrosos.
FeNi		n.d.	
FeV		n.d.	<ul style="list-style-type: none"> El polvo se recicla al proceso de fundición o se desecha parcialmente en un vertedero.
Tostación de molibdenita		n.d.	<ul style="list-style-type: none"> El gas de escape que sale del horno de tostación de polvo de hasta un 15% de la alimentación de concentrado. La mayor parte del polvo y del lodo de la limpieza del gas de escape es reciclada a la alimentación de concentrado.
FeMo		n.d.	<ul style="list-style-type: none"> El polvo se recicla al proceso de fundición o se desecha parcialmente como residuo especial.
FeW, FeTi, FeB, FeNb		n.d.	<ul style="list-style-type: none"> El polvo del horno se desecha en vertedero, excepto algo de FeNb.

Notas:

(N 1) La composición del polvo o del lodo varía, según el horno de fundición y las materias primas usadas.

(N 2) En el polvo de un horno semicerrado de ferrocromo se ha detectado un contenido de Cr VI de 0,103%.

9.2.3 Recuperación de energía

La producción de ferroaleaciones es un consumo que consume gran cantidad de energía, ya que se requieren elevadas temperaturas para la reducción de los óxidos metálicos y la fundición. Los factores que afectan el consumo de energía son entre otros la calidad de la materia prima y su pretratamiento antes de la fundición, el uso de energía de reacción y el contenido calorífico de los procesos. La energía utilizada en el proceso puede suministrarse mediante energía eléctrica o combustible fósil como hulla, coque, carbón o incluso gas natural. La energía suministrada en un alto horno o en un horno de arco eléctrico se transforma en energía química formada por el proceso de reducción, así como la energía del gas de escape (gas rico en CO) y calor.

La energía del gas de escape está constituida principalmente por calor de proceso en el caso de un horno semicerrado, o por el contenido de CO, CH₄ y H₂ cuando se usa un horno cerrado. Los gases de proceso se producen en el proceso de fundición si se utiliza carbono como agente reductor. El CO puede utilizarse como combustible secundario y transferirse mediante conductos por el interior de la planta como cualquier otro combustible gas. Puede utilizarse mediante combustión directa, por ejemplo en el horno de sinterización, o para secar o precalentar la carga del horno, así como para recuperación de energía en forma de agua caliente, vapor y/o electricidad.

En la producción de FeMn AC en un alto horno, el gas superior, rico en CO, es sometido a eliminación de polvo y se utiliza en parte para calentar las estufas calientes. El exceso de gas de quema en una central de energía adjunta para producir vapor sobrecalentado y posteriormente energía eléctrica en una turbina de contrapresión.

El diagrama de flujo energético de la figura inferior muestra el flujo de energía en un horno de arco eléctrico sumergido de 10 MW para la producción de silicio metal.

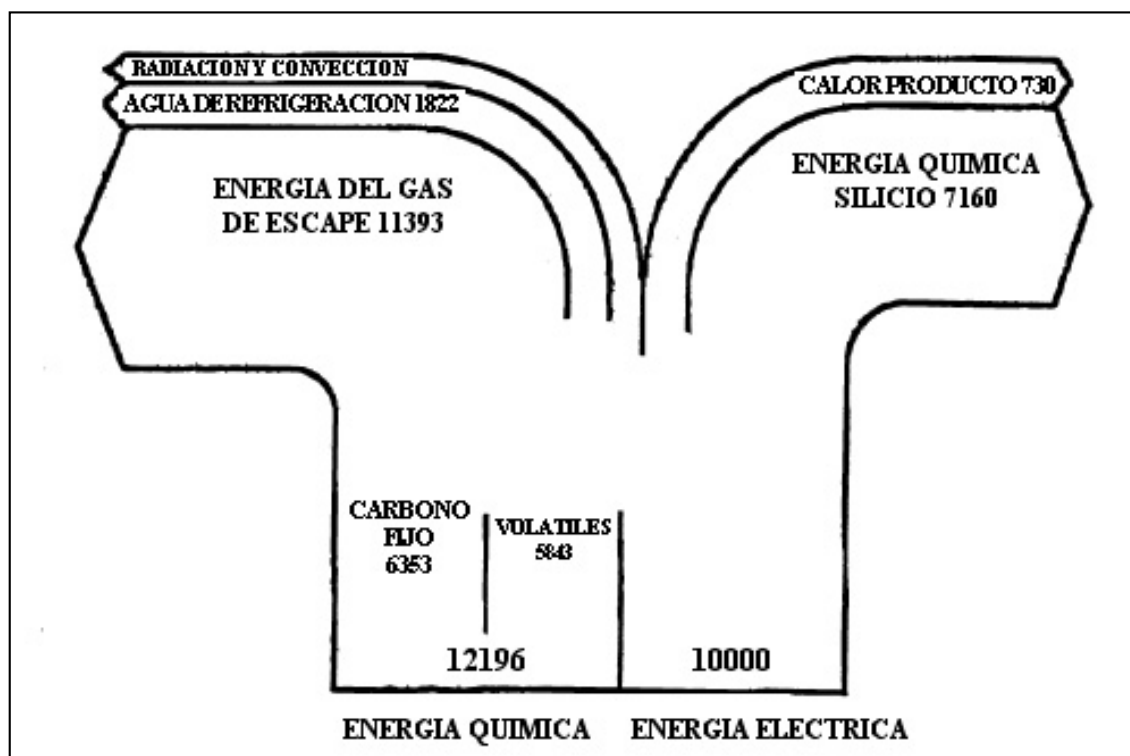


Figura 9.13: Flujo de energía en un horno de silicio de 10 MW [tm 152, A. Schei, J.K.Tuset, H. Tveit 1998].

Si se utiliza un horno de arco eléctrico sumergido semicerrado para la producción de FeCr, FeSi, silicio metal, SiMn o FeMn, el CO gas del proceso de fundición se combustiona en el aire, creando un gas de escape caliente. Por ello, los hornos semicerrados están a veces equipados con una caldera de recuperación de calor como sistema integrado de recuperación de energía. La caldera de recuperación de calor genera vapor sobrecalentado que puede venderse a talleres vecinos o utilizarse para la producción de electricidad en una turbina de contrapresión.

Durante la producción de FeCr, FeMn o SiMn en un horno de arco eléctrico cerrado, el gas de escape contiene un porcentaje muy elevado de CO, que se recoge sin ser combustionado por encima de la superficie de la carga. Este CO es un combustible de alta calidad que se utiliza favorablemente para la producción de electricidad o puede suministrarse a una planta industrial vecina como combustible secundario o como gas de síntesis que sirve como materia prima en procesos químicos. Una composición típica de un gas rico en CO, formado en un horno cerrado de producción de FeCr AC, contiene 75 – 90% de CO, 2 – 15% de H₂, 2 – 10% de CO₂, 2 – 5% de N₂ y < 5% de H₂O.

La tabla 9.19 ofrece una visión general de las distintas posibilidades de recuperación de energía y del uso de la energía recuperada.

9.3 Técnicas a Considerar en la Determinación de las MTD

Esta sección presenta una serie de técnicas para la prevención o reducción de las emisiones y residuos, así como técnicas para la reducción del consumo global de energía. Todas ellas están disponibles comercialmente. Se facilitan ejemplos para demostrar las técnicas, que ilustran un alto nivel de comportamiento medioambiental. Las técnicas que se dan en los ejemplos dependen de la información facilitada por la industria, los Estados Miembros Europeos y la Oficina Europea de IPPC. Las técnicas generales descritas en el Capítulo 2 sobre “procesos comunes” son aplicables en gran medida a los procesos en este sector e influyen en el modo en que se controlan y utilizan los procesos principales y asociados.

9.3.1 Almacenamiento y manipulación de materiales

Las materias primas utilizadas para la producción de ferroaleaciones son básicamente minerales, concentrados, agentes reductores, combustibles sólidos y aditivos. El principal impacto medioambiental del almacenamiento y la manipulación de estos materiales son las emisiones fugitivas de polvo y la contaminación del agua superficial y del suelo causada por las materias arrastradas por el agua de lluvia.

Para evitar la contaminación, las materias primas se almacenan preferiblemente sobre superficies duras en un almacén interior o exterior. Para mantener los materiales limpios, la zona de almacenamiento puede también dividirse en distintas áreas de almacenaje. Los materiales finos o granulados secos deben manipularse en tolvas o silos cerrados con el fin de prevenir emisiones fugitivas al medio ambiente así como al área de trabajo. Puede evitarse una formación excesiva de polvo rociando con agua los materiales finos secos.

Para la manipulación de materiales polvorientos finos se utilizan transportadores y sistemas de transferencia cerrados, aplicándose equipos de extracción y filtración para eliminar el polvo de los puntos de suministro. El aire cargado de polvo de los silos, transportadores cerrados y sistemas de carga se limpia mediante filtros de bolsa, que pueden controlarse midiendo la caída de presión con el fin de determinar el estado del mecanismo de limpieza. Algunas plantas utilizan trituradores o equipo de aglomeración para obtener el tamaño adecuado del material de carga. Los filtros de bolsa limpian el aire de aspiración de

Tabla 9.19: Resumen de recuperación de energía en la industria de ferroaleaciones noruega en 1989 [tm 159, INFACON 7, 1995]

Ferroaleación	Número de plantas	Energía eléctrica utilizada [GWh/a]	Recuperación posible [GWh/a]		Recuperación efectiva [GWh/a]	
			Energía eléctrica	Energía térmica	Energía eléctrica	Energía térmica
FeCr	1	360		140		
FeSi	9	4940	856	1024	115	183
Si metal	3	1250	163	215		1
FeMn	3 (N 1)	1850	80	550	80	216
SiMn						
Total	16	8400	1099	1929	195	400
						595 (N 2)

Notas: Datos de recuperación de energía de 16 plantas de ferroaleaciones noruegas. [tm 159, INFACON 7, 1995]

(N 1) El gas se reutiliza parcialmente como combustible o gas de síntesis.

(N 2) De las 16 plantas de ferroaleaciones existentes en 1989, se recuperaba energía en 8 plantas.

Tabla 9.20: Reutilización de energía en la producción de ferroaleaciones en masa

Ferroaleación	FeCr AC		FeMn AC		SiMn		FeSi	Si
	HAE semicerrado	HAE cerrado	Alto horno	HAE semicerrado	HAE cerrado	HAE semicerrado	HAE cerrado	HAE semicerrado
Secado	■	■		■	■		■	
Calentamiento cuchara		■			■			
Sinterización		■			■			
Precalentamiento	■	■	■ Estufas calientes		■			
Agua caliente	■	■	■		■		■	■
Vapor	■	■	■	■	■		■	■
Electricidad	■	■	■	■	■		■	■
Plantas vecinas		■			■			■

Nota:

La recuperación de energía no siempre se usa, ya que deben tenerse en consideración las condiciones locales, por ejemplo los costes energéticos locales, los periodos de producción y la ausencia de posibles clientes.

los trituradores y del equipo de aglomeración. Los sistemas de molturación, filtración y peletización húmeda son también adecuados para evitar la formación de polvo. En este caso, el agua se recicla. Las instalaciones de trituración están construidas de modo que se minimicen las emisiones de ruido y vibración. El polvo recogido se devuelve normalmente al sistema de carga, y puede requerir un paso de aglomeración adicional.

9.3.2 Técnicas de pretratamiento

Los minerales de alta calidad, en especial para la producción de FeCr, normalmente no se hallan disponibles como material en trozos. La mejora de los minerales de baja calidad mediante molturación húmeda y mejora de la calidad mediante métodos gravitatorios húmedos (separación de medios pesados, separación por vibración y lavado, lavado espiral, mesas de lavado, etc.) para eliminar la ganga y aumentar por ejemplo el contenido de Cr_2O_3 , se está convirtiendo pues en una práctica cada vez más común en el mundo. Muchos de estos métodos proporcionan un producto fino de alta calidad que debe deshidratarse por filtración y aglomerarse mediante briquetado, sinterización o peletización/sinterización antes de la fundición.

La reducibilidad de los distintos minerales varía considerablemente. En general, para la producción de FeCr, los minerales podiformes se reducen fácilmente, y los estratiformes no tanto. Por este motivo, los minerales podiformes dan normalmente un recuperación de cromo por encima del 90%, mientras que algunos de los minerales estratiformes tienen recuperaciones por debajo del 80% en las rutas de producción convencionales. Este es el caso de los minerales de Sudáfrica. Con el proceso de plasma de corriente continua, la recuperación está por encima del 90%. Esto compensa el mayor consumo de energía eléctrica necesario para aumentar la temperatura de proceso y conseguir una reducción más rápida. Otra forma de aumentar la velocidad de reducción de los minerales estratiformes es aumentar la superficie de reacción. Esto puede conseguirse molturando el mineral a un tamaño muy fino y procediendo a su peletización / sinterización. Para los minerales podiformes, los beneficios de recuperación de estas rutas de proceso alternativas no serán de la misma magnitud.

Las materias primas primarias como coque, o secundarias como virutas de titanio y chatarra metálica, deben secarse antes de su utilización en el proceso. En algunos casos, el secado del coque es importante para eliminar la humedad y, según el clima, la nieve y el hielo.

EJEMPLO 9.01 SECADO DE COQUE EN UN HORNO DE CUBA

Descripción: Se utiliza un horno de cuba para el secado de coque en una producción de ferrocromo. El horno utiliza el gas de escape rico en CO del horno de fundición como combustible. Para el equipo de eliminación pueden usarse asimismo un filtro de bolsa o un lavador húmedo.

Principales beneficios medioambientales: Un horno de cuba genera menos polvo y finos. El uso del gas de escape rico en CO como combustible reduce el consumo global de energía del proceso. El consumo de energía del CO es de 550 - 700 MJ

Datos operativos: No disponibles.

Efectos sobre otros medios: El uso del gas de escape rico en CO como combustible reduce el consumo de otros combustibles naturales.

Economía: No disponible.

Aplicabilidad: Para todas plantas nuevas y existentes que utilicen coque humedecido. El uso del gas de escape rico en CO como combustible es adecuado en hornos cerrados.

Bibliografía: - [tm 141, Finland 1998].

La chatarra metálica y las virutas a veces deben ser liberadas de aceites y líquidos de corte, lo que puede realizarse en un horno de secado rotatorio. El ejemplo siguiente muestra una planta de desengrase de virutas de titanio que se utiliza en la producción de ferrotitanio secundario.

EJEMPLO 9.02 DESENGRASE DE VIRUTA DE TITANIO PARA LA PRODUCCIÓN DE FERROTITANIO

Descripción: El sistema de desengrase elimina el aceite y el agua de las virutas de titanio, para que puedan fundirse de forma segura en un horno de inducción eléctrico.

Las virutas se desengrasan en un horno de secado rotatorio (instalado en 1993) diseñado para distribuir las virutas por un caudal de gases de combustión reciclados desde un sistema de postcombustión. El material se alimenta al desengrasador mediante un transportador de correa, y tras su desengrase se recoge en tolvas antes de su fusión.

Los conductos extraen lo gases con aceite del secador y los pasan a un ciclón para eliminar el polvo y las materias arrastradas. Estos gases pasan luego a través de un sistema de postcombustión calentado por un quemador a gas. El sistema de postcombustión ha sido diseñado para permitir la combustión completa del vapor de aceite (es decir, la destrucción de los compuestos orgánicos volátiles por oxidación térmica). Los gases/vapores de los gases de combustión se reciclan a través del secador o se conducen a un segundo ciclón. Mediante registros de humos se controla el porcentaje de gas reciclado. Desde el ciclón, la corriente de gas entra en la planta de filtración (instalada en 1998). Antes de la unidad de filtro se inyecta en los conductos un material absorbente (bicarbonato sódico en polvo) para neutralizar los gases ácidos que pueda haber presentes y evitar los daños por corrosión a la planta de filtración.

La temperatura máxima de los gases a la entrada de la planta de filtros es de 350 °C. El filtro tiene una capacidad nominal aproximada de 7.000 Nm³/h (a 350 °C) y contiene 576 filtros cerámicos. Los filtros son tubulares y fabricados de silicato cálcico o silicato de alúmina. El ciclo

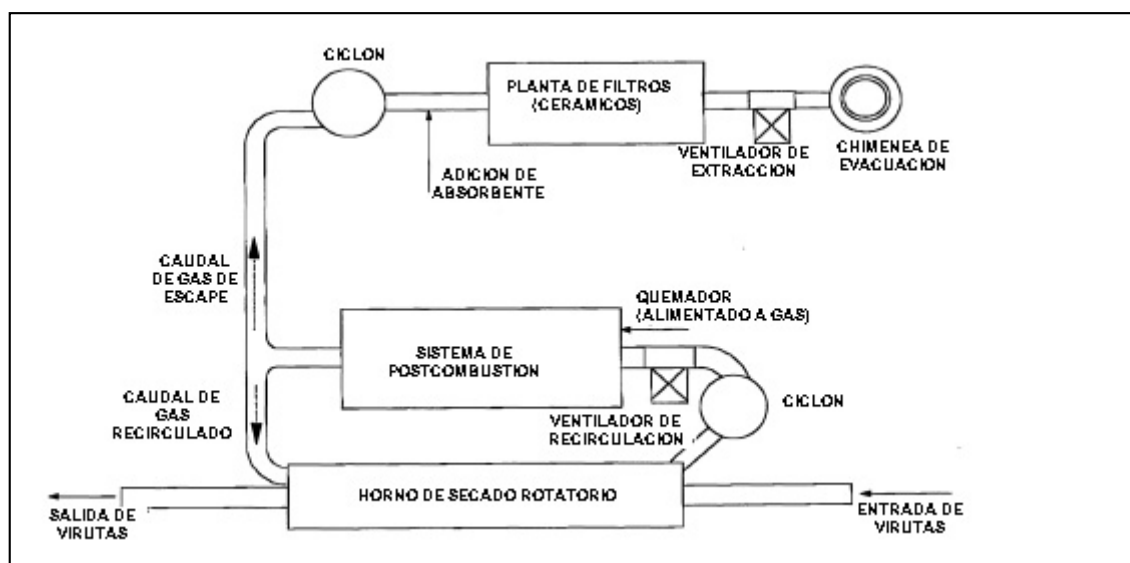


Figura 9.14: Sistema de limpieza de gas para una planta de desengrase.

de limpieza es totalmente automático y la limpieza se realiza mediante un sistema de pulsos de aire a contracorriente. Las emisiones de partículas de la chimenea se controlan continuamente, y cualquier desviación por encima del nivel preestablecido dispara una alarma. La planta de eliminación de vapores opera con niveles de emisión de partículas por debajo de 5 mg/Nm³.

Principales beneficios medioambientales:

Emisiones a la atmósfera:

Partículas	Menos de 5 mg/Nm ³
Compuestos orgánicos volátiles [COVs]	Destruídos en el sistema de postcombustión Los COVs están claramente por debajo del nivel permitido de 20 mg/Nm ³

Emisiones al agua:

No hay

Emisiones al suelo:

El polvo residual de los vapores del proceso se lleva a un vertedero autorizado. La cantidad de polvo de vapores generada dependerá de la cantidad y calidad de las virutas procesadas.

Datos operativos: La planta utiliza los siguientes servicios de suministro:

Gas: La cantidad de gas consumido varía según la densidad del material procesado y la cantidad de contaminación por aceite y agua presente. El consumo medio es normalmente de 374m³/tonelada de virutas procesada.

Electricidad: El consumo de la planta no se ha medido independientemente. No obstante, se calcula que el consumo de electricidad es normalmente de 180 kWh/tonelada de virutas procesada.

Agua: No se utiliza.

Efectos sobre otros medios: La naturaleza de la operación es tal que las emisiones son a la atmósfera, en lugar de a los otros dos apartados del medio ambiente (suelo y agua).

Para la mayoría de aplicaciones, la industria metalúrgica tiene estandarizada la planta de filtros de bolsa para controlar las emisiones a la atmósfera. No obstante, para esta aplicación se escogió un filtro cerámico debido a la elevada temperatura de la corriente de gas residual. El filtro cerámico proporciona asimismo una buena filtración con el menor impacto medioambiental.

Se estudió el uso de sistemas de lavado húmedo, pero se desestimó. Una eliminación de tipo húmedo como un lavador de Venturi produciría un lodo residual que sería más difícil y costoso de desechar, y contendría una proporción considerable de agua. El penacho de la chimenea principal será también húmedo y no se dispersaría tan fácilmente.

Economía: Costes del Proyecto

El horno de secado rotatorio y el sistema de postcombustión se instalaron en 1993.	
El coste en 1998 sería del orden de	0,607 M €
Ciclón, conductos (filtro cerámico), planta de filtración (instalados en 1998)	0,410 M €
Coste global estimado del proyecto	1,017 M €

Aplicabilidad: Plantas nuevas y existentes.

Bibliografía: [tm 162, London and Scandinavian Metallurgical Ltd.1999].

9.3.3. Sinterización

Como ya se ha mencionado, una gran cantidad de los minerales y concentrados se hallan sólo disponibles como finos. Para utilizar estos finos, algunas plantas, especialmente las de producción de FeCr, utilizan pelets sinterizados como materia prima en el horno. El motivo más importante para sinterizar los finos es obtener una mejor porosidad de la carga con mayor facilidad de penetración y eliminación del gas generado por las reacciones de reducción. La sinterización puede tener lugar en hornos de sinterización de cuba, de parrilla o de correa de acero. Este último horno proporciona varias ventajas económicas y medioambientales.

EJEMPLO 9.03 HORNO DE SINTERIZACIÓN DE CORREA DE ACERO

Descripción: El Horno de Sinterización de Correa de Acero se utiliza para sinterizar pelets de cromita en la producción de FeCr. El Horno de Sinterización de Correa de Acero es cerrado. Los gases de escape del horno de sinterización y los puntos de producción de polvo pueden limpiarse mediante un lavador húmedo de baja presión o un filtro de bolsa. La operación del proceso es controlada por un sistema computerizado.

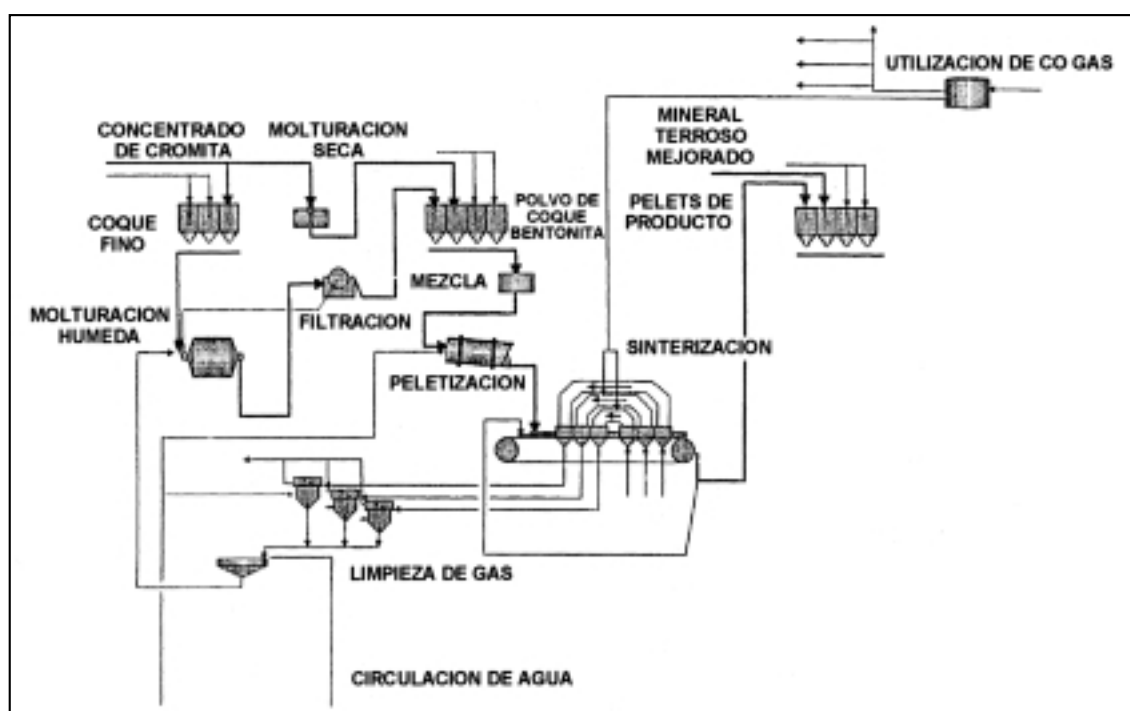


Figura 9.15: Horno de sinterización de correa de acero.

Principales beneficios medioambientales: El consumo de energía externa en un horno de sinterización de correa de acero es menor en comparación con un horno de cuba y de parrilla. En consecuencia, la generación de emisiones de CO₂ y SO₂ es también menor. El lodo del tratamiento de los gases de escape puede reciclarse al paso de molturación húmeda.

Datos operativos: El consumo de energía es de 700 – 1400 MJ/t de pelets. El CO de la fundición se utiliza como combustible junto con finos de coque.

Niveles de emisión de polvo

Lavador húmedo	< 10 mg/Nm ³
Un lavador húmedo en cascada puede conseguir	< 4 mg/Nm ³
Filtro de bolsa	< 5 mg/Nm ³

Efectos sobre otros medios: El uso de CO gas como combustible reduce la energía externa requerida para el proceso de sinterización, que produce una menor generación de CO₂ y reduce el impacto de los gases de efecto invernadero en la atmósfera si se tiene en cuenta el ahorro de recursos energéticos externos. El lavador húmedo genera un agua residual que puede reciclarse al paso de molturación húmeda.

Economía: No disponible.

Aplicabilidad: Todas las plantas nuevas y existentes en las que se utilicen pelets sinterizados como materia prima para el horno. El uso de CO como combustible es sólo posible para plantas que utilicen un horno cerrado.

Bibliografía: - [tm 141, Finland 1998].

9.3.4 Pre-reducción y precalentamiento

La reducción previa de la cromita y del mineral de manganeso reduce el consumo específico de energía eléctrica y aumenta la productividad del horno de fundición. En la producción de FeCr, los finos de mineral de cromita se peletizan con coque como reductor y se combustionan en un horno rotatorio. Un quemador de CO/aceite/hulla pulverizada calienta el horno. El calor residual del horno de recupera en una caldera de recuperación para generar vapor. El gas de escape se limpia en un filtro de bolsa. Los pelets pre-reducidos se almacenan en una tolva de reposo totalmente hermética diseñada para evitar la reoxidación. El material reducido se carga luego en caliente en el horno, que combina precalentamiento y pre-reducción. Se ha señalado que la técnica de pre-reducción aplicada en su totalidad y utilizada en forma continua en una planta de ferrocromo japonesa reduce el consumo de energía hasta unos 2.000 - 2.100 kWh/t de FeCr [tm 114, EnviroSence 1995]. El inconveniente de un proceso de pre-reducción es una posible formación de formación de acrescencia en el horno. En todo el mundo sólo hay dos plantas que utilicen este proceso de pre-reducción, y una planta que utilice la técnica de reducción de Krupp-Codir (CDR).

El consumo de energía del horno de fundición puede reducirse precalentando los materiales de alimentación: El precalentamiento, tal como se usa por ejemplo en la producción de FeCr, aumenta al mismo tiempo la productividad del horno de fundición.

EJEMPLO 9.04 PRECALENTAMIENTO EN UN HORNO DE CUBA

Descripción: Se utiliza un horno de cuba para precalentar el material de carga para la producción de FeCr en un horno de arco eléctrico cerrado. El horno de cuba tiene la ventaja de que la trituration del material de carga y la formación de polvo es menor. La utilización de energía de combustible, como CO del horno de fundición o gas natural, es mayor, y se requiere menor trabajo de mantenimiento.

Principales beneficios medioambientales: El precalentamiento reduce el consumo de energía. Precalentando la carga a 700 °C, la humedad y una gran parte de los elementos volátiles pueden eliminarse antes de cargar el material en el horno eléctrico. Así, la formación de gases de reducción en el horno es estable.

Datos operativos: El consumo de energía eléctrica del horno de fundición subsiguiente se reduce en 70 - 90 kWh por cada aumento de 100 °C en la temperatura de precalentamiento para el horno de fundición.

Efectos sobre otros medios: El uso de CO gas como combustible reduce la energía eléctrica necesaria para el proceso de fundición subsiguiente. Esto produce una menor generación de CO₂, y reduce el impacto de los gases de efecto invernadero en la atmósfera si se tiene en cuenta el ahorro de recursos energéticos externos. La comparación del horno de cuba se ha realizado en relación con un horno rotatorio. La combustión de CO genera CO₂.

Economía: No disponible

Aplicabilidad: Todas las plantas nuevas y existentes. El uso de CO como combustible es sólo posible en plantas que utilicen hornos cerrados.

Bibliografía: - [tm 143, EuroAlliages 1998].

9.3.5 Procesos de fundición

En la producción de ferroaleaciones, el paso más importante es la reducción de óxidos metálicos y la aleación con el hierro presente en el proceso. Según el agente reductor, se utilizan distintos tipos de sistemas de fundición (como horno de arco eléctrico, alto horno o un horno de crisol de reacción). Los hornos de arco eléctrico se utilizan normalmente sumergidos, y son del tipo cerrado, semicerrado o abierto. La elección de los distintos sistemas de fundición estará en función del requisito de flexibilidad en la producción, la gama de materias primas, las posibilidades de recuperación de energía y el comportamiento medioambiental. Las distintas técnicas consideradas para la recuperación de energía, que dependen en gran medida del sistema de fundición empleado aunque también de las condiciones locales y de los precios energéticos locales, de los periodos de producción y de la presencia de posibles clientes, se tratarán más adelante en este capítulo.

Los distintos hornos utilizados para la producción de ferroaleaciones se han descrito anteriormente en el Capítulo 2, y se detallan en la tabla 9.21, que resume las ventajas y desventajas de los distintos sistemas.

Teniendo en cuenta las ventajas y desventajas anteriormente indicadas, los sistemas de fundición a considerar son:

- Horno abierto para aplicaciones especiales y capacidades pequeñas, conectado con un filtro de bolsa
- Horno semicerrado conectado con un filtro de bolsa
- Sistemas de horno cerrado en distintas aplicaciones con limpieza por un lavador húmedo o sistema de limpieza seco
- Alto horno si se recupera la energía residual
- Hornos de crisol de reacción con un sistema de campanas apropiado conectado con un filtro de bolsa
- Hornos de crisol de reacción en cámara cerrada conectada con un filtro de bolsa
- Horno de solera múltiple para tostación de molibdenita con eliminación de polvo y recuperación de ácido.

El horno abierto no es una técnica a considerar en la determinación de las MTD para la producción de ferroaleaciones. Los principales motivos son el mayor consumo de energía eléctrica debido al mayor volumen de gas de escape a limpiar en la sección de filtros. Este mayor volumen de gas de escape induce, incluso con una sección de filtros de alto estándar, la emisión

Tabla 9.21: Resumen de ventajas y desventajas de los sistemas de fundición utilizados en la industria de ferroaleaciones

Sistema de fundición	Aleaciones producidas	Recogida y eliminación de gases	Ventajas	Desventajas
Horno de arco eléctrico sumergido con tres electrodos	FeCr, FeMn, SiMn, FeSi, FeNi Si metal, recuperación de aleaciones	Campana y limpieza en un filtro de bolsa	<ul style="list-style-type: none"> • Diseño simple • Bajo coste de inversión y mantenimiento • Puede usar casi cualquier materia prima • Puede obtenerse un fácil control del proceso de fundición • Producción de agua caliente 	<ul style="list-style-type: none"> • Alto consumo de energía eléctrica (filtro) • No hay recuperación de calor excepto en producción de agua caliente • Grandes volúmenes de gas de escape • Requiere sistemas grandes de control de polución • Mayor impacto medioambiental debido al volumen de gas de escape y al calor transferido al aire ambiente. • El horno abierto con un solo electrodo se utiliza normalmente en la producción de aleaciones especiales para pequeñas cantidades. Las desventajas arriba indicadas son por lo tanto menores
Horno de arco eléctrico sumergido con un solo electrodo	Ferroaleaciones especiales, FeV, FeB	Campana y limpieza en un filtro de bolsa	<ul style="list-style-type: none"> • Diseño simple, gran flexibilidad de producción. Bajo coste de inversión y mantenimiento • Puede usar casi cualquier materia prima • Puede refundir finos 	<ul style="list-style-type: none"> • Consumo energético relativamente elevado • Sistema más complejo • Mayor coste de mantenimiento • Puede usar una cantidad limitada de finos son aglomeración
Horno de arco eléctrico sumergido semicerrado	FeCr, FeMn, SiMn, FeNi, FeSi, Si metal, Ferroaleaciones especiales	Campana y limpieza en un filtro de bolsa	<ul style="list-style-type: none"> • Gran flexibilidad en las materias primas • Recuperación de energía como energía eléctrica y/o vapor • Producción de agua caliente • Menos gas de escape, menor planta de filtros • Fácil control del proceso de fundición • Impacto medioambiental reducido 	<ul style="list-style-type: none"> • Material en trozos de buen tamaño o aglomerado • El gas de escape consisten en CO (explosivo y venenoso) • Sistema húmedo de limpieza de gas • El agua residual y el lodo deben ser tratados o reutilizados
Horno de arco eléctrico sumergido cerrado	FeCr, FeMn, Si Mn, FeNi, Ferroaleaciones especiales	Horno cerrado con lavador húmedo o un filtro seco de tejido de alambre	<ul style="list-style-type: none"> • Bajo impacto medioambiental • Recuperación de energía en forma de gas rico en CO como combustible secundario • Bajo volumen de gas de escape • Sistema bastante simple 	<ul style="list-style-type: none"> • Necesita cantidades más estrictas de mineral en trozos de buen tamaño o concentrados que deben aglomerarse • Planta de aglomeración o pelletización • Elevado coste de inversión • Poca flexibilidad en el suministro de materias primas • Sistema complejo • Sistema húmedo de limpieza de gas
Horno de arco eléctrico sumergido cerrado con precalentamiento en un horno rotatorio	FeCr	Horno cerrado con lavador húmedo	<ul style="list-style-type: none"> • Bajo consumo de energía eléctrica • Eficacia energética • Bajo impacto medioambiental • Aumenta la capacidad del horno 	<ul style="list-style-type: none"> • Material en trozos de buen tamaño o aglomerado • Sistema húmedo de limpieza de gas
Horno de arco eléctrico sumergido cerrado con precalentamiento en un horno de cuba	FeCr	Horno cerrado con lavador húmedo	<ul style="list-style-type: none"> • Mayor flexibilidad en materias primas • Bajo consumo de energía • Recuperación de energía • Bajo impacto medioambiental • Mayor productividad del horno 	

Tabla 9.21: Continuación

Horno de arco eléctrico sumergido cerrado con pre-reducción en un horno rotatorio	FeCr	Horno cerrado con lavador húmedo	<ul style="list-style-type: none"> • Consumo de energía eléctrica muy bajo • Recuperación de calor, plena utilización de los gases de escape • Mayor consumo de hulla, menor consumo de coque • Mayor productividad del horno 	<ul style="list-style-type: none"> • Elevado coste de inversión • Sistema de limpieza húmeda de gas • Sistema muy complejo • No hay flexibilidad de suministro de materia prima • Coste de mantenimiento relativamente alto • Posibilidad de formación de acrescencias
SKF Plasmachrome	FeCr	Horno hermético	<ul style="list-style-type: none"> • Posibilidad de emplear cualquier mineral • Uso de finos sin aglomeración • Recuperación de energía • Uso de hulla en lugar de coque 	<ul style="list-style-type: none"> • Elevado coste de inversión • Elevado consumo energético • Sistema complejo • Menor tiempo de operación • CO en un sistema presurizado
Horno ASEA DC	FeCr	Horno hermético	<ul style="list-style-type: none"> • Uso de finos sin aglomeración • Bajo coste de inversión • Alta densidad de energía 	<ul style="list-style-type: none"> • Inyección con dificultades desconocidas • Problemas con el electrodo de fondo si se sobrecalienta • Se requiere electrodos precocidos
Alto horno	HC FeMn	Horno cerrado	<ul style="list-style-type: none"> • Alta capacidad de producción • Gas de escape con un alto valor calorífico • Recuperación de energía, plena utilización de la energía del gas de escape 	<ul style="list-style-type: none"> • Gran consumo de coque • Lavador húmedo • Elevado coste de inversión • Planta compleja
Horno de crisol refractario	Aleaciones especiales, FeMo	Campana y filtro de bolsa Cerrado en una cámara de reacción conectada a un filtro de bolsa.	<ul style="list-style-type: none"> • Bajo coste de inversión • Gran flexibilidad de producción • Bajo coste de inversión • Gran flexibilidad de producción • Sistema eficaz de recogida de vapores • Menor volumen de gas de escape 	<ul style="list-style-type: none"> • Mayor volumen de gas de escape • Sistema de recogida de gas menos eficaz • Costes de inversión ligeramente mayores
Horno de solera múltiple	Tostación de molibdenita	Lavador húmedo	<ul style="list-style-type: none"> • Tecnología probada • Puede producirse ácido sulfúrico 	

de una mayor cantidad de polvo fino al medio ambiente. Además, la energía utilizada para operar un horno abierto no puede recuperarse.

9.3.6 Recogida y eliminación de gases

Las técnicas de recogida y eliminación de polvo discutidas en el Capítulo 2 de este documento son técnicas a considerar para la producción de ferroaleaciones. Normalmente se utilizan filtros de bolsa y lavadores húmedos para eliminar el polvo de los gases de escape.

Existe una serie de distintos diseños de filtros de bolsa que utilizan distintos tipos de materiales de filtro, que en general pueden alcanzar valores de emisión bajos, lo que significa emisiones de polvo inferiores a 5 mg/Nm³. El uso de técnicas de filtración con membrana (filtración superficial) produce además un aumento de la vida de las bolsas, un elevado límite de temperatura (hasta 260 °C) y costes de mantenimiento relativamente bajos, en combinación con emisiones de polvo del orden de 1 - 5 mg/Nm³. Existen distintos proveedores en Europa que pueden servir filtros de bolsa con bolsa de filtro con membrana. Las bolsa de filtro con membrana consisten en una membrana ultrafina de PTFE expandido laminada sobre un material de refuerzo. Las partículas de la corriente de gas de escape son capturadas en la superficie de la bolsa. En lugar de formar un aglomerado en el interior o penetrar en el tejido de la bolsa, las partículas son repelidas por la membrana, formando así un aglomerado de menor tamaño. Esta técnica es aplicable para todas las plantas nuevas y existentes y puede utilizarse asimismo para la rehabilitación de filtros de tejido existentes [tm 144, Elkem 1998].

En la industria de ferroaleaciones y metalúrgica, los filtros de bolsa son muchas veces filtros de presión con ventiladores en el lado sucio de los vapores/gases. Recientes desarrollos han producido filtros de aspiración cerrados con ventiladores en el lado del gas limpio. Este sistema combina las ventajas de una limpieza suave de las bolsas, lo que prolonga su vida útil, con bajos costes operativos y de mantenimiento y, debido a que el filtro es cerrado, un volumen de gas definido [tm 144, Elkem 1998].

En la recuperación de ferroaleaciones a partir de residuos de acería, la limpieza de los gases de escape se realiza en un sistema de filtros de bolsa de dos etapas. En la primera etapa, el polvo del horno es recogido para su reciclaje y proceso ulterior. En la segunda etapa se inyectan gránulos de absorbente (carbón activado o coque de lignito). Los metales volátiles, especialmente mercurio y en menor medida cadmio y plomo, son absorbidos químicamente en la superficie del carbón. Debido a la naturaleza altamente tóxica de mercurio y cadmio, pueden alcanzarse emisiones de estos metales por debajo de 0,2 mg/Nm³. El absorbente atrapa asimismo compuestos clorados, incluidas dioxinas. Alternativamente puede usarse un lavador de Venturi de 3 pasos combinado con un precipitador electrostático húmedo y un filtro de selenio. El filtro de selenio elimina el mercurio del gas de escape.

Los lavadores húmedos son técnicas a considerar en hornos cerrados, en los que el gas de escape rico en CO puede tener que ser sometido lavado y eliminación de polvo a temperaturas muy elevadas. Los lavadores húmedos modernos consiguen emisiones de polvo por debajo de 10 mg/Nm³, con polvo grueso, e incluso se ha informado de concentraciones de 4 mg/Nm³ utilizando un lavador en cascada para limpiar el gas de escape de un horno de sinterización [tm 200, Kantola, 1999]. Los lavadores de Venturi utilizados para limpiar el gas de escape de un horno cerrado de producción de FeCr AC consiguen emisiones por debajo de 50 mg/Nm³ debido al polvo muy fino producido en el horno, pero que no se emite directamente a la atmósfera. Las desventajas del lavador húmedo son normalmente las emisiones de polvo ligeramente superiores y el líquido de lavado y el lodo, que requieren tratamiento ulterior. En comparación con un filtro de bolsa, que se utiliza normalmente para un horno semicerrado, el lavador húmedo, incluso con las mayores emisiones de polvo, no produce un elevado impacto medioambiental debido al

reducido volumen de escape de un horno cerrado. Se ha reportado un caso en el que un horno cerrado para producción de ferroaleación dispone de un filtro de tejido de alambre en lugar de su sistema de lavado húmedo. Este filtro recupera el calor de los gases de escape y elimina la necesidad de una unidad de lavado. El polvo recogido se peletiza y ritualiza, y el gas limpio se quema en una caldera [tm 202, EnviroSense, 1995].

El gas residual que sale del horno de tostación de molibdenita contiene grandes cantidades de polvo que se elimina mediante multiciclones en combinación con un PE seco. El polvo recogido se recicla a la alimentación de concentrado. El gas contiene también hasta un 2,5% de dióxido de azufre, pequeñas cantidades de hidrocarburos sin combustionar, y trióxido de azufre y algunos metales altamente volátiles. Para eliminar estos contaminantes tras la eliminación del polvo, el gas se lava y enfría en lavadores húmedos para producir un gas de dióxido de azufre limpio que puede convertirse a ácido sulfúrico. Las técnicas discutidas en el Capítulo 2 deben tenerse en consideración en conjunción con este proceso. El ácido producido durante el proceso puede almacenarse en tanques de doble pared situados en recintos químicamente resistentes, o en tanques de pared simple dentro de áreas de contención que puedan albergar el contenido total de los recipientes de almacenamiento.

El uso de campanas para el sangrado y el moldeo es también una técnica a considerar. Los vapores de sangrado consisten en vapores de la inyección de oxígeno con lanza, polvo de perforación, vapores de las escorias vaporizadas si se utiliza una pistola de sangrado, y vapores de todas las superficies de metales y escorias expuestas. Estos vapores consisten principalmente en óxidos de los metales involucrados en el proceso de fundición. El diseño del sistema de campana necesita tener en cuenta el acceso para la carga y otras operaciones en el horno, así como el modo en que cambia la fuente de los gases de proceso durante el ciclo de proceso.

EJEMPLO 9.05 SISTEMAS DE CAMPANAS PARA LA RECOGIDA DE LOS VAPORES DE SANGRADO Y MOLDEO DE UN HORNO DE ARCO ELÉCTRICO

Descripción: El diseño de sistemas de campanas apropiados para recoger los vapores de las áreas de sangrado y moldeo depende en gran medida de la disposición específica en cada centro de las áreas de sangrado y moldeo. Por consiguiente existe un gran número de distintos diseños de campanas. El equipo de limpieza que suele utilizarse en la actualidad para los vapores de sangrado es un filtro de bolsa. Puede consistir en un filtro separado, o un filtro que también limpia los vapores del moldeo del metal o el gas de escape del horno. A continuación se muestra un ejemplo de un sistema de campanas para la recogida de los vapores de sangrado y moldeo.

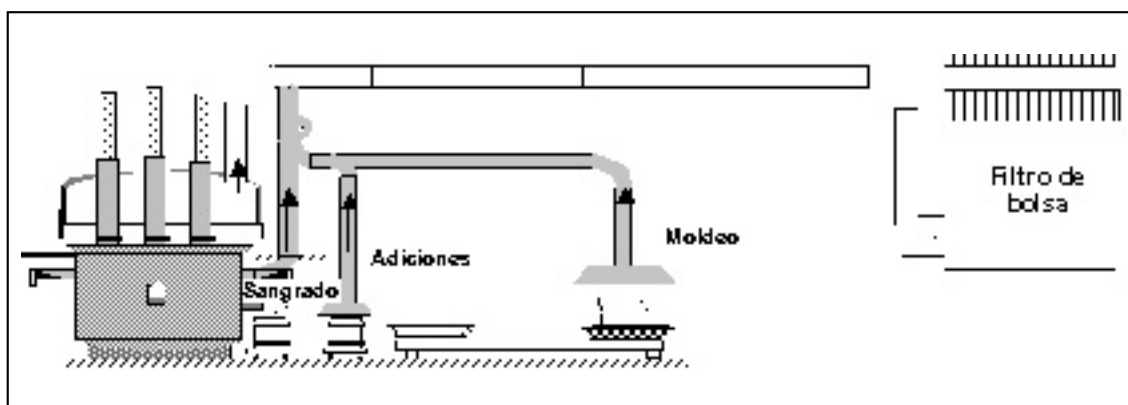


Figura 9.16: Recogida de vapores de sangrado y moldeo.

Principales beneficios medioambientales: Reducción de las emisiones fugitivas de la zona de sangrado y moldeo. Minimización de las emisiones incontroladas de vapores, polvo y humo a través del aire de ventilación. El filtro de bolsa puede conseguir emisiones de polvo inferiores a 5mg/Nm^3 .

Datos operativos: La toma de muestras del aire de ventilación que sale de la nave del horno, incluidas las áreas de sangrado y moldeo, durante periodo continuados puede dar una indicación de los valores medios. Estos muestran concentraciones medias de polvo entre 5 y 12mg/Nm^3 , y emisiones totales de polvo de 0,2 - 0,6 kg/tonelada de aleación producida. Esta cantidad de polvo puede reducirse significativamente.

Efectos sobre otros medios: La reducción de las emisiones fugitivas repercute en una mejora de las condiciones de trabajo. La aplicación de evacuación y tratamiento de gases requiere un consumo adicional de energía debido al uso de potentes ventiladores.

Economía: No disponible.

Aplicabilidad: A todas las plantas nuevas y existentes.

Bibliografía: - [tm 143, EuroAlliages 1998].

EJEMPLO 9.06 SISTEMA DE CAMPANAS PARA LA ELIMINACIÓN DE POLVO DE LAS TOMAS DE SANGRADO Y CANALES DE COLADA DE UN ALTO HORNO PARA LA PRODUCCIÓN DE $\text{F}_{\text{EMN}}\text{AC}$

Descripción: El equipo de eliminación de polvo se compone de varias campanas situadas sobre el orificio de sangrado del alto horno, el canal principal de colada de metal y el dispositivo en el que se vierte el metal líquido en la cuchara. El vapor recogido se limpia en un filtro de bolsa separado. El sistema de campanas (visto desde arriba del alto horno) se muestra en la figura siguiente.

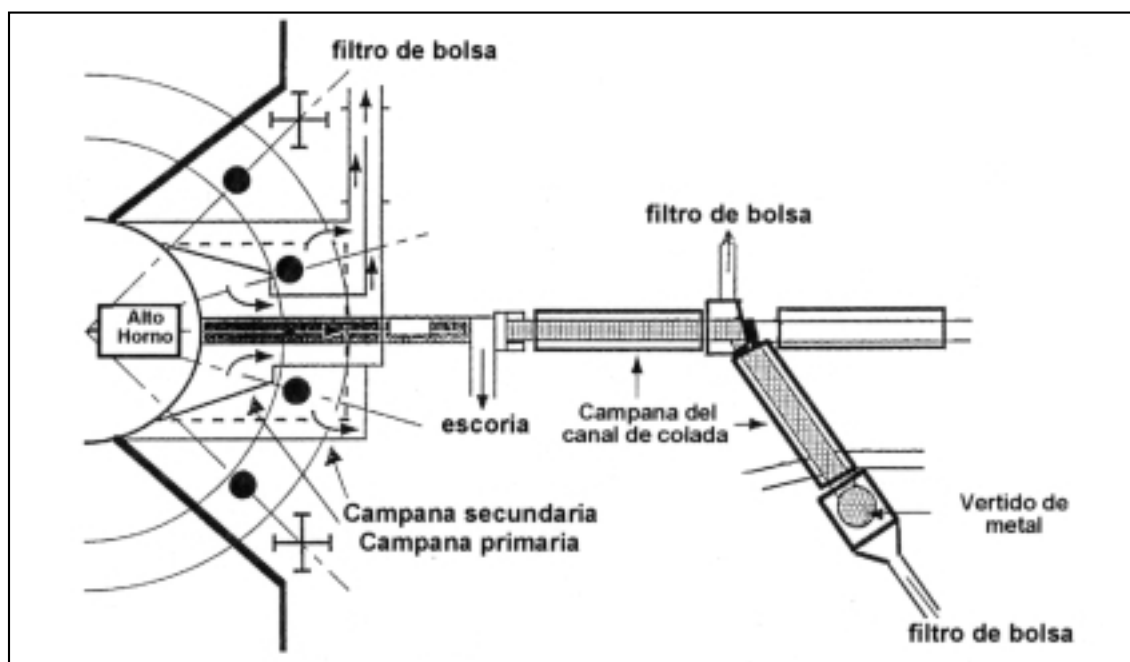


Figura 9.17: Sistema de campanas para un alto horno.

Principales beneficios medioambientales: Reducción de las emisiones fugitivas de las áreas de sangrado y vertido. Minimización de los vapores, polvos y humos incontrolados que salen de la nave con el aire de ventilación.

Datos operativos: Eficacia de recogida:

Campana principal	96%
Campana correspondiente al vertido de metal en la cuchara	86%
Campana del canal de colada	100%
Caudal	310.000 m ³ /h
Emisiones de polvo medidas tras la eliminación (filtro de bolsa)	< 5 mg/Nm ³

Efectos sobre otros medios: La reducción de las emisiones fugitivas en la nave del horno repercute en una mejora de las condiciones de trabajo. La aplicación de extracción y tratamiento de los gases requiere un consumo adicional de energía debido al uso de potentes ventiladores.

Economía: Los costes de inversión son de alrededor de 1,0 M €.

Aplicabilidad: Aplicable a todos los altos hornos nuevos y existentes.

Bibliografía: [tm 195, SFPO 1999].

9.3.7 Control de proceso

Los principios de control de proceso tratados en el Capítulo 2 son aplicables a los procesos de producción utilizados en este Grupo. Algunos de los hornos y procesos pueden ser mejorados mediante la adopción de muchas de estas técnicas. Se utilizan sistemas de control computerizados, por ejemplo en la producción de FeSi y Si metal con el fin de observar y controlar la producción de polvo de sílice.

9.3.8 Operaciones post-horno

El uso de un taladro neumático o hidráulico abre normalmente el orificio de sangrado del horno de fundición. También se utiliza inyección de oxígeno con lanza, como método único o como complemento a la perforación. Una pistola de sangrado ayuda a eliminar los bloqueos, pero sólo podrán usarse pepitas de metal que contengan plomo y zinc si se instala una campana apropiada para eliminar los vapores de sangrado. Esto es necesario dado que el plomo, y particularmente el zinc, se vaporizan en gran medida en el orificio de sangrado, creando vapores de zinc y plomo que contaminarían el área de trabajo y formarían parte del aire de ventilación. La toma de sangrado se cierra de nuevo con una pistola de lodo.

La técnica más frecuentemente utilizada es el sangrado en cascada. En este caso, el metal y la escoria se sangran juntos en el mismo recipiente. La escoria de menor densidad flota en la parte superior y eventualmente rebosa a la siguiente cuchara a través del surtidor.

La granulación de escoria y el rociado de la escoria en un pozo o en una estación de colada en lingotera contribuye a reducir las emisiones de vapores y polvo. El agua utilizada requiere tratamiento en un sedimentador para eliminar las partículas antes de utilizarla de nuevo como agua de enfriamiento.

La formación de polvo muy fino, que se recoge en el filtro de bolsa utilizado para eliminar el polvo de los gases de escape del horno, puede crear problemas de manipulación, almacenamiento y transporte de polvo.

EJEMPLO 9.07 DENSIFICACIÓN DE POLVO DE SÍLICE Y OTROS POLVOS RECOGIDOS EN FILTROS DE BOLSA DE HORNO DE ALEACIÓN DE FERROALEACIONES

Descripción: Para la manipulación de polvo de sílice (micro sílice) y otros polvos de filtro de ferroaleaciones, se ha indicado un proceso de densificación que comporta un paso de micropeletización. El proceso transforma el polvo en pequeñas esferas de 0,5 - 1 mm de diámetro.

Principales beneficios medioambientales: La mayor densidad del material reduce el impacto medioambiental del transporte. Esto significa menor polución del aire y menos problemas de ruido por el tráfico de camiones.

Datos operativos: La densidad del polvo de sílice es inferior a 0,2 t/Nm³. El proceso de micropeletización aumenta la densidad a 0.5 – 0.6 t/Nm³. Esto reduce los costes de transporte en aproximadamente un 65%, así como el impacto medioambiental del transporte.

Efectos sobre otros medios: Menos tráfico de camiones.

Economía: No disponible.

Aplicabilidad: Plantas nuevas y existentes en las que debe manipularse vapores de sílice. SiMn en polvo, FeCr en polvo, y óxidos de manganeso y hierro.

Bibliografía: [tm 144, Elkem 1998].

9.3.9 Tratamiento de aguas

Los sistemas de tratamiento existentes se indica que son de un alto estándar. Toda el agua residual debe ser tratada para eliminar los metales disueltos y sólidos. Las técnicas detalladas en el Capítulo 2 son las técnicas a considerar. En una serie de instalaciones, el agua de refrigeración y las aguas residuales tratadas, incluida el agua de lluvia, son reutilizadas o recicladas dentro de los procesos.

Se requiere tratamiento de aguas en los procesos con lavadores húmedos y procesos de granulación, ya que los sólidos en suspensión deben eliminarse antes de recircular el agua. Para conseguir niveles aceptables de componentes nocivos, en algunos casos puede ser necesario limpiar el sangrado que debe extraerse del circuito de agua de lavado. Esto puede realizarse utilizando filtros de arena o de carbón activo, o agregando agentes químicos adecuados para precipitar los componentes nocivos.

9.3.10 Reducción de residuos de proceso

Los procesos y las vías de reciclaje discutidos anteriormente en la sección de niveles actuales de emisiones y consumos para los distintos metales refractarios son técnicas a considerar en la determinación de las MTD. El factor más importante a reducir es el impacto medioambiental de la evacuación de residuos como desechos lo constituyen medidas integradas en los procesos que producen la generación de menor cantidad de residuos. Si se minimiza la cantidad de residuos de proceso utilizando medidas primarias, debe reciclarse o reutilizarse una cantidad lo mayor posible. Las materias primas específicas influirán sobre el proceso escogido en último término. Las técnicas discutidas en el Capítulo 2 deben también tenerse en consideración en conjunción con estos procesos.

9.3.11 Técnicas para reducir el consumo global de energía

Como ya se ha indicado al presentar el consumo bruto total de energía en la sección 9.2.1 de este capítulo, la producción de ferroaleaciones es un proceso que consume energía. Para los procesos de escoria que producen FeCr AC o FeMn AC en hornos cerrados, el consumo de coque para el proceso del horno en sí está en el rango de 420 - 520 kg/tonelada. La pre-reducción del mineral puede realizarse utilizando hulla u otros carbones baratos como fuente de energía y como reductor. Esto reduce el consumo tanto de coque como de electricidad en el horno de reducción, pero puede aumentar el consumo total de materiales carbonosos y el consumo bruto de energía del proceso en su conjunto.

Si se supone que todo este carbono se convierte en CO, es decir, si no hay reducción por parte del CO gas y no se pierde carbono, el carbono puede en teoría recuperarse como CO gas. Este podría luego usarse como combustible para recuperar energía, tanto mediante su combustión sobre la parte superior de un horno semicerrado, o mediante su recogida desde un horno cerrado para su uso posterior. La cantidad estaría por ejemplo entre 770 y 1.050 kg de CO/tonelada de FeCr. Esto equivaldría a entre 2.160 y 2.950 kWh/tonelada. En la práctica estas cifras serían probablemente un 5 - 15% inferiores. La cantidad resultante de CO₂ producido por el proceso del horno sólo estaría entre 1.250 y 1.650 kg/tonelada.

Por ejemplo, en una planta de FeCr noruega, el balance de recuperación y utilización de CO en 1998 fue el siguiente:

Tabla 9.22: Energía recuperable y recuperada total

Recuperación y utilización de energía	Energía kWh/t
Energía total recuperable.	2.090
Energía total recuperada, incluido uso interno de 190 kWh/t (sinterización, secado de coque, calentamiento de cucharas):	1.460
Combustión en antorcha:	630

La energía recuperable en este caso no es una cifra teórica, sino el CO gas recuperado y usado interna y externamente más el exceso de gas quemado en antorcha. El balance de energía total para toda la planta fue el siguiente:

Tabla 9.23: Balance total de energía para una fundición de FeCr

Consumo y recuperación de energía	Energía kWh/t
Energía eléctrica:	4.060
Energía potencial en coque:	4.430
CO gas recuperado, incluido uso interno de energía de 190 kWh/t:	1.460
Consumo total de energía de la planta:	7.220

No puede hacerse un balance similar para las otras vías de proceso, debido a la falta de información suficientemente detallada. No obstante, puede hacerse un balance aproximado, que incluye sólo las cifras del consumo energético de “combustible” o “proceso”, es decir, la energía eléctrica y el coque y gas utilizados como combustibles, como se muestra en la tabla siguiente. No incluye una comparación del consumo de reductor y de las eficacias de recuperación de energía del CO gas.

Tabla 9.24: Comparación del consumo energético eléctrico y de combustibles

Fuente de energía	Proceso convencional (1) kWh/t	Proceso convencional, sinterización, horno cerrado kWh/t	Proceso horno cerrado y peletización/sinterización con precalentamiento (3) kWh/t
Electricidad	3.800 - 4.500	4.060	3.100 - 3.500
Sinterización	0	880 (2)	0
Peletización/sinterización	0	0	275 - 500(3)
Precalentamiento	0	0	500 - 700 (4)
Otras	0- 2700 (5)	190	100 - 200
Total	3.800 - 7.200	5.130	3.975 - 4.900

Notas:

(N 1) Horno convencional abierto, semicerrado o cerrado con mineral en trozos y/o briquetas/finos.

(N 2) Energía del menudo de coque utilizado en el proceso de sinterización.

(N 3) Suponiendo que un 60% del mineral es en pelets.

(N 4) Precalentamiento a 700 °C.

Esta tabla muestra que la diferencia en el consumo de energía del proceso entre las alternativas de producción no es muy grande. De hecho, las vías de proceso “convencionales” pueden suponer una ventaja si una parte considerable de la energía recuperable puede venderse externamente. Muchas veces las plantas no disponen de clientes de energía externos. En este caso la opción aconsejable sería la elección de una vía de proceso que pueda utilizar el calor recuperado, bien para fases de proceso adicionales que aumenten su eficacia y producción, bien para producción de energía.

Un punto importante del proceso de horno eléctrico cerrado, que utiliza peletización/sinterización y precalentamiento, es minimizar el uso de carbón fósil por tonelada de aleación producida, lo que también minimiza la emisión específica de CO₂. No obstante, la peletización/sinterización sólo reducirá el impacto de los gases de efecto invernadero si un proceso alternativo, menos eficaz energéticamente, conduce a un déficit de CO gas.

La calidad del mineral es también un factor importante para el consumo de energía. De primordial importancia es el contenido de óxido metálico y la relación de metal no férreo/hierro, que deben ser ambas lo más altas posible. En segundo lugar, el contenido de minerales de ganga debe ser lo más bajo posible en el mineral o en la mezcla de minerales (esto será en parte consecuencia de la gran cantidad de óxido metálico), y de una composición que minimice el uso de aditivos de escoria. Esto reducirá la cantidad de escoria, y por consiguiente la proporción de energía eléctrica necesaria para fundir escoria.

Por lo que respecta al uso de energía, la desventaja de los hornos de fundición utilizados sin recuperación de energía es la gran cantidad de energía perdida como CO en gas de escape y como calor residual. Por ejemplo, en la producción de FeSi y silicio metal, sólo alrededor del 32% de la energía consumida es energía química en el producto, lo que significa que alrededor del 68% de la energía se pierde como calor en el gas de escape del horno [tm 152, A. Schei, J.K.Tuset, H. Tveit, 1998]. La energía puede recuperarse de los circuitos de refrigeración en forma de agua caliente y del gas de escape en forma de calor que puede transferirse a vapor a alta presión y posteriormente transformarse en energía eléctrica u utilizando el contenido de CO directamente como combustible secundario.

Hay algunas mejoras directas que pueden realizarse en la planta para reducir el consumo de energía, como ejecutar el proceso con un alto rendimiento de metal, mejorando el diseño del horno para conseguir menores pérdidas de energía. Además de las mejoras directas en la planta,

alrededor de un 15 – 20% de la energía eléctrica consumida por el horno de arco eléctrico puede recuperarse en forma de electricidad por un sistema de recuperación de energía. Este porcentaje es considerablemente mayor para un sistema que produzca electricidad y utilice la energía térmica de la refrigeración del horno y del volumen de gas de escape. Esto es así en el caso de que el CO gas se utilice directamente como combustible secundario en sustitución de combustibles fósiles. Los siguientes ejemplos muestran las posibilidades de recuperar energía de los distintos tipos de horno utilizados en la industria de ferroaleaciones.

EJEMPLO 9.08 RECUPERACIÓN DE ENERGÍA Y UTILIZACIÓN DEL CO DE UN HORNO DE ARCO ELÉCTRICO CERRADO

Descripción: La principal parte del proceso es un horno de arco eléctrico que genera un gas de escape rico en CO (70 – 90% de CO). El gas de escape se limpia utilizando un lavador húmedo antes de su uso como combustible secundario. Una posibilidad es la combustión con aire en una caldera de vapor. El vapor se alimenta a una serie de turbinas de alta y baja presión. La energía se recupera en forma de electricidad.

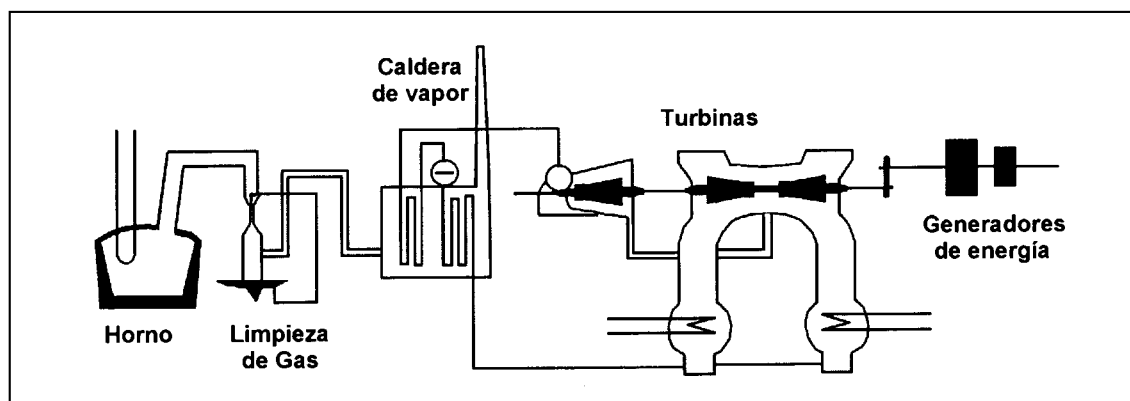


Figura 9.18: Uso directo del CO gas para la producción de energía eléctrica.

Principales beneficios medioambientales: La recuperación de energía eléctrica del CO gas reduce el consumo energético global del proceso, lo que tiene la consecuencia de minimizar el impacto sobre el calentamiento global derivado de la emisión de CO₂ de la combustión de combustible fósil.

Datos operativos:

Vapor producido	35 – 40 toneladas/h
Recuperación de energía	70 GWh/a = 13,5% del aporte de energía eléctrica

Efectos sobre otros medios: La energía recuperada sustituye en muchos casos los combustibles fósiles como petróleo o carbón y reducen por lo tanto al mismo tiempo las emisiones de SO₂.

Economía: Una indicación de coste es de aproximadamente 0,025 € por kWh (tipo de interés efectivo 7% y duración de 15 años).

Aplicabilidad: Todas las plantas nuevas y existentes de producción de FeCr, FeMn y SiMn en hornos cerrados.

Bibliografía: [tm 151, Energy Recovery in the Norwegian Ferro Alloy Industry, 1995] [tm 157, 10th International Ferro-alloys conference, 1994]

Además de la producción de electricidad, el CO gas puede también transferirse mediante conducciones en la zona de la planta y utilizarse como combustible secundario para muchos fines. Las mejores aplicaciones se consiguen en la combustión directa en sustitución de combustibles fósiles, como aceite pesado o hulla. En la producción de FeCr, FeMn y SiMn, el CO gas puede utilizarse para secar el coque y otras materias primas. El CO gas puede también usarse como combustible en el horno de sinterización de correa de acero con objeto de reducir el consumo de energía primaria del horno. En la producción de FeCr, el CO gas se utiliza para precalentar el material de carga lo que reduce el consumo de energía en 70-90 kWh por cada aumento de 100 °C en la temperatura de precalentamiento. También puede usarse en una planta de acero inoxidable adjunta [tm 141, Finland 1998]

El gas rico en CO puede también limpiarse y suministrarse como gas de síntesis a una planta química próxima en la que se utilice como materia prima.

En un horno semicerrado, el CO gas del horno de fundición se combustiona en el aire de aspiración, lo que crea un gas de escape caliente a unos 400 – 800 °C que también puede alcanzar picos de hasta 1.200 °C. Los hornos pueden estar equipados con un sistema integrado de recuperación de energía, que contiene los siguientes componentes:

- Campana de escape con conducciones para el horno
- Caldera de recuperación de calor
- Sistema de alimentación de agua
- Sistema de distribución de calor o turbina de vapor con generador y condensador

EJEMPLO 9.09 RECUPERACIÓN DE ENERGÍA DE UN HORNO DE ARCO ELÉCTRICO SEMICERRADO

Descripción: La energía del gas de escape caliente del horno puede recuperarse en una caldera de recuperación de calor, que produce vapor sobrecalentado. Se utilizan calderas con conducciones de agua relativamente convencionales, con secciones de sobrecalentador, economizador y condensador, en combinación con un sistema de limpieza eficaz para mantener las superficies de calentamiento limpias en contacto con los gases de combustión fuertemente contaminados de polvo.

La campana situada sobre el horno está fuertemente expuesta al calor interno del horno, y está refrigerada convencionalmente con un sistema de conducción de agua con revestimiento cerámico. Alrededor del 25% de las emisiones de calor del horno se pierden en el agua de refrigeración de la campana superior. Para recuperación de energía, la campana superior puede refrigerarse mediante conductos de agua a alta presión no blindados, que producen vapor para el sistema de caldera de recuperación. Este tipo de campanas existen y contribuyen sustancialmente a la recuperación de energía.

El vapor puede utilizarse en una turbina de contrapresión para producir electricidad o venderse a un taller vecino. El sistema de recuperación puede también diseñarse para producir asimismo agua caliente, que puede ser utilizada por un sistema de calefacción local.

Principales beneficios medioambientales: La recuperación de energía del gas de escape caliente reduce el consumo global de energía, lo que minimiza por lo tanto el impacto sobre el calentamiento global de la emisión de CO₂ de la combustión de combustibles fósiles. La energía del gas de escape supone una gran fuente de energía disponible y parcialmente no explotada que puede proporcionar más electricidad sin contaminación ni emisión adicional de CO₂.

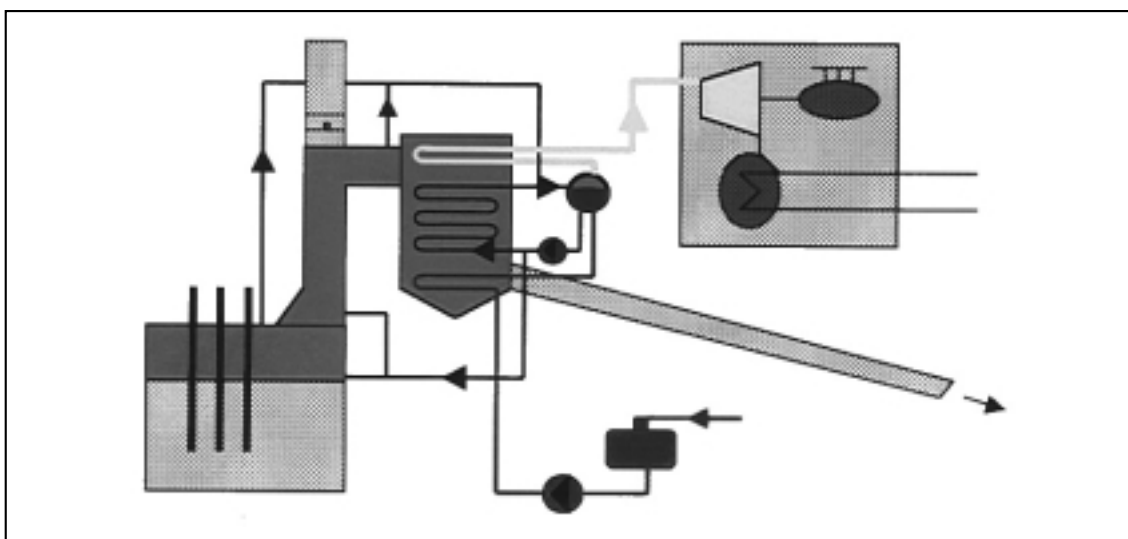


Figura 9.19: Recuperación de energía de un horno semicerrado.

Datos operativos: La energía del gas de escape puede usarse para producir energía eléctrica, energía calorífica o ambas a la vez. Si el calor residual se utiliza para energía eléctrica, la recuperación es del 28 - 33% del consumo de energía. Alternativamente, el vapor puede recogerse a presión media y utilizarse para calefacción sectorial, y la recuperación aumentará hasta aproximadamente un 80 - 90%. Sin embargo, entonces sólo se recupera un 20% del calor residual como energía eléctrica. La demanda de calefacción sectorial varía con frecuencia a lo largo del año, por lo que la solución más eficaz es la co-generación de energía eléctrica y energía calorífica para suministrar calor sólo cuando se requiera.

Efectos sobre otros medios: La energía recuperada sustituye en muchos casos a los combustibles fósiles como petróleo o carbón y reduce por lo tanto al mismo tiempo la emisión de SO₂. La recuperación de energía no produce contaminación, ya que la composición del gas de combustión no es alterada por la recuperación. La emisión de aire y agua de refrigeración caliente de la planta se reduce. La recuperación de energía no crea cambios visuales en el paisaje.

Economía: Se han facilitado dos estudios económicos de casos prácticos. Los siguientes resultados deben tomarse como una indicación de costes, ya que los datos de costes exactos dependen en gran medida de las circunstancias específicas de la planta.

Primer Caso:

Se considera una planta con 3 hornos y un consumo total de energía eléctrica de unos 117 MW. Los hornos están equipados con campanas del tipo convencional. La energía eléctrica neta recuperada será de 317,6 GWh/a, lo que equivale al 32,9% del consumo de energía. La amortización de la inversión de 43,1 M € durante 15 años al 7% de interés arroja un coste de inversión de 4,73 M €/a. El coste de la electricidad es de aproximadamente 0,016 - 0,017 €/kWh.

Coste de inversión	4,73 M €
Mano de obra (5,5 años-hombre)	0.25 M €
Total	5.76 M €

Segundo Caso:

Una producción de FeSi con un consumo de electricidad de 60 MW que utiliza un horno semicerrado con una temperatura del gas de escape de unos 750 °C. La caldera de recuperación

se compone de 3 secciones y cada sección consta de 4 economizadores, 2 evaporadores y 4 sobrecalentadores. El gas sale de la caldera a aproximadamente 170 °C. El vapor sobrecalentado producido se alimenta a una turbina multietapa. El generador produce 17 MW de energía eléctrica, equivalente a 90 GWh/a, que corresponde al 28% de la energía del gas de combustión y al 16,5% del consumo de energía del horno. Los costes de inversión para la planta de recuperación en 1987 fueron de unos 11,7 M € (Amortización a 20 años, interés del 11,5%, coste de electricidad 0.02 €/kWh)

Coste de inversión	1.81 M €
Operación y mantenimiento	0.45 M €
Mano de obra (5,5 años-hombre)	0.25 M €
Total	2.51 M €

Aplicabilidad: La tecnología es en general aplicable a plantas nuevas y existentes. Dado que esta fuente de energía normalmente se presenta en instalaciones existentes, una de las demandas obvias para la recuperación de energía es que sea aplicable a las plantas existentes.

Bibliografía:

- [tm 186, ABB, Energy recovery in the ferro-silicon industry 1999]
- [tm 187, Elkem, Energy recovery from hot gas in ferro-alloy and silicon industry 1999]
- [tm 151, Energy recovery in the Norwegian ferro-alloy industry 1995]
- [tm 152, A. Schei, J.K. Tuset, H. Tveit, High Silicon Alloys 1998]
- [tm 157, 10th International Ferro-alloys conference 1994]
- [tm 199, Finkeldei, Reports from several plant visits in Sweden and Norway 1998]

EJEMPLO 9.10 RECUPERACIÓN DE ENERGÍA DEL GAS DE ESCAPE DE UN ALTO HORNO

Descripción: La producción de FeMn AC en un alto horno produce una gran cantidad de gas de escape rico en CO. Este CO gas puede usarse en parte como combustible secundario para precalentar el tiro en las estufas calientes. El exceso de gas se quema en una planta energética adyacente para producir electricidad.

Principales beneficios medioambientales: El uso del CO gas reduce el consumo energético global y el consumo de coque del proceso, lo que tiene la consecuencia de minimizar el impacto sobre el calentamiento global derivado de la combustión de combustible fósil.

Datos operativos:

Recuperación de energía global de la planta (La energía se transforma en el producto y se recupera en las estufas calientes y mediante producción de electricidad)	52%
Energía recuperada como energía eléctrica y térmica	23,5%

Efectos sobre otros medios: La limpieza del gas de escape del alto horno es inevitable y por consiguiente induce la producción de agua residual y de residuos sólidos. Cabe esperar que el precalentamiento de los medios de combustible y un aumento de la temperatura del gas de combustión produzca mayores emisiones de NO_x calientes. La aplicación de quemadores modernos puede reducir las emisiones de NO_x.

Economía: Los elevados costes de inversión se compensan en gran medida con el ahorro de energía al precalentar el tiro y con los ingresos generados por la venta de energía eléctrica.

Aplicabilidad: Aplicable a altos hornos de producción de FeMn AC.

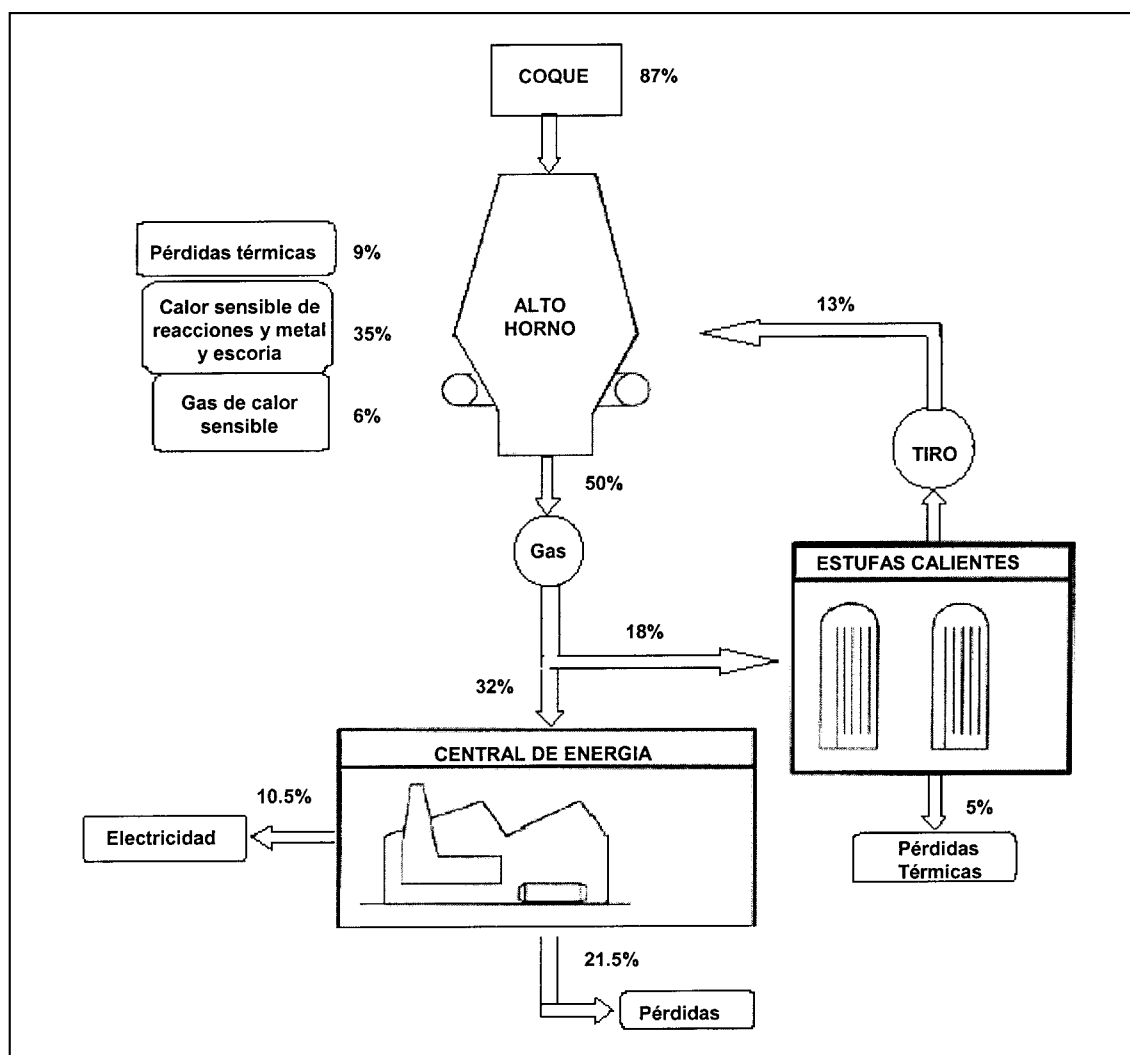


Figura 9.20: Sistema de recuperación de energía para un alto horno.

Bibliografía:

[tm 195, SFPO 1999]

[tm 199, Finkeldei, Reports from several plant visits 1998]

[Documento de MTD sobre hierro y acero]

Para la producción de FeSi y Si metal se ha señalado que un horno de fundición que gire lentamente puede contribuir a la reducción del consumo energético global en aproximadamente un 10% y aumentar el rendimiento del metal.

Las posibilidades de recuperación de energía arriba indicadas están siendo aplicadas actualmente en diversos sistemas en el sector de las ferroaleaciones y han funcionado satisfactoriamente durante muchos años. No obstante, debe señalarse que un sistema de recuperación de energía apropiado comporta un elevado coste de inversión. Teniendo en consideración las condiciones locales, como los precios energéticos locales, los periodos de producción y la ausencia de posibles clientes, el rendimiento de las inversiones puede no ser suficiente en muchos casos para justificar este tipo de inversiones desde el punto de vista económico.

9.4 Mejores Técnicas Disponibles

Para la comprensión de esta sección y de su contenido, se llama la atención del lector al prefacio de este documento, y en particular a la sección quinta del prefacio: “Cómo entender y utilizar el presente documento”. Las técnicas y niveles asociados de emisiones y/o consumos, o rangos de niveles, presentados en esta sección han sido determinados mediante un proceso iterativo que comporta los siguientes pasos:

- Identificación de los aspectos medioambientales claves del sector, que para la producción de ferroaleaciones son polvo y vapores, CO y CO₂ gas, SO₂, recuperación de energía, aguas residuales y residuos como lodo, polvo de filtro y escoria.
- Examen de las técnicas más relevantes para tratar estos aspectos clave.
- Identificación de los mejores niveles de comportamiento medioambiental, sobre la base de los datos disponibles en la Unión Europea y en todo el mundo.
- Examen de las condiciones en las que se consiguen estos niveles de comportamiento, como costes, efectos sobre otros medios o razones principales de la puesta en práctica de estas técnicas.
- Selección de las mejores técnicas disponibles (MTD) y de los niveles asociados de emisión y/o consumo para este sector en un sentido general, todo ello de acuerdo con el Artículo 2(11) y el Anexo IV de la Directiva.

La evaluación experta por parte de la Oficina Europea de IPPC y el Grupo Técnico de Trabajo (TWG) ha desempeñado un papel clave en cada uno de estos pasos y el modo en que aquí se presenta la información.

Sobre la base de estas técnicas de evaluación, y en la medida de lo posible, en este capítulo se presentan niveles de emisiones y consumos, asociados con el uso de las mejores técnicas disponibles, que se consideran apropiados para el sector en su conjunto y en muchos casos reflejan el funcionamiento real de algunas instalaciones del sector. Cuando se presentan niveles de emisiones o consumos “asociados con las mejores técnicas disponibles”, debe entenderse que ello significa que tales niveles representan el comportamiento medioambiental que podría preverse como resultado de la aplicación, en este sector, de las técnicas descritas, teniendo en cuenta el equilibrio de costes y ventajas inherente a la definición de las MTD. No obstante, no son valores límite de consumo o emisión ni deben entenderse como tales. En algunos casos puede ser técnicamente posible conseguir mejores niveles de emisiones o consumos, pero debido a los costes involucrados o por la consideración de efectos sobre otros medios, no se consideran apropiados como mejor técnica disponible para el sector en su conjunto. No obstante, tales niveles pueden ser considerados justificados en casos más específicos en los que existan motivos especiales de puesta en práctica.

Los niveles de emisiones y consumos asociados con el uso de las mejores técnicas disponibles deben ser contemplados en el contexto de con las condiciones de referencia que se especifiquen (ej. periodos de promedio).

El concepto de “niveles asociados con las MTD” arriba descrito debe distinguirse del término “nivel obtenible” utilizado en otros lugares de este documento. Cuando un nivel se describe como “obtenible” usando una técnica particular o una combinación de técnicas, debe entenderse que significa que se puede esperar conseguir el nivel a lo largo de un periodo de tiempo sustancial en una instalación o proceso bien mantenido y gestionado mediante tales técnicas.

Cuando se hallan disponibles, se facilitan datos relativos a costes junto con las técnicas presentadas en el capítulo anterior. Estos dan una indicación aproximada de la magnitud de los costes involucrados. No obstante, el coste real de la aplicación de una técnica dependerá mucho

de la situación específica relativa, por ejemplo, a los impuestos, tasas y características técnicas de la instalación en cuestión. No es posible evaluar con detalle estos factores específicos de cada centro de producción. En ausencia de datos relativos a costes, las conclusiones sobre la viabilidad económica de las técnicas se extraen a partir de observaciones de las instalaciones existentes.

La intención es que las mejores técnicas disponibles generales de este capítulo sean un punto de referencia en relación al cual se juzgue el comportamiento presente de una instalación o se estudie una propuesta de una nueva instalación. De este modo servirán de ayuda en la determinación de las condiciones apropiadas “basadas en las mejores técnicas disponibles” para la instalación, o en el establecimiento de reglamentos de aplicación general conforme al Artículo 9(8). Esta previsto que las nuevas instalaciones puedan diseñarse para tener un comportamiento igual o incluso mejor que los niveles generales para las mejores técnicas disponibles aquí presentados. También se considera que las instalaciones existentes podrían moverse hacia los niveles generales para las mejores técnicas disponibles o incluso mejorarlos, con arreglo a la aplicabilidad técnica y económica de las técnicas en cada caso.

Aunque los BREFs no establecen normas de cumplimiento legal, tienen por finalidad facilitar información que sirva de referencia a la industria, los Estados miembros y el público acerca de los niveles obtenibles de emisiones y consumos al utilizar las técnicas especificadas. Los valores límite apropiados para cualquier caso específico deberán determinarse teniendo en cuenta los objetivos de la Directiva IPPC y las consideraciones locales.

9.4.1 Manipulación y almacenamiento de materiales

Las conclusiones extraídas para las Mejores Técnicas Disponibles para las etapas de manipulación y almacenamiento de materiales se detallan en la sección 2.17 de este documento, y son aplicables a los materiales de este capítulo.

9.4.2 Selección de procesos

9.4.2.1 Técnicas de pretratamiento

Las técnicas presentadas en el Capítulo 2 para el preproceso de materias primas son en parte MTD para este sector. Según las técnicas a considerar que se presentan para técnicas de pretratamiento, las MTD para este sector se consideran las siguientes:

- Se utiliza preferiblemente un horno de cuba para secado de coque cuando es apropiado el uso de energía recuperada o del gas de escape rico en CO del horno de fundición como combustible secundario. Se utilizan filtros de bolsa para limpiar el gas de escape, con un nivel asociado de emisión de polvo de 5 mg/Nm³.
- Puede usarse un horno de secado rotatorio para el secado o desengrase de materias primas secundarias como virutas o chatarra de metal. Par el secado se utilizan filtros de bolsa para limpiar el gas de escape, con un nivel asociado de emisión de polvo de 5 mg/Nm³, mientras que para el desengrase la eliminación óptima se consigue mediante el uso de postcombustión y un filtro cerámico subsiguiente, que ofrece la posibilidad de reciclar el aire caliente al horno de secado.
- Para el desengrase de materia prima secundaria puede usarse postcombustión con el fin de destruir los COVs. Es conveniente un tiempo de estancia de 2 seg. y una temperatura mínima de 850 °C, mientras que tiempos de estancia más cortos (0,5 seg.) pueden producir una destrucción incompleta de COVs, aunque esto debe demostrarse a nivel local. El

tiempo de estancia puede optimizarse con el fin de minimizar la emisión de COVs y el uso de energía y subsiguientemente la emisión de CO₂ y otros productos de combustión.

- La molturación húmeda, el filtrado y la peletización producen una mayor superficie específica para la cromita y mejoran la velocidad de reducción más tarde en el proceso de fundición. Un efecto adicional es la cantidad reducida de polvo generada por el proceso de fundición. Peletizando los finos, las emisiones fugitivas se reducen y esto permite usar el material fino más comúnmente disponible en el mundo.

9.4.2.2 Sinterización

Las técnicas presentadas en el Capítulo 2 para sinterización serán parte de las MTD para este sector. Además, la técnica a considerar que se presenta para sinterización se considera como MTD para sinterización de cromita. El uso de CO como combustible secundario es adecuado pero depende del tipo de horno utilizado. Los niveles asociados de emisión y consumo son los presentados en el ejemplo.

9.4.2.3 Pre-reducción y precalentamiento

La tecnología de pre-reducción los minerales y concentrados se aplica plenamente sólo en dos plantas en todos el mundo. Como se ha informado, existen todavía algunos problemas en la operación de esta tecnología [tm 141, Finland, 1999]. Por consiguiente, la pre-reducción no se recomienda como MTD general para este sector. No obstante, de cara al futuro, la pre-reducción de cromita y también de mineral de manganeso parece ser una técnica muy prometedora, ya que permite una reducción sustancial del consumo energético de la unidad, es decir una reducción de la energía eléctrica requerida en el proceso de fundición subsiguiente. Esto puede asimismo aumentar la productividad del horno. El mineral de manganeso pre-reducido puede desempeñar también un importante papel en el futuro para reducir el elevado consumo de coque de la producción de FeMn AC en un alto horno.

El precalentamiento de los materiales de carga es adecuado en la medida de lo posible. La combustión del CO gas de los hornos de fundición cerrados proporciona energía en forma de calor para precalentar por ejemplo la carga del horno en la producción de FeCr. El precalentamiento reduce el consumo de energía eléctrica en unos 70 - 90 kWh/100 °C de aumento en la temperatura de precalentamiento del horno. La capacidad de producción de un horno aumenta asimismo con el precalentamiento de los materiales de carga.

9.4.2.4 Proceso de fundición

Según las distintas ferroaleaciones producidas y los distintos impactos medioambientales de los procesos, que están influenciados por el sistema de fundición, los hornos de fundición presentados en las dos tablas siguientes se consideran como MTD para este sector.

Los hornos considerados son en general todos aplicables a plantas nuevas y existentes. No obstante, debe tenerse en cuenta la larga vida de los hornos y el altísimo coste de construir un horno nuevo o sustituir un horno existente. Por consiguiente, las mejores técnicas disponibles para hornos de fundición son sólo aplicables para plantas nuevas y para plantas que precisen claramente un cambio o sustitución del horno. Esto es especialmente cierto a la hora de sustituir un horno abierto por uno cerrado, ya que los componentes principales de la técnica de eliminación deben cambiarse asimismo.

El horno abierto en sí no tiene un consumo eléctrico o de coque considerablemente mayor, pero grandes cantidades de aire ambiente frío son aspiradas al horno para quemar el CO presente en el gas de escape. Esto tiene como consecuencia un flujo volumétrico muy grande de gas residual, que no permite la recuperación de su contenido energético dado que el nivel de temperatura es bajo y el caudal grande para poder construir intercambiadores de calor técnica y económicamente eficaces. El CO generado por el proceso de fundición se transforma en este caso en CO₂ y calor sin utilizar su contenido energético, que se pierde. Debido a esto, el horno abierto no ha sido considerado como MTD, pero puede tolerarse si las condiciones locales, por ejemplo los costes energéticos locales, los periodos de producción y la ausencia de posibles clientes no permiten la recuperación de energía desde un horno semicerrado en condiciones económicamente viables.

Para los hornos abiertos existentes, la actualización con una campana apropiada con el fin de cambiar el horno abierto a un horno semicerrado es adecuada y posible. Aplicando una campana muy cercana es posible limitar la infiltración de aire, pero al mismo tiempo suministrar bastante aire para combustionar el CO generado en el horno. La definición de la temperatura del gas de salida, que es de unos 300 – 400 °C para un horno abierto y de unos 600 - 800 °C para un horno semicerrado, puede utilizarse para hacer la distinción entre hornos abiertos y semicerrados. El caudal volumétrico, que puede ser de hasta 100.000 Nm³/t de metal para un horno abierto y de hasta 50.000 Nm³/t de metal para un horno semicerrado, puede usarse como indicación. Debido a la mayor temperatura del gas en un horno semicerrado, puede entonces tenerse en consideración la instalación de un sistema apropiado de recuperación de energía, ya que la principal ventaja de un horno semicerrado es la posibilidad de recuperar una parte considerable del calor del proceso. La recuperación de energía puede realizarse produciendo vapor en una caldera de recuperación y transformándola en energía eléctrica.

Para un horno semicerrado con una campana casi cerrada, cabe resaltar asimismo que la inversión en un sistema de recogida y eliminación es proporcional al caudal volumétrico de gas, por lo que hay que insistir en la minimización del volumen de gas. Esto tendrá asimismo efecto sobre el impacto medioambiental relativo a la cantidad total de polvo emitido. Suponiendo que se utilice un filtro de bolsa con la misma eficacia de filtración, la cantidad de polvo emitida a la atmósfera se reducirá en la misma medida que se reduzca el caudal volumétrico de gas.

9.4.2.5 Control de proceso

Las técnicas presentadas en las distintas secciones del Capítulo 2 que describen las posibilidades de control del proceso mediante sistemas computerizados son parte de las MTD para este sector. Las más importantes se considera que son:

- Control de la operación de los hornos para optimizar las condiciones operativas. Los parámetros clave son la presión y la temperatura en distintos puntos del horno y el sistema de manipulación de gas, las concentraciones de oxígeno y monóxido de carbono, y la presión del sistema.
- Control de proceso utilizando métodos relevantes de modo que sea posible mantener las condiciones operativas al nivel óptimo y proporcionar alarmas para las condiciones que estén fuera del rango operativo aceptable.
- Los operarios deben recibir formación e instrucciones sobre los parámetros operativos correctos y los parámetros de control.
- El uso de una buena práctica de mantenimiento para las plantas de proceso, sistemas de eliminación y otros procesos asociados. Debe adoptarse un sistema de inspección.

Tabla 9.25: Hornos de fundición considerados como MTD para la producción de ferroaleaciones

Horno de fundición	Ferroaleaciones producidas	Aplicaciones		Comentarios
		Técnica de eliminación	Recuperación de energía	
Horno de arco eléctrico semicerrado	FeCr AC	Filtro de bolsa	Puede recuperarse energía calórica	
	FeSi, Si metal	Filtro de bolsa	Puede recuperarse energía calórica	
	FeMn AC, SiMn	Filtro de bolsa	Puede recuperarse energía calórica	
	Se producen otras ferroaleaciones por reducción carbotérmica Recuperación de aleaciones de residuos de acería	Filtro de bolsa de dos etapas con inyección de carbón activado o lavador Venturi y PE húmedo y eliminación de mercurio mediante un filtro de selenio	Puede recuperarse energía calórica Puede recuperarse energía calórica	Las ferroaleaciones especiales se producen normalmente sólo en pequeñas cantidades, por lo que la energía que puede recuperarse es baja en comparación con las ferroaleaciones en masa. También pueden usarse hornos semicerrados para la producción de FeV en que hay que refundir finos.
Horno de arco eléctrico cerrado	HC FeCr	Lavador húmedo o Sistema de limpieza seco	Puede recuperarse energía del CO, que puede usarse como combustible secundario	Los hornos cerrados se utilizan en conexión con distintas técnicas de pretratamiento y periféricas, como plantas de sinterización, hornos de precalentamiento, etc. Todas estas técnicas pueden tener una influencia positiva en el impacto medioambiental, especialmente si se utiliza el gas rico en CO del horno de fundición como combustible.
	HC FeMn, SiMn	Lavador húmedo o Sistema de limpieza seco	Puede recuperarse energía del CO, que puede usarse como combustible secundario	
	Se producen otras ferroaleaciones por reducción carbotérmica, pero no FeSi y Si metal	Lavador húmedo Filtro de bolsa	Puede recuperarse energía del CO, que puede usarse como combustible secundario	Las ferroaleaciones especiales se producen normalmente sólo en pequeñas cantidades, por lo que la energía que puede recuperarse es baja en comparación con las ferroaleaciones en masa. Debido a problemas operativos, FeSi y Si metal todavía no pueden producirse en un horno cerrado.

Tabla 9.26: Hornos de fundición considerados como MTD para la producción de ferroaleaciones

Horno de fundición	Ferroaleaciones producidas	Aplicaciones		Comentarios
		Técnica de eliminación	Recuperación de energía	
Alto horno	FeMn AC	Captador de polvo, PE y lavador húmedo o Sistema de lavado seco	Recuperación de energía usando el gas de escape rico en CO para calentar las estufas calientes y para producir electricidad	<ul style="list-style-type: none"> Debido al elevado consumo de coque, el alto horno debe ser considerado como MTD sólo si está asociado con una recuperación eficaz del contenido de energía del gas de escape rico en CO. Esto requiere un control de proceso de sofisticado y un sistema de eliminación. Para reducir las emisiones fugitivas debe aplicarse un sistema de campanas apropiado en las tomas de sangrado y canales de colada. En estas condiciones, el alto horno puede funcionar con un bajo impacto medioambiental.
Horno de crisol refractario encerrado en una cámara de reacción	Ferroaleaciones producidas por reducción metalotérmica	Filtro de bolsa	No se practica la recuperación de energía	<ul style="list-style-type: none"> No se practica la recuperación de la energía calórica, ya que la reducción metalotérmica se realiza como proceso discontinuo que sólo requiere un tiempo de reacción corto. Debido a la naturaleza biotóxica del flúor, el uso de espato flúor en la producción de FeMo debe minimizarse en la medida de lo posible o sustituirse.
Horno de solera múltiple	Tostación de mineral de molibdenita	Multiciclones con PE seco, lavador húmedo y planta de desulfurización	No se practica la recuperación de energía del horno	<ul style="list-style-type: none"> Los multiciclones y el PE seco sirven como captador de polvo y el polvo se recicla en el horno. Para la eliminación final de polvo se utiliza un lavador húmedo. La desulfurización tiene lugar en una planta de producción de ácido sulfúrico. La eficacia de la planta de desulfurización debe ser del orden de 98-99% Para plantas nuevas es posible conseguir una conversión del 99,3% de forma continua con el proceso de contacto simple.

9.4.2.6 Operaciones post-horno

Las técnicas presentadas como técnicas a considerar en la determinación de las MTD son asimismo técnicas consideradas como MTD es este sector.

9.4.3 Recogida y eliminación de gases

Las técnicas presentadas en el Capítulo 2 como técnicas de recogida de gases de escape, así como las técnicas de eliminación de aire, son parte de las MTD para este sector. Según las técnicas a considerar presentadas para la recogida y eliminación de vapores/gases, las MTD para este sector son las siguientes:

- Los filtros de bolsa o lavadores húmedos como lavadores en cascada o lavadores Venturi son adecuados para eliminar el polvo de los gases de escape del horno. El nivel asociado es una concentración de menos de 5 mg/Nm³ para un filtro de bolsa y de menos de 10 mg/Nm³ para un lavador húmedo.
- Pueden conseguirse emisiones de polvo claramente por debajo de los niveles asociados, por ejemplo con filtros de bolsa con membrana si las normativas de calidad atmosférica local o la presencia de compuestos metálicos nocivos lo hace necesario.
- Algunos metales tienen compuestos tóxicos que pueden ser emitidos de los procesos, por lo que deben reducirse. Para compuestos metálicos como níquel, vanadio, cromo, manganeso, etc. como parte del polvo total, pueden conseguirse emisiones muchos más bajas que las emisiones de polvo asociada de 5 mg/Nm³ para un filtro de bolsa y de 10 mg/Nm³ para un lavador húmedo. Para compuestos de níquel, el nivel asociado son emisiones por debajo de 1 mg/Nm³.
- En la recuperación de ferroaleaciones a partir de residuos de acerías, es necesario reducir las emisiones de polvo y metales volátiles, especialmente mercurio y en menor medida cadmio. Esto puede hacerse mediante un filtro de bolsa de dos etapas con inyección de carón activado o coque de lignito. Alternativamente puede también usarse un lavador Venturi de 3 pasos combinado con un precipitador electrostático húmedo y un filtro de selenio.
- Para metales vaporizados tóxicos como mercurio, cadmio y plomo, que formen parte del gas de escape, el nivel de emisiones asociado es de menos de 0,2 mg/Nm³.
- Los sistemas de campanas apropiados conectados con un filtro de bolsa son la opción preferida para la recogida y limpieza de los vapores de sangrado y moldeo. Un diseño adecuado y un buen mantenimiento puede asegurar una elevada eficacia de captura.
- El contenido de dióxido de azufre del gas de escape de tostación de molibdenita debe ser eliminado y convertirse preferiblemente en ácido sulfúrico. La eficacia de conversión asociada para una planta de contacto simple es del 98-99%. En plantas nuevas puede alcanzarse una conversión del 99.3%.

La tabla siguiente resume las emisiones capturadas asociadas con el uso de las mejores técnicas disponibles, así como las técnicas que puede emplearse para alcanzar estos niveles.

Tabla 9.27: Niveles de emisiones a la atmósfera asociados con el uso de las MTD

Contaminante	Rango asociado con el uso de las MTD	Técnicas que pueden usarse para alcanzar estos niveles	Comentarios
Polvo	1 - 5 mg/Nm ³	Filtro de tejido.	Normalmente se utilizan filtros de tejido para eliminar el polvo de los gases de escape de hornos abiertos y semicerrados.
	< 10 mg/Nm ³	Lavador húmedo.	Los sistemas de lavadores se utilizan para eliminar el polvo de los gases de escape de hornos cerrados y altos hornos. Los lavadores Venturi usados para limpiar el gas de escape de un horno cerrado de FeCr AC consiguen emisiones de menos de 50 mg/Nm ³ debido al polvo muy fino que se produce en el horno, pero que nos e emite directamente a la atmósfera. En este caso, el gas de escape rico en CO se utiliza como combustible secundario.
Metales pesados		Filtro de tejido.	Los filtros de tejido de alto rendimiento (ej. filtros de tejido con membrana) pueden conseguir niveles bajos de metales pesados. La concentración de metales pesados está ligada a la concentración de polvo y a la proporción de los metales que forman parte del polvo.
Metales vaporizados (Hg, Cd, y Pb)	< 0,2 mg/Nm ³	Filtro de bolsa de dos etapas con inyección de carbón activado o un lavador Venturi de 3 pasos con un PE húmedo y eliminación de mercurio mediante un filtro de selenio.	En la recuperación de ferroaleaciones a partir de residuos de acería puede haber emisiones de Hg, Cd y Pb.
CO de hornos cerrados SO ₂ de	No se emite directamente a la atmósfera	Recuperación de energía	El CO puede usarse en diversos modos para recuperar el contenido energético.
tostación de molibdenita	Eficacia de conversión 98 – 99%	Planta de desulfurización (planta de contacto simple o doble)	El rendimiento de la planta de tratamiento de gas depende del lote de materia prima y de la carga del horno, por lo que influye en la eficacia de conversión. Con una planta de doble contacto, la eficacia de conversión puede ser superior al 99%, pero debido a la cantidad relativamente baja de azufre en gas de escape del horno de tostación, debe quemarse azufre adicional para asegurar condiciones razonables para la planta de doble contacto.

Nota. Emisiones recogidas solamente.

Las emisiones asociadas se indican como medias diarias basadas en un a monitorización continua durante el periodo operativo. En casos en los que la monitorización continua no es practicable, el valor será el promedio a lo largo del periodo de muestreo. En cuanto al sistema de eliminación empleado, las características del gas y el polvo se tendrán en cuenta en el diseño del sistema, y se utilizará la temperatura correcta.

9.4.4 Agua residual

Las técnicas presentadas en el Capítulo 2 para el tratamiento de efluentes y la reutilización de agua son parte de las MTD para este sector. De acuerdo con las técnicas a considerar que se presentan para el tratamiento de agua, las MTD para este sector se consideran las siguientes:

- Los circuitos cerrados de agua son adecuados para lavadores húmedos, sistemas de refrigeración y procesos de granulación.
- Las purgas de los circuitos cerrados de agua deben ser tratadas para eliminar las partículas y los compuestos metálicos del agua.
- El agua residual tratada debe reciclarse y reutilizarse en la medida de lo posible.
- Los líquidos de lavado deben también ser tratados y analizados antes de su evacuación.
- Contención de los sistemas de desagüe de plantas cuando sea posible y tratamiento de efluentes según su contenido, con análisis antes de su evacuación.
- En el caso de utilizar un sistema de limpieza húmeda en el proceso de recuperación de aleaciones, las purgas del lavador pueden limpiarse mediante:
 - eliminación de cianuros
 - reducción de Cr^{6+} a Cr^{3+} , precipitación de hidróxidos metálicos a pH elevado junto con oxidación de cianuros
 - precipitación de fluoruros y eliminación de partículas del agua en un filtro de arena.

9.4.5 Residuos de proceso

Las técnicas y vías de reciclaje presentadas junto con los niveles de emisiones de residuos en el Capítulo 2 para la minimización de residuos son parte de las MTD para este sector. En general, deben analizarse todos los pasos de proceso con el fin de minimizar la generación de residuos de proceso y agotar las posibilidades de reciclaje y reutilización. De acuerdo con los procesos definidos como técnicas aplicadas, las siguientes formas de reciclaje y reutilización de escoria y de polvo de filtro y lodo se consideran como MTD para este sector:

Tabla 9.28: Reciclaje y reutilización de escoria de la producción de ferroaleaciones

Ferroaleación		Reciclaje y reutilización
FeCr	FeCr AC	<ul style="list-style-type: none">• Las escoria triturada en trozos y granulada se utiliza como material de construcción y para la construcción de carreteras• La escoria puede usarse también para arenado y para la producción de piezas de moldeo refractarias.
	FeCr MC y BC	<ul style="list-style-type: none">• La escoria debe reutilizarse en la medida de lo posible
Recuperación de aleaciones desde residuos de acería		<ul style="list-style-type: none">• La baja basicidad de la escoria asegura la formación de silicatos estables, que son no lixiviables. La escoria puede usarse en diversas aplicaciones de construcción.
FeSi		<ul style="list-style-type: none">• La producción de silicio metal y FeSi es un proceso casi sin escoria (pequeñas cantidades de cuarzo se transforman en escoria < 1%). La escoria no puede ser reciclada al horno.• Durante el refinado de silicio metal y FeSi se producen algunas pequeñas cantidades de escoria de refinado. La escoria no puede ser reciclada al horno.
Silicio metal		
Calcio - silicio		<ul style="list-style-type: none">• La escoria puede ser reciclada al horno.
FeMn	FeMn AC	<ul style="list-style-type: none">• La escoria estándar agotada (bajo contenido de MnO) de un alto horno puede utilizarse como material de construcción.• La escoria rica (alto contenido de MnO) de un alto horno puede venderse como materia prima para la producción de silicomanganeso.• La escoria estándar agotada (bajo contenido de MnO) puede utilizarse como material de construcción.
	FeMn MC	<ul style="list-style-type: none">• La escoria puede usarse como materia prima en la producción de silicomanganeso.
	FeMn BC	<ul style="list-style-type: none">• La escoria puede usarse como materia prima en la producción de silicomanganeso.
SiMn		<ul style="list-style-type: none">• La escoria puede usarse como material de construcción.
FeV		<ul style="list-style-type: none">• La escoria puede usarse como materia prima secundaria en la industria de proceso, por ejemplo para la producción de refractarios.
FeMo		<ul style="list-style-type: none">• Según su composición, la escoria puede venderse para su proceso ulterior.

Notas: Puede realizarse un análisis de los materiales residuales antes de su transferencia a otros centros para poder utilizar las rutas correctas de desecho o recuperación.

La escoria sin utilidad económica y técnica debe ser desechada de todos modos en vertedero. Según su composición, puede ser necesario un tratamiento especial de la escoria antes de su desecho en vertedero.

Tabla 9.29: Reciclaje y reutilización del polvo de filtro recogido y de los lodos de la producción de ferroaleaciones

Ferroaleación		Reciclaje y reutilización
FeCr	FeCr AC	<ul style="list-style-type: none"> El polvo del transporte y la manipulación de materiales triturados, así como el polvo y el lodo de los procesos de pretratamiento, pueden ser reciclados. El polvo de la manipulación de productos de FeCr puede refundirse en el horno o utilizarse en la producción de acero inoxidable.
	FeCr MC y BC	<ul style="list-style-type: none"> El polvo puede reciclarse al horno de fundición.
Recuperación de aleaciones desde residuos de acería		<ul style="list-style-type: none"> El aglomerado de filtro del tratamiento de lodos en el proceso plasmadust puede reciclarse al proceso ISP (Horno de Fundición Imperial) o al proceso en horno Waelz. El polvo del horno de arco eléctrico sumergido tiene un elevado contenido en ZnO (20-60%) y PbO (2 - 6%). Es peletizado y reciclado por la industria del Zn (horno ISF o utilizando el proceso Waelz como paso de concentración intermedio).
FeSi	Silicio - metal Calcio - silicio	<ul style="list-style-type: none"> Los vapores de sílice (microsílice) se recogen en el filtro de bolsa como subproducto. El microsílice se utiliza como aditivo para cementos, ya que aumenta El vapor de sílice (microsílice) se recoge en el filtro de bolsa y se vende como subproducto. El microsílice se vende como aditivo para cemento, ya que aumenta la resistencia del cemento y produce una superficie muy lisa que evita la infiltración de agua en el cemento.
FeMn		
FeMn	HC FeMn	<ul style="list-style-type: none"> La parte gruesa del polvo, que es relativamente rica en manganeso, se aglomera y recicla al horno o se utiliza como materia prima para la producción de silicomanganeso en un horno eléctrico. El polvo fino puede a veces ser de interés para otras industrias o se desecha en vertedero.
	HC FeMn	<ul style="list-style-type: none"> El polvo y el lodo se reciclan o son de interés para otras industrias.
	LC FeMn	
SiMn		<ul style="list-style-type: none"> El polvo y el lodo se reciclan o parcialmente o son de interés para otras industrias.
FeNi		<ul style="list-style-type: none"> El polvo puede reciclarse parcialmente al sistema de alimentación.
FeV		<ul style="list-style-type: none"> El polvo puede reciclarse parcialmente al proceso de fundición. Los finos de FeV se refunden.
Tostación de molibdenita		<ul style="list-style-type: none"> El gas de escape que sale del horno de tostación contiene polvo de hasta un 15% de la alimentación de concentrado. Gran parte del polvo y el lodo de la limpieza del gas de escape pueden reciclarse a la alimentación de concentrado.
FeMo		<ul style="list-style-type: none"> El polvo puede reciclarse parcialmente al proceso de fundición.

Notas: Puede realizarse un análisis de los materiales residuales antes de su transferencia a otros centros para poder utilizar las rutas correctas de desecho o recuperación.

El polvo de filtro y el lodo sin utilidad económica y técnica debe ser desechado de todos modos en vertedero. Debe tenerse cuidado al desechos polvo y lodo, ya que debido a su naturaleza peligrosa puede ser necesario un tratamiento especial antes de su desecho en vertedero.

9.4.6 Recuperación de energía

Las técnicas y principios generales de recuperación de energía presentados en el Capítulo 2 forman parte de las MTD para este sector. Según las técnicas y vías consideradas para la utilización del CO gas o la recuperación de energía calórica de un proceso de fundición, las MTD para recuperación de energía en este sector se consideran como sigue:

Tabla 9.30: MTD para recuperación de energía en la producción de ferroaleaciones

Ferro-aleación	Horno	Medio de energía	Recuperación de energía
FeCr	Cerrado	CO gas	<ul style="list-style-type: none"> • Producción de energía eléctrica • Utilización del CO como combustible en plantas vecinas • Combustión directa para secado, sinterización, precalentamiento de cucharas, etc. • Uso en una planta integrada de FeCr y acero inoxidable
	Semi-cerrado	Calor	<ul style="list-style-type: none"> • Producción de energía eléctrica • Producción de vapor a alta presión y uso en la planta propia o en plantas vecinas • Producción de agua caliente
FeSi Si-metal	Semi-cerrado	Calor	<ul style="list-style-type: none"> • Producción de energía eléctrica • Producción de vapor a alta presión y uso en la planta propia o en plantas vecinas • Producción de agua caliente
FeMn SiMn	Cerrado	CO gas	<ul style="list-style-type: none"> • Producción de energía eléctrica • Uso del CO como materia prima en plantas vecinas • Combustión directa para secado, sinterización, precalentamiento de cucharas, etc.
	Semi-cerrado	Calor	<ul style="list-style-type: none"> • Producción de energía eléctrica • Producción de vapor a alta presión y uso en la planta propia o en plantas vecinas • Producción de agua caliente
			<ul style="list-style-type: none"> • Producción de energía eléctrica • Producción de vapor a alta presión y uso en la planta propia o en plantas vecinas • Producción de agua caliente
FeV	Las ferroaleaciones especiales se producen normalmente sólo en pequeñas cantidades en comparación con las ferroaleaciones en masa. El proceso de fundición tiene lugar normalmente como proceso discontinuo en un horno de crisol refractario. La reacción metalotérmica es exotérmica, y el calor se utiliza como fuente de energía para el proceso, que en algunos casos sólo emplea unos pocos minutos.		
FeMo			
FeW			
FeTi			
FeB			
FeNb			
	La recuperación de energía del exceso de calor de proceso es difícil y no justifica una elevada inversión para un sistema de recuperación de energía.		

Notas:

La combinación de las distintas técnicas de recuperación puede aumentar la eficacia global de un sistema de recuperación de energía.

Las mejores técnicas disponibles arriba indicadas para recuperación de energía son técnicas que son aplicables a plantas nuevas y, en caso de modificación sustancial, a una planta existente. Esto incluye también el caso en que debe sustituirse el horno.

Para plantas existentes, el equipamiento de un horno de fundición con un sistema de recuperación de energía es posible, especialmente cuando se cambia un horno cerrado por un horno semicerrado. El contenido de energía puede luego recuperarse produciendo vapor en una caldera de recuperación en la que la campana del horno puede integrarse de forma ventajosa en el sistema de recuperación y utilizarse como sobrecalentador. El vapor producido puede utilizarse en el proceso o en talleres vecinos, pero casi siempre la mejor solución será su uso para la producción de energía eléctrica.

Al construir un horno cerrado o sustituir un horno existente por uno cerrado, es inevitable

un sistema de limpieza y recuperación del CO gas. El CO, que de otro modo debe ser quemado en antorcha, puede usarse como combustible secundario de alta calidad para una serie de aplicaciones o como materia prima o combustible en talleres vecinos. La quema del CO gas en antorcha sólo es aceptable si temporalmente no hay disponibles clientes dentro o fuera de la planta. El CO gas recuperado puede asimismo utilizarse para la producción de energía eléctrica.

La recuperación de la energía de proceso reduce el consumo de recursos energéticos naturales y en consecuencia contribuye a minimizar las emisiones de CO₂ y el efecto del calentamiento global si el impacto total del proceso y la energía ahorrada en otras partes se incluyen en el balance global de energía y CO₂. La recuperación de energía es por consiguiente una opción deseable y será cada vez más importante en el futuro, pero sólo es adecuada si las condiciones locales (ej. precios locales de energía, presencia de clientes de energía externos y periodos de producción) justifican la inversión. Como ya se ha indicado en la sección de MTD para hornos de fundición, la recuperación de energía está fuertemente relacionada con el tipo de horno empleado (horno semicerrado o cerrado). La recuperación de energía debe por lo tanto verse también en el contexto y los requisitos de la sustitución de los hornos existentes.

9.5 Tecnologías Emergentes

Las siguientes técnicas son técnicas emergentes, lo que significa que no han sido puestas plenamente en práctica en la industria de las ferroaleaciones.

- Se ha investigado el horno de solera rotatorio para la pre-reducción de cromita.
- Los procesos de hulla/oxígeno o fundición-reducción se basan en la energía de combustión de la hulla con oxígeno o con aire enriquecido con oxígeno, para proporcionar la totalidad de los requisitos energéticos para la fundición de cromita a ferrocromo. Diversas empresas han investigado distintas posibilidades.
- El Mintek Blobulator para la granulación de ferrocromo está todavía en la etapa de planta piloto.
- El uso de hornos cerrados para la producción de ferrosilicio y silicio metal no ha sido desarrollado aún con éxito.
- El horno de tostación de lecho fluidizado para tostación de molibdenita.

El horno de tostación de lecho fluidizado no se considera como una tecnología viable para la tostación de molibdenita. Las plantas que han realizado (o han hecho trabajos de desarrollo) la tostación de concentrados de molibdenita con un lecho fluidizado han observado que no produce un producto suficientemente bajo en azufre para poder cumplir los estándares comerciales aceptados. Para la reducción ulterior del nivel de azufre del concentrado de molibdenita tostado por debajo del nivel del 0,10%, es necesario agregar otra operación de horno como un horno de secado rotatorio (con tal vez un paso de molturación en medio) tras el lecho fluidizado. Esto hace que la planta sea más compleja y menos eficaz, con costes operativos más elevados.

10 PROCESOS PARA LA PRODUCCIÓN DE METALES ALCALINOS Y ALCALINOTÉRREOS

El grupo de metales alcalinos (litio, sodio, potasio, rubidio, cesio y francio) es el primer grupo de metales (1 A) en la tabla periódica de los elementos. El grupo de metales alcalinotérreos (calcio, estroncio y magnesio - grupo 2A) tiene propiedades similares y por consiguiente se engloba en este sector.

Existe pocas empresas en la UE que produzcan metales alcalinos y alcalinotérreos; los procesos utilizados son por lo tanto limitados pero representativos de las técnicas utilizadas en el mundo. En la UE hay dos productores de sodio metal y un productor de litio. Sólo una empresa produce calcio y estroncio metal, y hay dos empresas que producen magnesio metal.

10.1 Técnicas y Procesos Aplicados

10.1.1 Sodio metal

El sodio metal se produce por electrólisis de cloruro sódico (NaCl) fundido. Se agregan cloruros de calcio y bario (CaCl_2 y BaCl_2) al NaCl para formar una mezcla eutéctica que funde a 580°C [tm 106, Farrell 1998].

En la figura siguiente se presenta un esquema de la producción de sodio metal, en la que la célula electrolítica es la parte principal del proceso.

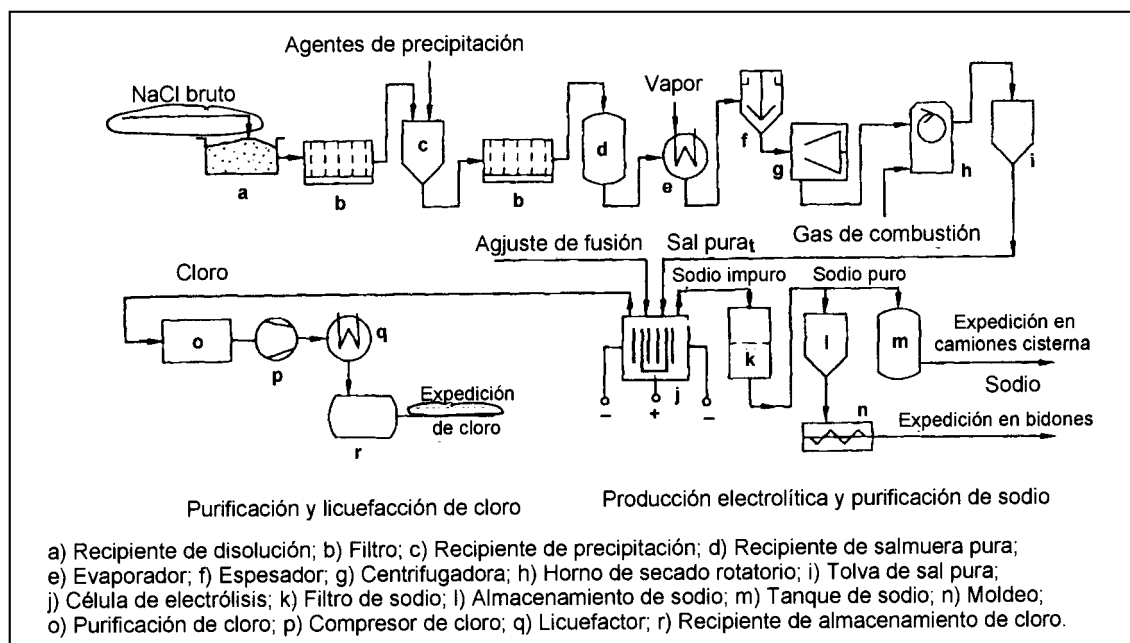


Figura 10.1: Esquema de la producción de sodio [tm 107, Ullmanns 1996].

Se utilizan células de Downs, que tienen un ánodo especial cilíndrico y un cátodo circular concéntrico separado del ánodo por un diafragma de malla de acero. Cada célula tiene normalmente 4 pares de electrodos. La energía de la electrólisis es suficiente para mantener el electrolito fundido y no requiere calentamiento adicional. El voltaje de la célula es de 6,2 a 7V y se utiliza para la medición y control del proceso. Las materias primas se reciben en forma de

cristales y se secan en un horno de secado rotatorio antes de su uso; el polvo se extrae y se lava. La concentración de cloruro sódico en el baño de la célula se mantiene en el rango deseado alimentando continuamente sal a las células a la misma velocidad que se electroliza para formar sodio y cloro, manteniendo así un nivel constante en el baño de la célula. El sodio y el cloro se recogen bajo la superficie del baño de la célula, en compartimentos separados de una unidad colectora. El cloro se extrae continuamente con un vacío muy ligero, a una planta de cloro, en la que normalmente es licuado y se pasa a tanques de almacenamiento de cloro líquido. El sodio es forzado, por el peso del baño existente sobre la unidad colectora, a ascender por un tubo de aletas en el que rebosa continuamente a través de un dique, yendo parar a depósitos. Estos son sangrados cada dos horas a depósitos de mayor tamaño portátiles para 24 horas.

Un pequeña cantidad del cloruro cálcico de las células también se electroliza, junto con el cloruro sódico, formando calcio y cloro. Una parte de este calcio metálico se arrastra fuera de las células como impureza en el sodio y se separa al enfriarse el metal. Este cloruro cálcico en el baño de la célula se repone agregando cada día cloruro cálcico en gránulos a las células. El cloruro de bario no se electroliza. Los filtros eliminan el subproducto de calcio del sodio, y el sodio purificado de los filtros se transfiere mediante vacío a los tanques de almacenamiento intermedios, y de ahí por gravedad a los tanques de almacenamiento finales.

El aglomerado de filtro de la etapa de limpieza del sodio se prensa para eliminar el sodio y luego se lava, disolviéndolo como efluente alcalino. Este se utiliza como reactivo para tratar otros efluentes del centro de producción. Se producen otros residuos sólidos de los sedimentos en los tanques de almacenamiento, que se queman en un crisol abierto, y los vapores se recogen y se lavan en un lavador de agua de dos etapas. Este lavador conecta con una 3ª etapa que utiliza HCl, que también sirve para tratar los vapores del lavado del aglomerado de filtro. En la figura siguiente se muestra una “Célula de Downs” típica para la producción electrolítica de sodio metal.

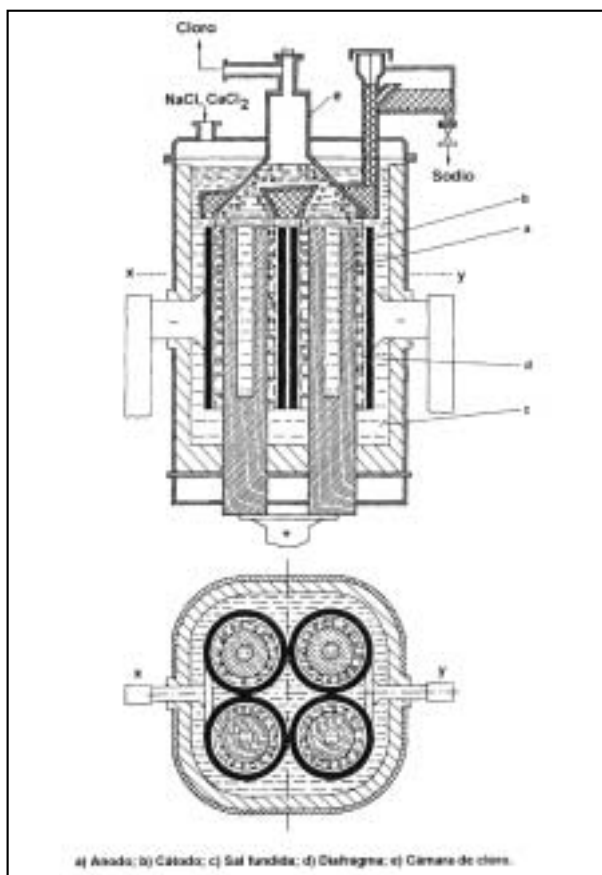


Figura 10.2: Célula de Downs[tm 107, Ullmanns 1996].

10.1.2 Litio metal

Se produce mediante la electrólisis de una mezcla eutéctica fundida de cloruro de litio (LiCl) y cloruro potásico (KCl) a 450 °C [tm 106, Farrell 1998]. El carbonato de litio se recibe en contenedores y se convierte a LiCl; la solución se concentra y cristaliza. El hidróxido de litio residual puede también convertirse. Los cristales de LiCl se secan antes de ser envasados en bidones para su alimentación manual en las células. Hay algo de extracción local de polvo en los puntos de manipulación. El KCl no se electroliza al voltaje utilizado (4 a 5 volts) y sólo se agrega LiCl a las células durante la operación.

Las células son baños rectangulares, cada uno de los cuales contiene 5 pares de electrodos (un ánodo cilíndrico de carbono y un cátodo circular concéntrico de acero). En este proceso no hay membrana, lo que puede reducir la eficacia de la electrólisis, dado que una parte del litio liberado (desde la superficie interna del cátodo) reacciona con el cloro para volver a formar LiCl. Las células pueden calentarse mediante quemadores de gas en el arranque y durante el invierno, pero normalmente la electrólisis genera suficiente calor para mantener el baño fundido. La vida de la célula es de ~7 años, y el fin de su vida viene indicado por el desgaste de la placa del dique.

El litio fundido se produce y se acumula en la parte frontal de la célula y se retira manualmente con un derivador de malla fina a una cuchara manual. El metal se moldea luego inmediatamente en moldes pequeños (~350mm x 50mm x 50mm), no se produce vapor metálico, pero los moldes se cubren inmediatamente con un aceite mineral para evitar su oxidación. Esto produce un vapor de aceite, que se extrae con un captor de reborde vertical y se emite sin tratar a través de una chimenea junto con otros vapores extraídos de la sala de células, que contiene álcali, polvo y cloro. También puede producirse barra de litio en pequeñas cantidades con una prensa hidráulica operada manualmente.

El cloro producido por la sala de células se recoge mediante vacío parcial y se absorbe en sosa cáustica para producir hipoclorito sódico, que se vende. Se utilizan dos columnas de absorción, una de ellas en espera para uso de emergencia.

La intensidad de corriente y el voltaje aplicados controlan el proceso. Los dispositivos de desconexión del rectificador se manipulan fácilmente y sólo causan problemas durante la separación por derivación, cuando la agitación inducida por la corriente del electrolito se detiene. Otros problemas se derivan de la presencia de sodio como impureza en el electrolito ya que se electroliza y se separa del litio al enfriarse. El sodio forma pequeñas “setas” en la superficie del metal, que se inflaman y pueden hacer que el lingote se queme, por lo que se controla el contenido de sodio de la materia prima para controlar este factor.

No hay emisiones al agua; la solución madre de cristalización se recircula.

10.1.3 Potasio metal

En el momento presente, el potasio metal sólo se produce a escala industrial mediante la reducción de cloruro de potasio con sodio metal. En la producción en continuo se incorpora una destilación fraccionada en una columna de reacción rellena con cloruro potásico fundido. Alimentando sodio a la columna, se fracciona una mezcla de vapor de sodio y potasio. El potasio metal se obtiene luego mediante destilación de la mezcla de vapor utilizando aire como refrigerante [tm 107, Ullmanns 1996].

10.1.4 Calcio y estroncio metal

El calcio y el estroncio metal se utilizan para diversas finalidades. El calcio como elemento de aleación mejora la calidad de los aceros, especialmente las propiedades mecánicas como la

conformabilidad, el estirado y la trabajabilidad. Debido a su fuerte tendencia a formar óxidos y sulfuros, el calcio es importante en la producción de acero ultralimpio. El calcio metal puede también utilizarse para la desbismutación del plomo. El estroncio metal se utiliza en el refinado de aluminio, así como en el refinado de escoria de acero.

10.1.4.1 Calcio metal

El calcio metal puede producirse mediante electrólisis o reducción metalotérmica, pero en la actualidad el único proceso utilizado en la Unión Europea es la reducción al vacío a alta temperatura de óxido cálcico con aluminio utilizando el proceso metalotérmico. No obstante, se incluye una breve descripción del proceso de electrólisis.

10.1.4.1.1 Proceso electrolítico

La célula electrolítica básica es un recipiente con revestimiento de grafito lleno de cloruro cálcico parcialmente fundido mantenido a una temperatura superior al punto de fusión del CaCl_2 , pero por debajo del punto de fusión del calcio metal. El calcio metal se forma como un depósito sólido en un ánodo refrigerado por agua. Este calcio contiene 15-25% de sales atrapadas y debe reunirse para reducir los niveles de impureza.

10.1.4.1.2 Proceso metalotérmico

La producción de calcio metal depende de un pequeño equilibrio finito del vapor de calcio en el rango de 1.000-1.200 °C. El vapor de calcio se transfiere luego con una bomba de vacío a una región refrigerada del reactor en la que se produce la condensación. Esto desplaza el equilibrio en el punto de reacción y permite la formación de más calcio vapor.

La cal se molutura para conseguir un material de pequeño tamaño de partícula, que luego se mezcla en seco con la cantidad deseada de aluminio. La mezcla de ambos se compacta luego en briquetas para asegurar un buen contacto de los reactivos. Las briquetas se calientan luego en el horno, que se calienta eléctricamente mediante una resistencia hasta unos 1.300 °C. Debido al

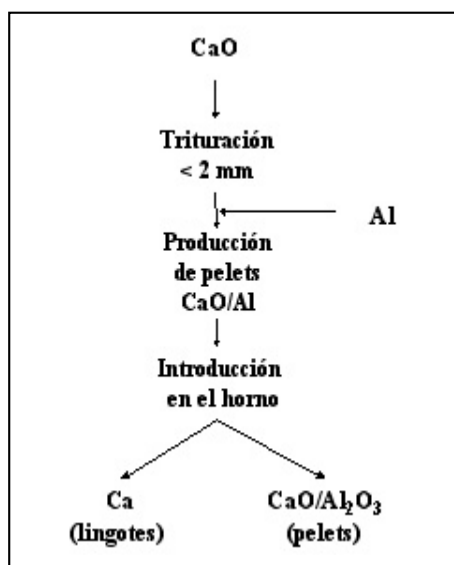


Figura 10.3: Esquema de la producción de calcio metal.

vacío, en la parte más fría del horno se forma un bloque condensado que contiene más del 95% del calcio metal. Estos bloques de calcio metal y de residuo de aluminato cálcico se extraen luego del mismo. Para algunas aplicaciones, el calcio metal debe reducirse en tamaño, lo que puede hacerse mediante trituradores especiales adaptados a las características del calcio. A continuación se muestra un esquema característico de la producción de calcio metal.

10.1.4.2 Estroncio metal

El estroncio metal se produce en la Unión Europea sólo mediante reducción térmica del óxido de estroncio con aluminio como agente reductor. La reacción se realiza de forma similar a la producción de calcio metal, en un horno de vacío. El metal vaporizado condensa en la parte más fría del horno. Los bloques de estroncio metal y de residuo aluminato de estroncio se extraen del horno. El estroncio metal se vende luego como tal sin trituración adicional. A continuación se muestra un esquema característico de la producción de estroncio metal.

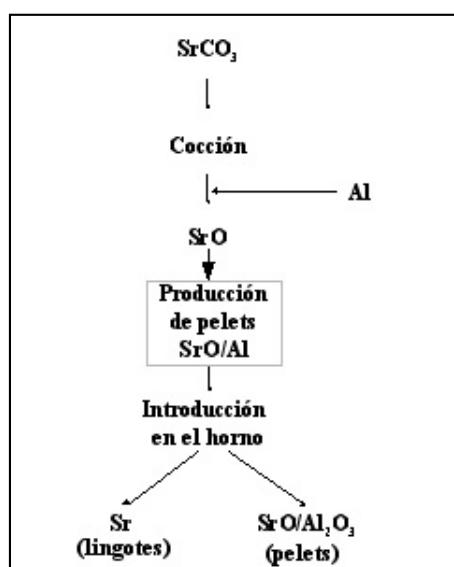


Figura 10.4: Esquema de la producción de estroncio metal.

10.1.5 Magnesio metal

El magnesio metal y las aleaciones que contienen magnesio tienen un amplio uso en distintos sectores industriales, por ejemplo como elemento aleante con aluminio, así como en aplicaciones de automoción, telecomunicaciones o eléctricas. El magnesio puede también usarse para la protección catódica de conducciones, depósitos, tanques y puentes.

El magnesio puede producirse mediante electrólisis o mediante un proceso de reducción térmica. Las materias primas utilizadas son dolomita, magnesita, carnalita, salmuera o agua de mar según el proceso. El magnesio puede también recuperarse y producirse a partir de una serie de materias primas secundarias que contienen magnesio.

10.1.5.1 Producción de magnesio primario por reducción térmica

En el proceso de reducción térmica se hace reaccionar dolomita calcinada con ferrosilicio, en ocasiones junto con aluminio, en un horno o retorta. El proceso de calcinación tiene lugar

mediante la descarbonización y la deshidratación de cal de dolomía. Para el proceso de calcinación de dolima puede usarse un horno rotatorio o vertical. La figura siguiente muestra una vista esquemática del proceso de reducción térmica.

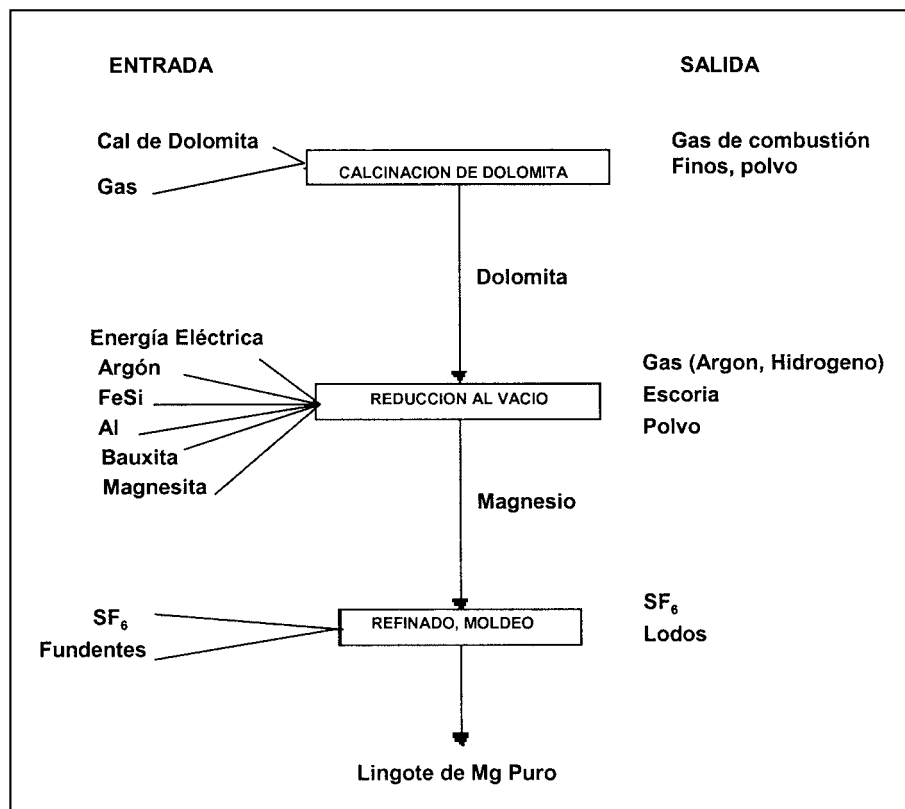


Figura 10.5: Esquema del proceso de reducción térmica para producir magnesio metal.

El proceso metalotérmico opera al vacío y produce vapor de magnesio, que posteriormente se condensa a la forma líquida o sólida. Esta operación se realiza en un horno calentado eléctricamente mediante efecto Joule, en el que la escoria líquida actúa como resistencia entre el electrodo y un revestimiento carbonáceo de fondo. La reducción se realiza a 1.700 °C y una presión de 6 kPa. Los reductores y óxidos se introducen continuamente a través de la escoria. También se introduce argón para formar una atmósfera inerte. El magnesio se condensa en un condensador refrigerado por agua (crisol). Este crisol se separa cuando está lleno, y luego se transporta a la fundición para producir lingotes de magnesio.

10.1.5.2 Producción electrolítica de magnesio primario

El proceso electrolítico produce magnesio mediante la electrólisis de cloruro magnésico, que puede producirse a partir de diversas materias primas. A continuación se describe la producción a partir de dolomita y agua de mar, tal como la realiza un productor europeo. La dolomita, que se suministra a la planta, se calina en un Calcinador de Suspensión en Gas. La alimentación se introduce mediante ciclones a contracorriente de los gases de escape calientes, y luego se calina a dolima en un reactor con combustión a gas.

La dolima se apaga con agua de mar, dando un precipitado de hidróxido magnésico. Antes del apagado, el agua de mar se descarbonata mediante extracción con aire tras acidificación con ácido clorhídrico. El hidróxido magnésico se concentra reduciendo el contenido de agua en un

espesador. La pulpa de hidróxido magnésico resultante se alimenta a un horno de secado rotatorio y se calcina, formando un óxido de magnesio ligeramente tostado. El óxido de magnesio se mezcla luego con carbón y se peletiza.

Los pelets se alimentan a los cloradores, que son hornos de cuba revestidos de ladrillo. Los cloradores se cargan desde arriba, y el cloro gas que se recicla de la etapa de electrólisis se introduce cerca del fondo. La reacción en el horno convierte el óxido de magnesio en cloruro magnésico, que en forma fundida se purifica pasando a contracorriente del cloro gas entrante sobre las resistencias de carbón. El cloruro magnésico líquido se extrae del horno y se transfiere a la etapa de electrólisis mediante recipientes cerrados.

El cloruro magnésico se electróliza en las células electrolíticas a 300 – 400 kA en magnesio metal líquido. El magnesio metal se extrae de las células y se transporta en vasos cerrados a la sección de moldeo, en la que el metal se moldea en lingotes como magnesio puro o como aleaciones de magnesio. Para evitar que el metal sea oxidado por el aire circundante, el uso de hexafluoruro de azufre (SF_6) en el proceso de moldeo puede proteger la superficie del metal.

El gas de escape de los hornos de cloración se trata en una serie de lavadores húmedos y precipitadores electrostáticos húmedos antes de ser sometido finalmente a incineración. Se agrega SO_2 gas al gas de escape entre las etapas de lavado, para convertir el Cl_2 en HCl y por consiguiente mejorar la eficacia del lavador.

Las corrientes de agua contaminadas, procedentes principalmente del tratamiento del gas de escape de la cloración, se tratan en una planta de tratamiento de agua de 2 etapas. La primera etapa consiste en una floculación y separación de sólidos, y la segunda en una limpieza con carbón activado.

El proceso de producción de magnesio por electrólisis se muestra en la figura siguiente:

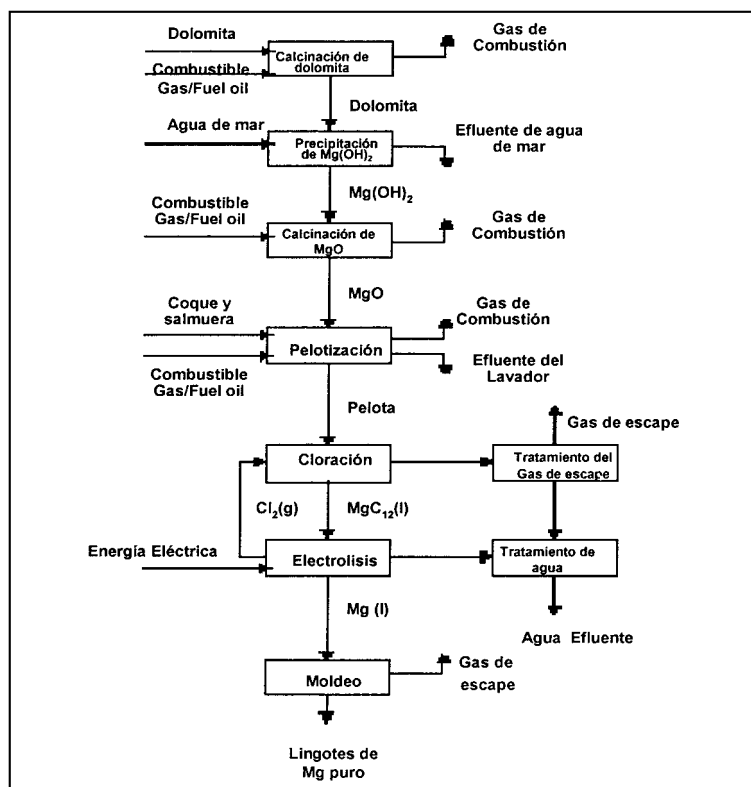


Figura 10.6: Esquema de la producción de magnesio por electrólisis.

10.1.5.3 Producción de magnesio a partir de materia prima secundaria

Debido a la creciente disponibilidad de chatarra de magnesio y otras materias primas secundarias con magnesio, la producción de magnesio secundario adquiere cada vez mayor importancia. Las aleaciones de magnesio de la chatarra pueden reciclarse directamente in situ o enviarse a una instalación externa de reciclaje. Según su calidad, los materiales reciclables de magnesio pueden clasificarse como sigue:

Tabla 10.1: Definición de la chatarra y materiales de magnesio para reciclaje

Tipo de materia prima secundaria	Clasificación	Descripción
Chatarra de magnesio	Tipo 1 A	Chatarra limpia de alta calidad, como piezas moldeadas, etc.
	Tipo 1 B	Chatarra limpia con gran superficie, como piezas finas, planchas, etc.
	Tipo 2	Chatarra limpia con elementos de acero/aluminio. Sin contaminación de cobre o latón. Si hay contaminación de cobre o latón, la chatarra se trata de forma especial.
	Tipo 3	Chatarra de piezas moldeadas con/sin elementos de acero/aluminio. Chatarra limpia con elementos de acero/aluminio. Sin contaminación de cobre o latón. Si hay contaminación de cobre o latón, la chatarra se trata de forma especial.
Otros materiales que contienen magnesio	Tipo 4	Chatarra metálica sucia, ej. contaminada con aceite o húmeda El material puede contener: <ul style="list-style-type: none"> • Contaminación de silicio, como escoria de polvo, arena, etc. • Aleaciones de aluminio • Aleaciones contaminadas con cobre • Restos no magnésicos
	Tipo 5 A	Astillas, virutas y virutas de torno limpias, secas y sin contaminación
	Tipo 5 B	Astillas, virutas y virutas de torno con aceite o húmedas
	Tipo 6 A	Residuos sin fundente, como lodo de crisol, escoria, etc., que deben estar secos y libres de sílice (sin arena)
	Tipo 6 B	Residuos contaminados con fundente, como lodo de crisol, escoria, etc., que deben estar secos y libres de sílice (sin arena)

En la figura 10.7 se muestra una producción secundaria de magnesio.

El proceso comienza con la recepción de las distintas materias primas secundarias. Tras un control de calidad para definir el tipo de chatarra, se almacena separadamente con el fin de definir el modo más adecuado de reciclaje. Las materias primas clasificadas son luego enviadas a la fundería. La fusión y aleación de magnesio se realiza en hornos indirectos a gas o eléctricos. Pueden usarse fundentes, gases inertes y hexafluoruro de azufre (SF_6). El metal fundido se moldea luego en lingotes de magnesio secundario o productos semiacabados.

10.2 Niveles Actuales de Emisiones y Consumos

La producción de metales alcalinos, así como de calcio, estroncio y magnesio metal, produce impactos medioambientales en la atmósfera, el agua y el suelo, cuyas emisiones más significativas pueden en principio clasificarse como sigue:

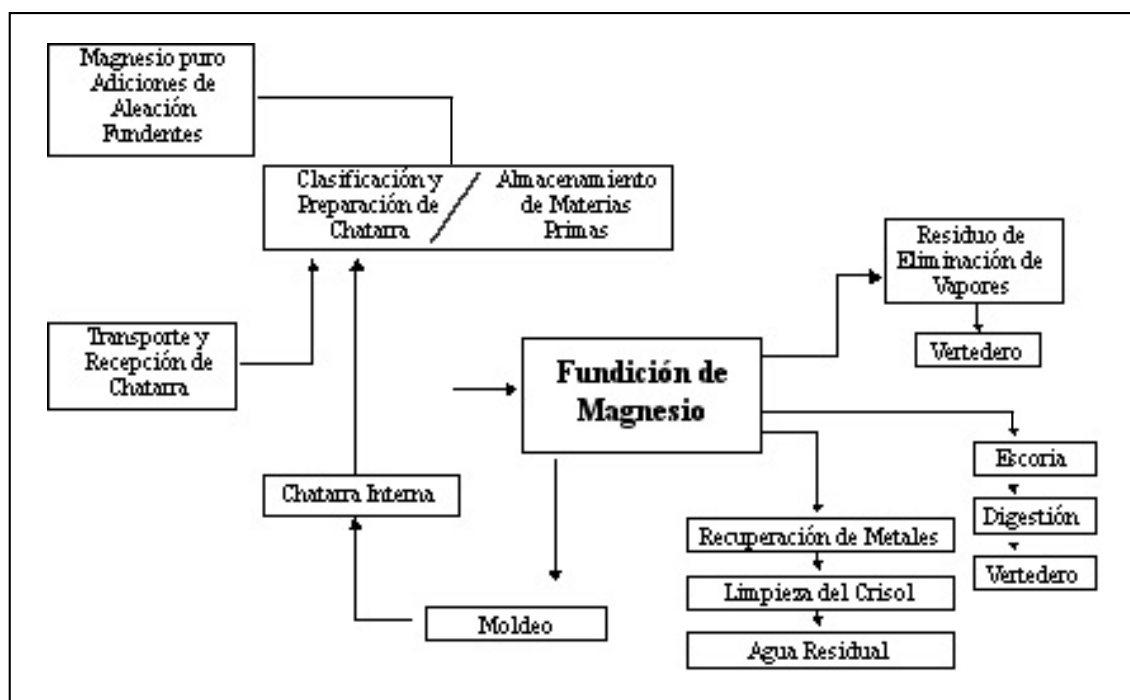


Figura 10.7: Esquema de un proceso de producción de magnesio secundario.

- **Consumo de materia prima y energía**
 - Consumo de materia prima y energía
- **Emisiones a la atmósfera**
 - Polvo de la calcinación de dolomita y óxido de magnesio.
 - Cloro y HCl como parte de los gases de las células y de la ventilación de las salas de células. Hidrocarburos clorados del uso de técnicas de refrigeración y compresión para licuar el cloro.
 - SF₆ que se utiliza en la operación de moldeo para proteger el magnesio fundido de su posible reoxidación.
 - Dioxinas generadas por el paso de cloración en la producción electrolítica de magnesio primario.
- **Residuos y subproductos sólidos**
 - Polvo, humo y lodo
 - Aluminato de estroncio y calcio
- **Emisiones de aguas residuales**
 - Agua de rebose de los sistemas de lavado húmedo
 - Dioxinas, ya que la producción de magnesio en un proceso electrolítico genera dioxinas en el paso de cloración, que deben eliminarse del agua de lavado.
 - Purgas de los circuitos de agua de refrigeración.

10.2.1 Consumo de materia prima y energía

La cantidad de energía requerida para la producción de calcio metal por el proceso metalotérmico es de unos 20 – 25 kWh/kg de metal producido. A esta energía directa debe agregarse

la energía empleada para producir el coa calcinado y el aluminio producido electrolíticamente. La producción de calcio metal por electrólisis, que no se utiliza en Europa, requiere unos 33 - 55 kWh/kg de calcio metal para una eficacia de corriente de alrededor del 60%.

El consumo de energía eléctrica en la electrólisis de magnesio es del orden de 13 – 14 kWh/kg Mg. A esto debe agregarse la energía requerida para la producción de cloruro magnesio de las distintas materias primas.

10.2.2 Emisiones a la atmósfera

Los datos disponibles de las emisiones a la atmósfera para la producción de metales alcalinos y alcalinotérreos se presentan en las siguientes secciones en términos de factores de emisiones específicas, es decir, basadas en unidades de masa de producto producido .

Tabla 10.2: Emisiones a la atmósfera de la producción de sodio y litio metal

Contaminante	Sodio metal		Litio metal	
	mg/Nm ³	g/t	mg/Nm ³	g/t
Cloro	0,1 - 1	0,05	1 - 16	18,2
HCl	n.d.	n.d.	1 - 2	103
Refrigerante R 22 (N 1)		200	n.d.	n.d.
Polvo	4 - 6	120	n.d.	n.d.

Notas:

(N 1) R 22 es una SDO (Sustancia Destructora de Ozono) y está prevista su supresión .

n.d. = datos no disponibles.

El principal impacto medioambiental para la atmósfera de la producción de calcio y estroncio metal son las emisiones de polvo. El polvo puede generarse en la descarga y trituración de la cal calcinada, en la mezcla y compactación de cal y aluminio y en la molturación y cribado del metal producido. Debido a la operación de cocción que es necesaria para producir óxido de estroncio para la producción de estroncio metal, se emiten a la atmósfera unos 420 kg de CO₂ por cada tonelada de óxido de estroncio producido.

La producción de magnesio metal está relacionada con las emisiones de polvo, SO₂, NOX, Cl₂, HCl, dioxinas y en muchos casos la emisión de hexafluoruro de azufre (SF₆). El polvo se emite principalmente de la calcinación de dolima. La dioxinas se generan del horno de cloración en el que se convierte el óxido de magnesio en cloruro de magnesio. Las emisiones de hexafluoruro de azufre (SF₆) son debidas a la necesidad de evitar que el magnesio metal se reoxide. Hay que señalar que el SF₆ tiene un gran potencial de efecto invernadero (23.900 veces el efecto del CO₂) y por consiguiente es una sustancia controlada según el protocolo de Kioto. Esta sustancia debe por consiguiente sustituirse lo antes posible.

Tabla 10.3: Emisiones a la atmósfera de la producción de magnesio metal mediante el proceso de cloración-electrólisis

Contami-nante	Fuente y concentración mg/Nm ³	Peso/t de magnesio metal
Polvo	De la calcinación de dolomita 100 (N 1) De la calcinación de MgO 16 Del secado de pelets 40 Del tratamiento del gas de escape de cloración 3 De la cloración (gas de vent.) 16	4 kg/t (representa todo el proceso)
SO ₂	De la calcinación de dolomita 30 De la calcinación de MgO 80 Del secado de pelets 30 Del tratamiento del gas de escape de cloración 200 De la cloración (gas de vent.) 50	7 kg/t (representa todo el proceso)
NO _x	De la calcinación de dolomita 80 De la calcinación de MgO 110 Del secado de pelets 50	3 kg/t (representa todo el proceso)
Cl ₂ y HCl	Del tratamiento del gas de escape de cloración 70 De la cloración (gas de vent.) 50 De la electrólisis 3	4 kg/t (representa todo el proceso)
Dioxinas	Del tratamiento del gas de escape de cloración 0,8 ng/Nm ³ De la cloración (gas de vent.) 0,8 ng/Nm ³ De la electrólisis/cloración (sala/gas)	12 µg/t TEQ 28 µg/t TEQ 13 µg/t TEQ
CO ₂	Emisión de todo el proceso	6,3 t/t
SF ₆	De la sección de moldeo (N 2)	0,45 kg/t de magnesio moldeado

Notas:

- (N 1) El gas de escape del Calcinador de Suspensión en Gas utilizado para la calcinación de dolomita se limpia utilizando un PE.
 (N 2) El SF₆ se utiliza en el proceso de moldeo para evitar la reoxidación del magnesio. El SF₆ tiene un gran potencial de efecto invernadero (23.900 veces el efecto del CO₂) y por consiguiente es una sustancia controlada según el protocolo de Kioto. Esta sustancia debe por consiguiente sustituirse lo antes posible.

n.d. = datos no disponibles

Tabla 10.4: Emisiones a la atmósfera de la producción de magnesio metal por reducción térmica

Contaminante	Fuente	mg/Nm ³	Peso/t de magnesio metal
Polvo	Calcinación de dolomita	< 100	3,5 kg/t.
CO ₂		130 – 180 g/Nm ³	4,5 - 6 t/t
SO ₂		0,5	0,016 kg/t
NO _x		90	3,1 kg/t
N ₂ O		4	0,13 kg/t
Polvo	Reducción al vacío	n.m.	0,5 kg/t (N 3)
Argón		n.m.	4,3 Nm ³ /t
Hidrógeno		n.m.	0,7 Nm ³ /t
Dioxinas	Reducción, refinado y fusión	0,08 ng/Nm ³	3 µg/t TEQ
SF ₆	Refinado y moldeo	n.m.	0,5 - 1 kg/t

Notas:

- (N 1) El SF₆ se utiliza en el proceso de moldeo para evitar la reoxidación del magnesio. El SF₆ tiene un gran potencial de efecto invernadero (23900 veces el efecto del CO₂) y por consiguiente es una sustancia controlada según el protocolo de Kioto. Esta sustancia debe por consiguiente sustituirse lo antes posible.

- (N 2) Los datos presentados se basan únicamente en una sola medición.

- (N 3) Con un lavador húmedo.

n.d. = datos no disponibles n.m. = no medido

10.2.3 Emisiones típicas al agua

Para la producción de metales alcalinos y alcalinotérreos, las emisiones al agua dependen mucho del proceso usado, por ejemplo el sistema de eliminación utilizado y el tipo de tratamiento de aguas residuales. Existen distintos sistemas de recogida de agua y de tratamiento de aguas residuales. Los principales contaminantes del agua son sólidos en suspensión, compuestos metálicos y, en el caso de la electrólisis de magnesio, también hidrocarburos clorados y dioxinas. La producción de calcio y estroncio metal no está relacionada con la producción de aguas residuales específicas de proceso. En las tablas siguientes se presenta la información disponible acerca de las emisiones al agua.

Tabla 10.5: Emisiones al agua de la producción de sodio y litio metal [tm 106, Farrell, 1998]

Componente	Sodio metal	Litio metal mg/l
Cloro Total	Efluente reutilizado	n.d.
Sólidos en Suspensión	Efluente reutilizado	20 - 40

Tabla 10.6: Emisiones al agua de la producción de magnesio metal por el proceso electrolítico

Contaminante	Fuente	Emisiones mg/Nm ³ de agua	Peso/t
Hidróxido magnésico	apagado de dolima		21 kg/t MgO
Hidróxido cálcico	apagado de dolima		100 kg/t MgO
Coque	peletización		1,6 kg/t de Mg metal
Hidrocarburos clorados (N 1)	tratamiento de aguas	0,15	0,017 g/t de Mg metal (Total 0,053)
Dioxinas	tratamiento de aguas	100 ng/Nm ³	13 µg/t de Mg metal Total 33 µg/t de Mg metal (equivalentes TCDD)

Notas:

(N 1) Suma de hexaclorobenceno, pentaclorobenceno y octacloroestireno.

n.d. = datos no disponibles.

La producción de magnesio secundario genera escorias y residuos de crisol, que no pueden reciclarse y por lo tanto deben digerirse en agua para dar un hidróxido de magnesio inerte, con elementos de aleación, en forma de lodo hidratado. Por tonelada de metal se generan unas 0,5 toneladas de lodo, que contienen aproximadamente un 50% de agua.

10.2.4 Subproductos, residuos de proceso y desechos

La producción de metales alcalinos y alcalinotérreos esta relacionada con la generación de varios subproductos, residuos y desechos, que también se incluyen en el Catálogo Europeo de Residuos (Decisión del Consejo 94/3/CEE). A continuación de detallan los residuos específicos de producto más importantes de la producción de metales alcalinos y alcalinotérreos.

Tabla 10.7: Residuos de la producción de metales alcalinos y alcalinotérreos

Metal producido	Residuo	Fuente	Cantidad
Sodio	aglomerado de filtro	etapa de limpieza de sodio	n.d.
	sedimento	tanques de almacenamiento (N 1)	n.d.
	cloro	producido como subproducto	1,6 t Cl/t metal
Litio	solución madre	cristalización	n.d.
	ánodos usados	célula electrolítica	n.d.
Calcio	aluminato cálcico	horno de vacío	n.d.
	revestimiento de horno usados	horno de vacío	n.d.
Estroncio	aluminato de estroncio	horno de vacío	n.d.
	revestimientos de horno usados	horno de vacío	n.d.
Magnesio (proceso electrolítico)	lodo y grava	apagado de dolima	0,05 t/t MgO
	escoria	horno de cloración	0,14 t/t metal
	lodo con dioxinas	tratamiento de aguas	
	lodo con metal	electrólisis y sección de moldeo	0,01 t/t metal
	polvo de dolima	subproducto de la calcinación de dolomita	0,04 t/t metal
	exceso de electrolito	subproducto de electrólisis	0,28 t/t MgO 0,18 t/t metal
Magnesio (proceso térmico)	polvo de dolomita y de filtro	cribado de dolomita y caliza	1 t/t metal
	escoria granulada	horno de vacío de reducción	2,5 - 3 t/t metal
	escoria seca fina		0,5 - 0,7 t/t metal
	escoria húmeda		0,3 - 0,5 t/t metal
	escoria	etapa de refinado	0,3 t/t metal

Notas:

(N 1) Los sedimentos de los tanques de almacenamiento se queman en un crisol abierto y los vapores se recogen en un lavador de agua de dos etapas que conecta con una tercera etapa que utiliza HCl, que trata también los vapores del lavado del aglomerado de filtro.

n.d. = datos no disponibles

10.3 Técnicas a Considerar en la Determinación de las MTD

Esta sección presenta una serie de técnicas para la prevención o reducción de las emisiones y residuos, así como técnicas para la reducción del consumo global de energía. Todas ellas están disponibles comercialmente. Se facilitan ejemplos para demostrar las técnicas, que ilustran un alto nivel de comportamiento medioambiental. Las técnicas que se dan en los ejemplos dependen de la información facilitada por la industria, los Estados Miembros Europeos y la Oficina Europea de IPPC. Las técnicas generales descritas en el Capítulo 2 sobre “procesos comunes” son aplicables en gran medida a los procesos en este sector e influyen en el modo en que se controlan y utilizan los procesos principales y asociados.

Los procesos de manipulación y pretratamiento de materias primas y los sistemas control de proceso y eliminación son particularmente relevantes. Es importante el control de los parámetros operativos de las células electrolíticas y la prevención de las emisiones fugitivas de las células electrolíticas, hornos, procesos de sangrado y vertido. Las técnicas utilizadas en otros sectores son también aplicables, en particular las relativas a la recogida, manipulación y lavado de cloro gas y la producción de hipoclorito sódico con dos lavadores en serie. Las técnicas se cubren en el Documento de Referencia para la Industria de Cloro-Alcali, al que también debe hacerse referencia.

10.3.1 Materiales, almacenamiento y manipulación

Las materias primas utilizadas para la producción de metales alcalinos y alcalinotérreos son cloruro sódico, carbonato de litio y estroncio, etc., dolomita, magnesita, y agentes reductores como por ejemplo aluminio en polvo. El principal impacto medioambiental del almacenamiento y manipulación de estos materiales son las emisiones de polvo, que en ocasiones se producen como emisiones fugitivas de polvo.

Las materias primas se almacenan y manipulan preferiblemente en el interior, donde se utilizan bidones, silos y tolvas cerrados para prevenir las emisiones fugitivas al entorno, así como al área de trabajo. La caliza y la dolomita pueden también almacenarse en montones, debiendo tomarse medidas apropiadas contra la formación de polvo.

Para la manipulación de materiales finos y polvorientos se emplean transportadores y sistemas de transferencia cerrados, utilizándose equipo de extracción y filtración para eliminación de polvo en los puntos de suministro. El aire cargado de polvo de los silos, transportadores cerrados y sistemas de carga se limpian mediante filtros de bolsa, que pueden verificarse midiendo la caída de presión para controlar el mecanismo de limpieza. Algunas plantas utilizan trituradoras o equipos de aglomeración y peletización para obtener el tamaño deseado del material de carga. Los filtros de bolsa limpian el aire de aspiración de las trituradoras y de los equipos de aglomeración.

10.3.2 Técnicas de pretratamiento

La producción de magnesio metal está basada en parte en dolomita y magnesita calcinadas como materia prima. La calcinación puede realizarse en hornos rotatorios o verticales. Los hornos pueden utilizar distintos combustibles, como gas natural. Una nueva tecnología para la calcinación de dolomita es la Calcinación de Suspensión en Gas (CSG), que se presenta en el ejemplo siguiente.

EJEMPLO 10.01 PROCESO DE CALCINACIÓN DE SUSPENSION EN GAS PARA CALCINACION DE DOLOMITA Y MAGNESITA COMO PROCESO DE PRETRATAMIENTO PARA LA PRODUCCION DE MAGNESIO METAL

Descripción: El proceso de CSG consta de varias etapas de proceso. La primera etapa es el secado de la dolomita en un horno de secado flash utilizando los gases de salida calientes de la planta de CSG. El material seco se tritura luego en una trituradora cónica especial. La alimentación pulverizada se inyecta en la columna ascendente entre el segundo y el primer ciclón de precalentamiento. Al entrar en el conducto ascendente, el material cae inicialmente a contracorriente del caudal de gas caliente. Tras ser precalentado en el cuarto ciclón, el material alcanza la temperatura de calcinación y es dirigido al calcinador, donde se produce la calcinación completa. El calcinador es básicamente un cilindro vertical en el que aire, combustible y material entran por la parte inferior, mientras que por la parte superior salen gases de escape que transportan material calcinado. Las partículas calcinadas son transportadas por la corriente de gas a un ciclón de separación desde el que los gases calientes pasan al precalentador, mientras que el producto se separa por la fuerza de la gravedad al enfriador. El proceso es controlado por un avanzado sistema computerizado de instrumentación y control.

Principales beneficios medioambientales: Reducción del consumo de combustible en comparación con otros sistemas, debido al uso intensivo de la energía del producto y del gas de escape.

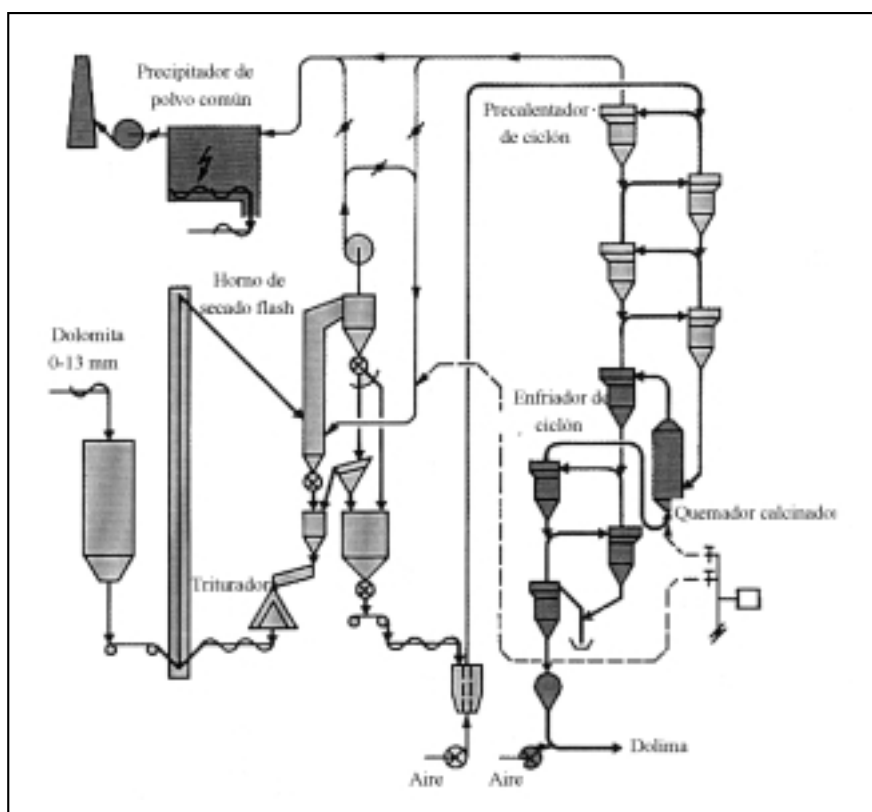


Figura 10.8: Calcinador de Suspensión en Gas.

Datos operativos:

Consumo de combustible	1145 kcal//kg
Consumo de energía	33 kWh/t producto

El nivel de emisión de polvo utilizando un PE es de menos de 30mg/Nm³.

Efectos sobre otros medios: No hay efectos sobre otros medios.

Economía: El proceso de CSG tiene menores costes operativos que otros sistemas.

Aplicabilidad: Aplicable a plantas nuevas y existentes (también a otros procesos de producción en los que se produce calcinación, como la producción de cal).

Bibliografia: [tm 150, F.L. Schmidt 1992].

10.3.3 Procesos centrales

La parte más importante de la producción de metales alcalinos y alcalinotérreos es la célula electrolítica para la producción electrolítica, y el horno de vacío utilizado para el proceso de reducción térmica. Debido al pequeño número de productores y por consiguiente a la reducida cantidad de plantas en funcionamiento en la UE y en el mundo, las técnicas presentadas como técnicas aplicadas son también técnicas consideradas en la determinación de las MTD.

Todo el magnesio electrolítico es producido por la electrólisis de cloruro magnésico, en la mayoría de los casos sin agua (cloruro anhidro). Así pues, hay dos pasos centrales en el proceso:

- La producción de cloruro magnésico anhidro a partir de materias primas, y
- La electrólisis del cloruro magnésico.

Hay una serie de procesos para la preparación de cloruro anhidro. El siguiente ejemplo da la descripción de un “Proceso de deshidratación” recientemente desarrollado y aplicado con éxito.

EJEMPLO 10.02 PRODUCCIÓN PRIMARIA DE MAGNESIO MEDIANTE EL PROCESO DE DESHIDRATACION

Descripción general: El proceso de deshidratación de salmuera de MgCl_2 desarrollado por Norsk Hydro en la planta de Norsk Hydro en Canadá inaugurada en 1989. El proceso se describe a continuación y se ilustra en el esquema adjunto.

Planta de deshidratación de salmuera de MgCl_2 : La planta produce salmuera de MgCl_2 disolviendo roca de magnesita en ácido clorhídrico (HCl). Tras su purificación para eliminar las impurezas disueltas como hierro y aluminio, la salmuera es sometida a evaporación y granulación para crear un material granulado (“botones”) adecuado para técnicas de secado en lecho fluidizado. Los botones se secan posteriormente en dos etapas, primero con aire caliente y luego con HCl gas, para producir un producto de MgCl_2 esencialmente anhidro.

Electrólisis y síntesis de HCl: Las células de electrólisis con elevada intensidad de corriente diseñadas por Hydro trabajan a unos 400 kA. Son alimentadas de forma continua con botones de MgCl_2 anhidro de la planta de deshidratación. El Mg metal líquido se extrae de las células intermitentemente y es transportado en recipientes cerrados a la sección de moldeo. El cloro gas formado en el proceso de electrólisis es reciclado mediante reacción con hidrógeno para producir el ácido clorhídrico utilizado en la etapa de disolución de magnesita. Se recupera energía de esta etapa de síntesis de HCl en forma de vapor generado.

El cloro gas formado en el proceso de electrólisis es reciclado mediante reacción con hidrógeno para producir el ácido clorhídrico utilizado en la etapa de disolución de magnesita. Se recupera energía de esta etapa de síntesis de HCl en forma de vapor generado.

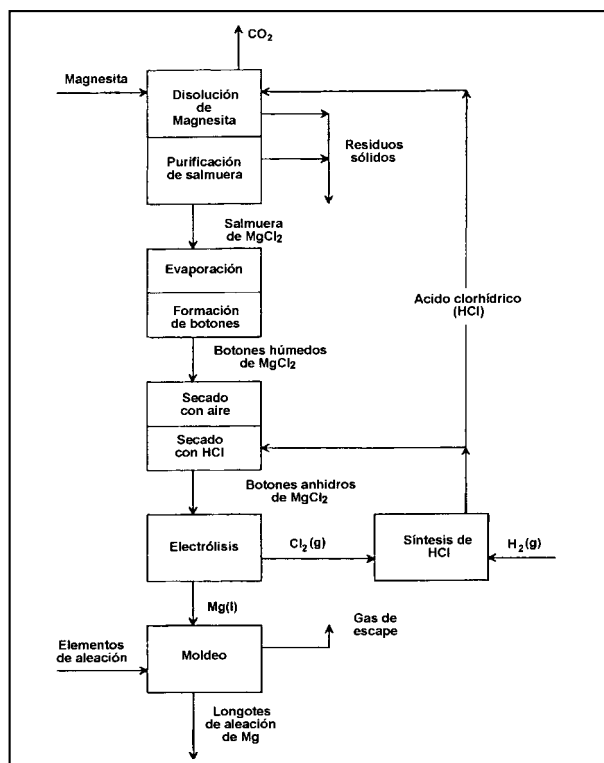


Figura 10.9: Esquema del proceso de deshidratación para la producción de magnesio primario.

Refinado, aleación y moldeo: En la sección de moldeo, el magnesio metal se refina, alea y se moldea en lingotes.

Comportamiento medioambiental: Se han conseguido los siguientes niveles de emisiones medioambientales:

Emisiones a la atmósfera:

Polvo	0,4	kg/t Mg
SO ₂	< 0.2	"
NO _x	2	..."
Cl ₂ + HCl	< 1	..."
SF ₆	0,5	..."
Dioxinas ¹	< 10	µg/t Mg

Emisiones al agua:

Hidrocarburos Clorados ²	< 0.01	g/t Mg
Dioxinas ¹	< 0,1	µg/t Mg

Aplicabilidad: Plantas nuevas.

10.3.4 Recogida y eliminación de gases

Las técnicas de recogida y eliminación de polvo discutidas en el Capítulo 2 de este documento son técnicas a considerar para la producción de metales alcalinos y alcalinotérreos. Normalmente se utilizan filtros de bolsa y lavadores húmedos multietapa para la limpieza de los gases de escape. El aire de ventilación de una sala de células en la que se produce sodio metal puede extraerse mediante un lavador Venturi de dos etapas y una columna rellena con sosa cáustica para eliminar el cloro.

Como se aprecia en el siguiente ejemplo, el gas de escape del horno de cloración en una producción de magnesio se limpia en una serie de lavadores húmedos y precipitadores electrostáticos húmedos antes de ser sometido por último a incineración en un sistema de postcombustión. El cloro gas formado por la electrólisis de magnesio se limpia en un filtro de bolsa para eliminar las sales en suspensión antes de ser reciclado a la etapa de cloración.

EJEMPLO 10.03 TRATAMIENTO DE LOS GASES DE ESCAPE QUE CONTIENEN DIOXINAS E HIDROCARBUROS CLORADOS

Descripción general: Los gases de escape de los hornos de cloración de la planta de magnesio pueden contener Cl₂ y HCl, así como dioxinas e hidrocarburos clorados (HCCs). Los gases de escape se tratan en una serie de lavadores húmedos para eliminar el Cl₂ y HCl, y luego mediante precipitadores electrostáticos húmedos para eliminar los aerosoles del gas, antes de ser finalmente sometidos a incineración. Se agrega SO₂ gas a los gases de escape entre etapas de lavado para convertir el Cl₂ en HCl y por consiguiente mejorar la eficacia del lavado. El agua del tratamiento del gas de escape se envía a una planta de tratamiento de agua.

¹ Suma de PCDDs y PCDFs expresada como equivalentes TCDD.

² Suma de hexa y pentaclorobenceno y octacloroestireno.

Planta de incineración: Los gases de escape, tras el lavado, contienen todavía cantidades inaceptables de dioxinas y HCCs. Por consiguiente, son sometidos a un tratamiento final de incineración, en el que se destruyen los componentes orgánicos volátiles como dioxinas y HCCs.

La planta de incineración tiene 5 cámaras verticales rellenas con material cerámico para intercambio de calor, que son conmutadas mediante válvulas de control de flujo para conseguir una recuperación eficaz de calor. El gas entrante pasa a través de las cámaras en el modo de “entrada” y se calienta a la temperatura de reacción antes de entrar en la cámara de combustión horizontal situada sobre las cámaras. En la cámara de combustión, se quema el contenido de CO del gas (aprox. 1 - 2%) junto con el combustible gas suministrado a través de tres quemadores a gas para mantener la temperatura en la cámara de combustión por encima de 800 °C.

El gas tratado es luego llevado a través de las cámaras en el modo de “salida” para recuperar su contenido de calor para calentar el gas entrante tras el cambio de las cámaras. El gas tratado se ventila luego a la chimenea.

Principales beneficios medioambientales: Reducción significativa de hidrocarburos clorados y dioxinas. Recuperación de la energía calórica generada en la cámara de combustión de la planta de incineración.

Eficacia de destrucción alcanzada:

Hidrocarburos clorados	99,9% (eficacia total)
Dioxinas	99,9% (eficacia total)
CO	100%

Concentraciones de salida:

Hidrocarburos clorados	0,01 mg/Nm ³
Dioxinas	0,8 ng/Nm ³

Hidrocarburos clorados como suma de hexa y pentaclorobenceno y octacloroestireno.
Dioxinas como suma de PCDDs y PCDFs expresada como equivalentes TCDD.

Datos operativos para la planta de incineración:

Capacidad volumétrica:	70.000 Nm ³ /h
Temperatura de la cámara de combustión:	Más de 800 °C
Tiempo de estancia en la cámara de combustión:	Mínimo 2 segundos

Consumo de energía (externo):

Combustible gas	30.000 GJ/a
-----------------	-------------

Efectos sobre otros medios: En los lavadores, las dioxinas e hidrocarburos clorados se transfieren desde el aire al agua, lo que hace necesario un tratamiento adicional del agua.

Economía: No disponible.

Aplicabilidad: Todas las plantas nuevas y existentes.

Bibliografía: [tm 203, Hydro Magnesium,1999].

10.3.5 Control de proceso

Los principios de control de proceso tratados en el Capítulo 2 son aplicables a los procesos de producción utilizados en este Grupo. Se utilizan sistemas de control computerizados para la mayoría de etapas de proceso y las distintas vías de producción.

10.3.6 Operaciones post-horno

Los metales alcalinos y alcalinotérreos se venden con frecuencia en lingotes, como en el caso del magnesio, o en piezas moldeadas de diversos tamaños. Los lingotes de metal se fabrican moldeando el metal líquido en moldes en los que es necesario evitar la reoxidación del metal. Los metales alcalinos como el sodio se prensan asimismo en palanquillas de metal.

EJEMPLO 10.04 PLANTA DE EXTRUSIÓN PARA LA PRODUCCIÓN DE PALANQUILLAS DE SODIO METAL

Descripción: El metal se alimenta a un extrusor de doble husillo, que se enfría de modo que la temperatura caiga por debajo del punto de fusión, justo antes de la hilera de extrusión. Las palanquillas de sodio metal producidas pueden cortarse con un dispositivo de corte automático con gas protector.

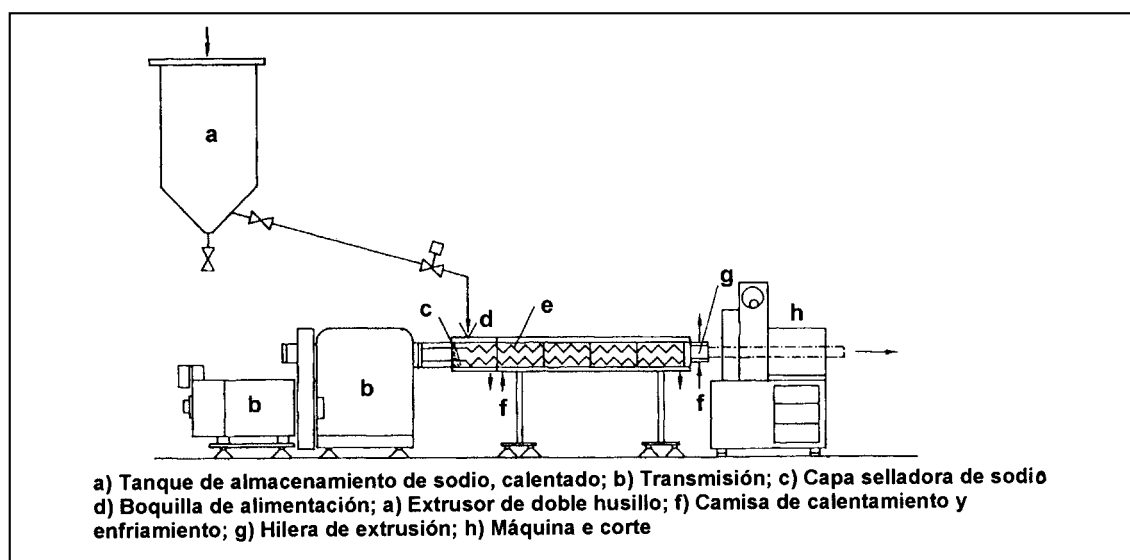


Figura 10.10: Esquema de una planta de extrusión para la producción de palanquillas de metales alcalinos.

Principales beneficios medioambientales: Se evita la formación de impurezas por reacción con el aire y la humedad atmosférica.

Datos operativos: No disponibles.

Efectos sobre otros medios: No hay reacción con el aire y la humedad atmosférica.

Economía: No disponibles.

Aplicabilidad: Todas las plantas nuevas y existentes.

Bibliografía: [tm 107, Ullmanns, 1996].

10.3.7 Tratamiento de aguas

Se trata de un aspecto específico de cada centro, los sistemas de tratamiento existentes se indica que son de un alto estándar. Toda el agua residual debe ser tratada para eliminar los metales disueltos y sólidos, así como las dioxinas e hidrocarburos clorados. Es necesario

proceder a la eliminación de dioxinas e hidrocarburos clorados del agua de lavado. El ejemplo siguiente presenta un ejemplo de planta de tratamiento de aguas residuales que reduce las dioxinas e hidrocarburos clorados del agua de lavado.

EJEMPLO 10.05 TRATAMIENTO DE AGUA RESIDUAL CON DIOXINAS E HIDROCARBUROS CLORADOS

Descripción: Los caudales de agua contaminados de distintas partes de la planta de magnesio, incluida el agua del tratamiento de cloración del gas de escape, se tratan en una planta de tratamiento de aguas residuales para reducir el contenido de dioxinas e hidrocarburos clorados en más del 99%.

Planta de tratamiento de agua: La planta de tratamiento de agua se muestra en la figura siguiente y se basa en tres unidades distintas.

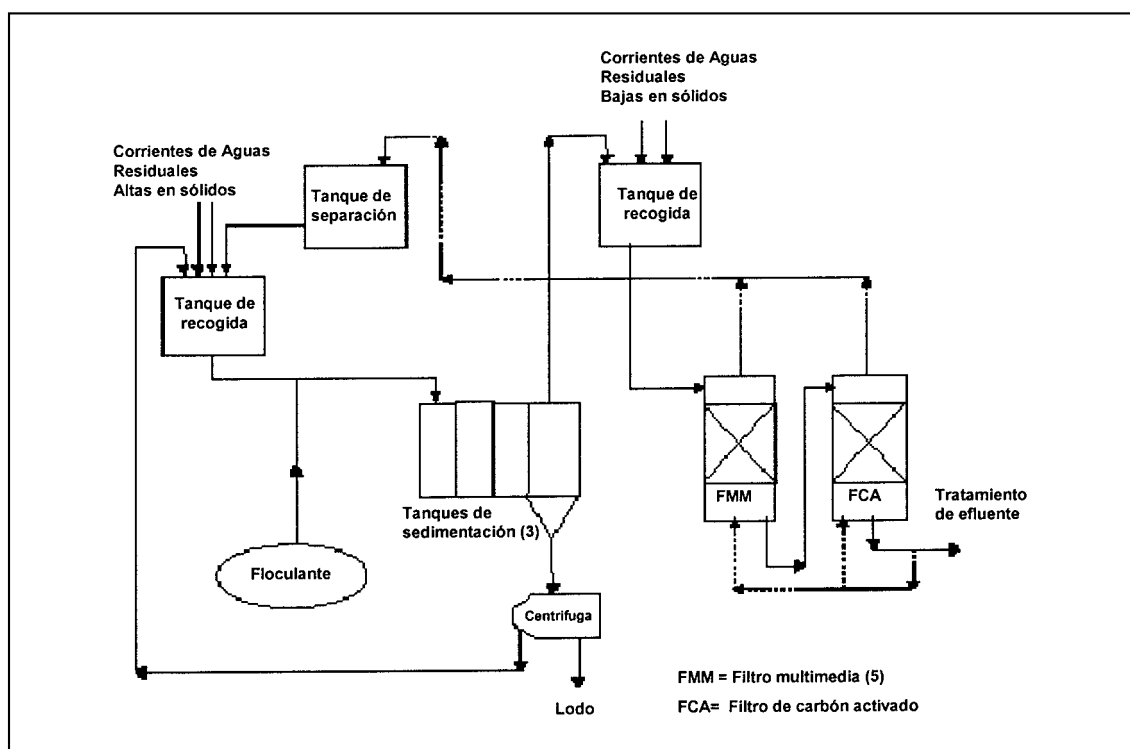


Figura 10.11: Planta de tratamiento para la limpieza de aguas residuales contaminadas con dioxinas e hidrocarburos clorados.

Las corrientes de aguas residuales con elevadas concentraciones de partículas sólidas se recogen, y se separan los sólidos por floculación y sedimentación. El lodo de las unidades de sedimentación es deshidratado en una centrifugadora hasta un contenido de agua de aproximadamente un 50%. Los sólidos del tratamiento de agua, que contienen dioxinas e hidrocarburos clorados, son incinerados externamente.

El volumen grande de caudales de aguas residuales con baja concentración de partículas sólidas se trata en filtros multimedio (filtros de arena), eliminando las partículas hasta 1 μm . Los sólidos son devueltos periódicamente por lavado a los sedimentadores.

El último paso en el proceso de tratamiento es limpieza sobre carbón activado. Las partículas pequeñas y la parte soluble en agua de las dioxinas e hidrocarburos clorados se

adsorben sobre carbón activado. El carbón se sustituye periódicamente, y el carbón usado se incinera externamente.

La planta de tratamiento de aguas es parte integrante de la planta de clorado. La planta se opera desde una sala de control central que no precisa operarios adicionales. El trabajo periódico está relacionado con la manipulación de lodos, el mantenimiento y la sustitución del carbón activado.

Principales beneficios medioambientales:

Eficacias alcanzadas:

Hidrocarburos clorados	99,5% o superior
Dioxinas	99,5% o superior

Concentraciones de salida en el agua:

Hidrocarburos clorados	0,15 mg/Nm ³ de agua
Dioxinas	100 ng/m ³ de agua

Hidrocarburos clorados como suma de hexa y pentaclorobenceno y octacloroestireno. Dioxinas como suma de PCDDs y PCDFs expresada como equivalentes TCDD.

Datos operativos:

Para la planta de tratamiento de aguas

Capacidad volumétrica:	600 m ³ /h
Los materiales de construcción permiten tratar las aguas residuales ácidas hasta un pH de 1,5	
Lodo generado:	Aprox. 350 t/a (50%de agua)

Efectos sobre otros medios: El lodo de la planta de tratamiento de aguas debe ser incinerado, lo que nuevamente produce emisiones a la atmósfera y al suelo.

Economía: No disponible.

Aplicabilidad: Todas las plantas nuevas y existentes.

Bibliografía: - [tm 204, Hydro Magnesium 1999].

Las técnicas detalladas en el Capítulo 2 son las técnicas a considerar. En una serie de instalaciones, el agua de refrigeración y el agua residual tratada, incluida el agua de lluvia, se reutiliza o recicla en los procesos.

10.3.8 Reducción de los residuos de proceso

Los procesos discutidos anteriormente como técnicas aplicadas en la sección de niveles actuales de emisiones y consumos son técnicas a considerar en la determinación de las MTD. El factor más importante a reducir es el impacto medioambiental de la evacuación de residuos como desechos lo constituyen medidas integradas en los procesos que producen la generación de menor cantidad de residuos. Si se minimiza la cantidad de residuos de proceso utilizando medidas primarias, debe reciclarse o reutilizarse una cantidad lo mayor posible. Las materias primas específicas influirán sobre el proceso escogido en último término. Las técnicas discutidas en el Capítulo 2 deben también tenerse en consideración en conjunción con estos procesos.

10.4 Mejores Técnicas Disponibles

Para la comprensión de esta sección y de su contenido, se llama la atención del lector al prefacio de este documento, y en particular a la sección quinta del prefacio: “Cómo entender y utilizar el presente documento”. Las técnicas y niveles asociados de emisiones y/o consumos, o rangos de niveles, presentados en esta sección han sido determinados mediante un proceso iterativo que comporta los siguientes pasos:

- Identificación de los aspectos medioambientales claves del sector, que para la producción de metales alcalinos y alcalinotérreos son cloro, HCl, dioxinas, SF₆, polvo, vapores, CO₂, SO₂, aguas residuales y residuos como lodo, aluminato polvo de filtro y escoria.
- Examen de las técnicas más relevantes para tratar estos aspectos clave.
- Identificación de los mejores niveles de comportamiento medioambiental, sobre la base de los datos disponibles en la Unión Europea y en todo el mundo.
- Examen de las condiciones en las que se consiguen estos niveles de comportamiento, como costes, efectos sobre otros medios o razones principales de la puesta en práctica de estas técnicas.
- Selección de las mejores técnicas disponibles (MTD) y de los niveles asociados de emisión y/o consumo para este sector en un sentido general, todo ello de acuerdo con el Artículo 2(11) y el Anexo IV de la Directiva.

La evaluación experta por parte de la Oficina Europea de IPPC y el Grupo Técnico de Trabajo (TWG) ha desempeñado un papel clave en cada uno de estos pasos y el modo en que aquí se presenta la información.

Sobre la base de estas técnicas de evaluación, y en la medida de lo posible, en este capítulo se presentan niveles de emisiones y consumos, asociados con el uso de las mejores técnicas disponibles, que se consideran apropiados para el sector en su conjunto y en muchos casos reflejan el funcionamiento real de algunas instalaciones del sector. Cuando se presentan niveles de emisiones o consumos “asociados con las mejores técnicas disponibles”, debe entenderse que ello significa que tales niveles representan el comportamiento medioambiental que podría preverse como resultado de la aplicación, en este sector, de las técnicas descritas, teniendo en cuenta el equilibrio de costes y ventajas inherente a la definición de las MTD. No obstante, no son valores límite de consumo o emisión ni deben entenderse como tales. En algunos casos puede ser técnicamente posible conseguir mejores niveles de emisiones o consumos, pero debido a los costes involucrados o por la consideración de efectos sobre otros medios, no se consideran apropiados como mejor técnica disponible para el sector en su conjunto. No obstante, tales niveles pueden ser considerados justificados en casos más específicos en los que existan motivos especiales de puesta en práctica.

Los niveles de emisiones y consumos asociados con el uso de las mejores técnicas disponibles deben ser contemplados en el contexto de con las condiciones de referencia que se especifiquen (ej. periodos de promedio).

El concepto de “niveles asociados con las MTD” arriba descrito debe distinguirse del término “nivel obtenible” utilizado en otros lugares de este documento. Cuando un nivel se describe como “obtenible” usando una técnica particular o una combinación de técnicas, debe entenderse que significa que se puede esperar conseguir el nivel a lo largo de un periodo de tiempo sustancial en una instalación o proceso bien mantenido y gestionado mediante tales técnicas.

Cuando se hallan disponibles, se facilitan datos relativos a costes junto con las técnicas presentadas en el capítulo anterior. Estos dan una indicación aproximada de la magnitud de los costes involucrados. No obstante, el coste real de la aplicación de una técnica dependerá mucho de la situación específica relativa, por ejemplo, a los impuestos, tasas y características técnicas

de la instalación en cuestión. No es posible evaluar con detalle estos factores específicos de cada centro de producción. En ausencia de datos relativos a costes, las conclusiones sobre la viabilidad económica de las técnicas se extraen a partir de observaciones de las instalaciones existentes.

La intención es que las mejores técnicas disponibles generales de este capítulo sean un punto de referencia en relación al cual se juzgue el comportamiento presente de una instalación o se estudie una propuesta de una nueva instalación. De este modo servirán de ayuda en la determinación de las condiciones apropiadas “basadas en las mejores técnicas disponibles” para la instalación, o en el establecimiento de reglamentos de aplicación general conforme al Artículo 9(8). Esta previsto que las nuevas instalaciones puedan diseñarse para tener un comportamiento igual o incluso mejor que los niveles generales para las mejores técnicas disponibles aquí presentados. También se considera que las instalaciones existentes podrían moverse hacia los niveles generales para las mejores técnicas disponibles o incluso mejorarlos, con arreglo a la aplicabilidad técnica y económica de las técnicas en cada caso.

Aunque los BREFs no establecen normas de cumplimiento legal, tienen por finalidad facilitar información que sirva de referencia a la industria, los Estados Miembros y el público acerca de los niveles obtenibles de emisiones y consumos al utilizar las técnicas especificadas. Los valores límite apropiados para cualquier caso específico deberán determinarse teniendo en cuenta los objetivos de la Directiva IPPC y las consideraciones locales.

10.4.1 Manipulación y almacenamiento de materiales

Las conclusiones extraídas para las Mejores Técnicas Disponibles para las etapas de manipulación y almacenamiento de materiales se detallan en la sección 2.17 de este documento, y son aplicables a los materiales de este capítulo.

10.4.2 Selección de procesos

10.4.2.1 Técnicas de pretratamiento

Las técnicas presentadas en las distintas secciones del Capítulo 2 son parte de las MTD para este sector. Cuando se requiere un proceso de calcinación para la preparación de materias primas, por ejemplo para la calcinación de dolomita, la técnica de calcinación de suspensión en gas (CSG). El nivel de emisión asociado para polvo es inferior a 30 mg/Nm³ si se limpia el gas de escape cargado de polvo con un PE, y de 5 mg/Nm³ si se utiliza un filtro de bolsa. Debido a los elevados costes de inversión para la instalación de un sistema de calcinación de este tipo, la planta debe tener una cierta capacidad de producción.

10.4.2.2 Procesos centrales

Debido a los diversos metales alcalinos y alcalinotérreos producidos, el impacto medioambiental de la producción está muy influenciado por el proceso metalúrgico empleado. Según los metales producidos, en la industria se utilizan los siguientes procesos metalúrgicos, que se consideran MTD para este sector.

Tabla 10.8: Unidades de producción consideradas como MTD para la producción de metales alcalinos y alcalonitrógenos

Metal producido	Proceso	Unidad de producción	Técnica de eliminación	Comentarios y consideraciones
Sodio	Electrólisis de cloruro sódico fundido	Célula electrolítica (célula de Downs)	Lavador húmedo para limpiar el aire de la sala de células	<ul style="list-style-type: none"> El posible nivel asociado de cloro en el aire de ventilación es inferior a 1 mg/Nm^3. Deben existir alarmas de cloro en la sala de células y en la planta de proceso de cloro.
Litio	Electrólisis de cloruro de litio y potasio	Célula electrolítica (célula de Downs)	Lavador húmedo para limpiar el aire de la sala de células	<ul style="list-style-type: none"> El posible nivel asociado de cloro en el aire de ventilación es inferior a 1 mg/Nm^3. El cloro producido en la sala de células se recoge mediante vacío parcial y luego se absorbe e sosa cáustica para producir hipoclorito sódico. Deben existir alarmas de cloro en la sala de células.
Potasio	Reducción de cloruro potásico con sodio metal	Columna de reacción	Lavador húmedo	<ul style="list-style-type: none"> No hay información disponible una planta que produce potasio metal en la UE.
Calcio	Reducción térmica de óxido cálcico con aluminio	Horno de vacío calentado eléctricamente		<ul style="list-style-type: none"> El metal se condensa en la parte enfriada del horno. No hay emisiones significativas de la operación del horno.
Estroncio	Reducción térmica de óxido de estroncio con aluminio	Horno de vacío calentado eléctricamente		<ul style="list-style-type: none"> El metal se condensa en la parte enfriada del horno. No hay emisiones significativas de la operación del horno.
Magnesio	Cloración de óxido de magnesio	Horno de cuba de cloración	Lavador húmedo multitapa conectado con un PE y un sistema de postcombustión. El proceso puede combinarse con inyección de carbón activado.	<ul style="list-style-type: none"> El proceso de cloración puede en adelante no ser considerado MTD para plantas nuevas que producen magnesio por electrólisis.
	Deshidratación de salmuera de MgCl_2	Evaporación/formación de botones		<ul style="list-style-type: none"> Las emisiones de dioxinas son $< 10 \text{ } \mu\text{g/t TEQ}$ en lugar de $53 \text{ } \mu\text{g/t TEQ}$ para el proceso, que precisa un paso de cloración. El proceso de deshidratación de salmuera de MgCl_2 se considera por tanto como MTD para plantas nuevas.
	Electrólisis de cloruro magnésico (N 1)	Célula electrolítica de alta intensidad de corriente	Filtro de bolsa para limpiar el cloro gas formado por la electrólisis, que luego se recicla a la etapa de cloración	<ul style="list-style-type: none"> La célula opera en el rango de 300 - 400 kA El cloro se alimenta con cloruro magnésico líquido de forma intermitente, o con cloruro magnésico sólido de forma continua. El magnesio metal líquido se extrae de la célula intermitentemente. La cantidad de SF_6 utilizado en la sección de moldeo debe reducirse todo lo posible, y sustituirse por una sustancia menos nociva lo antes posible (N1).
	Reducción térmica de óxido de magnesio con silicio	Horno de vacío calentado eléctricamente	PE y filtro de bolsa (húmedo)	<ul style="list-style-type: none"> El posible nivel asociado de polvo usando un PE es de $20 - 30 \text{ mg/Nm}^3$ La cantidad de SF_6 utilizado en la sección de moldeo debe reducirse todo lo posible, y sustituirse por una sustancia menos nociva lo antes posible (N1).
Notas: (N 1) Debido al alto potencial de efecto invernadero del SF_6 , se ha indicado que el uso de dióxido de azufre puede ser una alternativa.				

10.4.2.3 Control de proceso

Las técnicas presentadas en las distintas secciones del Capítulo 2 que describen posibilidades de control de proceso por sistemas computerizados son parte de las MTD para este sector. Las más importantes se consideran las siguientes:

- Control del funcionamiento de las células electrolíticas para optimizar las condiciones operativas. Los parámetros clave son el voltaje de la célula, el valor del pH y la temperatura.
- Control del funcionamiento de los hornos de vacío para optimizar las condiciones operativas. Los parámetros clave son la presión y la temperatura en distintos puntos del horno y del sistema de manipulación de gases, así como las concentraciones de oxígeno y monóxido o dióxido de carbono y la presión del sistema.
- Control de proceso mediante métodos relevantes de modo que sea posible mantener las condiciones operativas al nivel óptimo y proporcionar alarmas para las condiciones que estén fuera del rango operativo aceptable.
- Los operarios de la planta deben recibir formación e instrucciones acerca de los procedimientos operativos correctos y los parámetros de control adecuados.
- Uso de buenas prácticas de mantenimiento para plantas de proceso, sistemas de eliminación y otros procesos asociados. Debe adoptarse un sistema de inspección.
- Para reducir el riesgo de incendio, deben instalarse detectores de incendios.

10.4.2.4 Operaciones post-horno

Las técnicas presentadas como técnicas a considerar en la determinación de las MTD son también técnicas consideradas como MTD en este sector. De acuerdo con las operaciones post-horno utilizadas normalmente, como moldeo, molturación y cribado, las MTD se definen como sigue:

- Debido al gran potencial de efecto invernadero del SF_6 (23.900 veces el efecto del CO_2), la cantidad de SF_6 utilizado en la sección de moldeo debe reducirse en la medida de lo posible, y sustituirse lo antes posible por una sustancia menos nociva.
- Los distintos pasos de molturación y cribado pueden ser cerrados y mantenerse a una presión ligeramente inferior a la exterior.
- Las instalaciones de trituración y cribado pueden estar equipadas con ciclones y filtros de bolsa para recuperar los ultrafinos.
- Los ultrafinos de calcio y estroncio metal pueden destruirse con agua para evitar riesgos de incendio. El producto final será entonces una pequeña cantidad de cal.
- Para reducir el riesgo de incendios, las distintas etapas de molturación y cribado deben estar aisladas entre sí.
- Para evitar la propagación del fuego en el almacenamiento de calcio, las distintas partes del almacén pueden separarse con paredes ignífugas de material.
- Se inyecta nitrógeno en caso de detección de incendio.

10.4.3 Recogida y eliminación de gases

Las técnicas de recogida de gases de escape presentadas en el Capítulo 2 de este documento, así como las técnicas de eliminación de aire, son parte de las MTD para este sector. De acuerdo con las técnicas a considerar que se presentan para la eliminación de aire, las MTD para este sector se consideran las siguientes:

- Los filtros de bolsa son adecuados para limpiar el aire de aspiración de los dispositivos de almacenamiento y manipulación de materias primas. El nivel asociado de partículas residuales para un filtro de bolsa es de menos de 5 mg/Nm^3 . Cabe resaltar que un filtro de bolsa puede alcanzar niveles muy bajos de polvo, y depende del medio de filtro utilizado. Si hay casos

especiales (ej. condiciones de salud y seguridad) en lo que se requieren emisiones de polvo muy bajas, esto puede conseguirse utilizando bolsas de filtro con membrana apropiadas.

- Un PE o filtro de tejido puede limpiar el gas de escape de un horno de calcinación, y los niveles asociados de emisión de polvo son del orden de 20 - 30 mg/Nm³ para un PE y de 5 mg/Nm³ para un filtro de bolsa.
- El aire de la sala de células (“enrarecido”) debe limpiarse con el fin de minimizar el impacto medioambiental de cloro y HCl. Para eliminar cloro puede usarse lavadores Venturi multietapa con una columna rellena subsiguiente con sosa cáustica. El nivel de cloro asociado es inferior a 1 mg/Nm³.
- El gas de escape de los hornos de cloración se limpia en lavadores multietapa conectado con un PE húmedo y un sistema de postcombustión con el fin de reducir las emisiones a la atmósfera de dioxinas e hidrocarburos clorados. La eficacia total de la combinación de técnicas de eliminación debe ser del 99,9%. Para conseguir concentraciones de dioxinas más bajas en el gas de escape, puede considerarse una inyección adicional de cabrón activado. El efluente del lavador y el PE húmedo debe tratarse con el fin de minimizar las emisiones al agua de dioxinas e hidrocarburos clorados.

La siguiente tabla resume las emisiones capturadas asociadas con el uso de las mejores técnicas disponibles, y las técnicas que pueden utilizarse para alcanzar esos niveles.

Tabla 10.9: Niveles de emisiones a la atmósfera asociadas con el uso de las MTD

Contaminante	Rango asociado con el uso de las MTD	Técnicas que pueden usarse para alcanzar estos niveles	Comentarios
Polvo	< 5 mg/Nm ³	Filtro de tejido	Normalmente se utilizan filtros de tejido para eliminar el polvo de los gases de escape.
	< 20 - 30 mg/Nm ³	PE	Limpieza del gas de escape de un horno de calcinación de dolomita en la producción de magnesio metal.
Metales pesados		Filtro de tejido	Los filtros de tejido de alto rendimiento (como filtros de tejido con membrana) pueden conseguir niveles bajos de metales pesados. La concentración de metales pesados está relacionada con la concentración de polvo y la proporción de los metales como parte del polvo.
Cl	< 1 mg/Nm ³	Lavadores Venturi multietapa seguidos de una columna rellena con sosa cáustica.	Para limpiar el aire de la sala de células.
Dioxinas e hidrocarburos de la cloración en la producción de Mg	Eficacia total de destrucción > 99,9%	Lavadores multietapa conectados con un PE húmedo y un sistema de postcombustión.	Las emisiones de dioxinas son < 10 µg/t TEQ para el proceso de deshidratación de salmuera de MgCl ₂ en lugar de 53 µg/t TEQ para el proceso que requiere un paso de cloración. El proceso de deshidratación de salmuera de MgCl ₂ se considera por tanto como MTD para plantas nuevas.

Nota. Emisiones recogidas solamente.

Las emisiones asociadas se indican como medias diarias basadas en una monitorización continua durante el periodo operativo. En casos en los que la monitorización continua no es practicable, el valor será el promedio a lo largo del periodo de muestreo. En cuanto al sistema de eliminación empleado, las características del gas y el polvo se tendrán en cuenta en el diseño del sistema, y se utilizará la temperatura correcta.

10.4.4 Agua residual

Las técnicas presentadas en el Capítulo 2 para el tratamiento de efluentes y la reutilización de agua son parte de las MTD para este sector. De acuerdo con las técnicas a considerar que se presentan para el tratamiento de agua, las MTD para este sector se consideran las siguientes:

- En la producción de magnesio metal, el efluente de lavado de la etapa de cloración debe tratarse con el fin de minimizar las emisiones al agua de dioxinas e hidrocarburos, mediante floculación y separación de sólidos y posteriormente un segundo tratamiento con carbón activado.
- Los circuitos cerrados de agua son adecuados para lavadores húmedos, sistemas de refrigeración y procesos de granulación.
- Las purgas de los circuitos cerrados de agua deben ser tratadas para eliminar las partículas y los compuestos metálicos del agua.
- El agua residual tratada debe reciclarse y reutilizarse en la medida de lo posible.
- Los líquidos de lavado deben también ser tratados y analizados antes de su evacuación.
- Contención de los sistemas de desagüe de plantas cuando sea posible y tratamiento de efluentes según su contenido, con análisis antes de su evacuación.

10.4.5 Residuos de proceso

Las técnicas presentadas en el Capítulo 2 para la minimización de residuos son parte de las MTD para este sector. En general, deben analizarse todos los pasos de proceso con el fin de minimizar la generación de residuos de proceso y agotar las posibilidades de reciclaje y reutilización. El factor más importante es reducir el impacto medioambiental del desecho de residuos son medidas integradas en el proceso que producen la generación de menos residuos. Si se desea minimizar la cantidad de residuos de proceso usando medidas primarias, deberá ser posible reciclar o reutilizar la mayor cantidad posible de residuos.

De acuerdo con los procesos definidos como técnicas aplicadas, las siguientes formas de reciclaje y reutilización se consideran como MTD para este sector. El proceso utilizado y las materias primas específicas influirán sobre el proceso escogido en último término.

Tabla 10.10: Utilización, reciclaje y reutilización de residuos de la producción de metales alcalinos y alcalinotérreos

Metal producido	Residuo	Utilización, reciclaje y reutilización
Sodio	Aglomerado de filtro	• El aglomerado de filtro se deshidrata y luego se incinera.
	Sedimento	• El sedimento se deshidrata y luego se incinera.
	Cloro	• El cloro puede venderse como subproducto.
Litio	Solución madre	• La solución madre de cristalización puede reciclarse.
	Anodos usados	• No hay información sobre utilización, etc.
Calcio	Aluminato cálcico	• El aluminato cálcico puede usarse en el proceso Bayer para producir alúmina. • También puede usarse en la industria metalurgia del acero y en la industria del cemento.
	Revestimientos de horno usados	• Los revestimientos de horno son ladrillos con alto contenido de alúmina, que pueden venderse para su molturación y reutilización.
Estroncio	Aluminato de estroncio	• El aluminato de estroncio puede usarse en el proceso Bayer para producir alúmina. • También puede usarse en la industria metalurgia del acero y en la industria del cemento.
	Revestimientos de horno usado	• Los revestimientos de horno son ladrillos con alto contenido de alúmina, que pueden venderse para su molturación y reutilización.
Magnesio (proceso electrolítico)	Lodo y grava	• No hay información sobre utilización, etc., pero podría ser posible su reutilización en la industria de la construcción.
	Escoria	• No hay información sobre utilización, etc., pero podría ser posible su reutilización en la industria de la construcción.
	Lodo con dioxinas	• El lodo con dioxinas puede incinerarse cuando deban minimizarse las emisiones de dioxinas, tomando las medidas apropiadas.
	Lodo con metales	• El lodo con metales puede enviarse para la recuperación de los metales.
	Polvo de dolima	• El polvo de dolima es un subproducto y puede usarse en la industria de fertilizantes.
	Exceso de electrolito	• Puede usarse como sal para carreteras.
Magnesio (proceso térmico)	Dolomita y polvo de filtro	• La dolomita y polvo de filtro pueden usarse en parte en agricultura.
	Escoria del horno	• La escoria del horno puede usarse como sustrato para carreteras. • La escoria muy fina que queda en la lingotera puede usarse como recubrimiento de cucharas en la industria del acero.
	Escoria de refinado	• No hay información sobre utilización, etc., pero podría ser posible su reutilización en la industria de la construcción.

10.5 Tecnologías Emergentes

Los procesos para la producción de metales alcalinos y alcalinotérreos son a veces desarrollados directamente por la empresa que utiliza los procesos, por lo que la información sobre tecnologías emergentes es muy limitada. Se han realizado investigaciones para construir células electrolíticas grandes para la producción de litio y sodio metal, así como los sistemas de control de proceso, que deben reducir los costes de mano de obra y aumentar la productividad.

11 PROCESOS PARA LA PRODUCCIÓN DE NÍQUEL Y COBALTO

11.1 Técnicas y Procesos Aplicados

El níquel se produce a partir de minerales oxídicos (laterita y saprolita) o sulfurosos, alrededor del 60% del níquel viene de los yacimientos de sulfuro y el 40% de los yacimientos de óxido. Existen distintas variaciones en los procesos utilizados para la producción de níquel a partir de estos minerales, y dichas variaciones dependen del grado de concentrado así como de los otros metales presentes en el material [tm 94, Ni Expert Group 1998].

El cobalto está generalmente presente en los minerales de níquel y de cobre y es recuperado durante su producción. El refinado del Co recuperado que contiene subproducto se realiza mediante una combinación de procesos regidos por la composición del concentrado y las características físicas y químicas del producto final. Los minerales de arseniuro de cobalto son también fuentes de cobalto. Estos minerales son tostados para eliminar la mayor parte del arsénico como óxido de arsénico [tm 108, Ullmanns 1996]. Sin embargo, el proceso no se usa en la UE.

Tabla 11.1: Composición de algunos minerales

Mineral	Tipo	Ni%	Cu%	Co%
Murrin Murrin	Laterita	1,25		0,08
Cawse	Laterita	1		0,07
Cerro Matoso	Laterita	2,89		
Selebi-Phikwe	Sulfuro	0,65	0,75	0,06
Falconbridge, Sudbury	Sulfuro	1,7	1,8	0,05
Falconbridge, Raglan	Sulfuro	3,2	0,9	0,05
INCO, Copper Cliff	Sulfuro	1,55	2	0,04
Outokumpu, Silver Swan	Sulfuro	9,8		0,11
Mount Keith	Sulfuro	0,6	0	0,01

El níquel y cobalto secundarios son consumidos directamente en forma de chatarra refundida y otros productos reciclados generalmente en la producción de ferromnquel y acero inoxidable [tm 94, Ni Expert Group 1998]. Otros materiales secundarios como los catalizadores y los polvos de precipitadores son recuperados en los procesos de fundición primarios, generalmente en el horno de escoria.

Dado que estos metales están tan estrechamente asociados, sus procesos de producción se han tratado juntos, en la medida de lo posible [tm 94, Ni Expert Group 1998].

11.1.1 Minerales oxídicos

En los minerales de laterita, el níquel está ligado con óxido de hierro o compuestos de sílice y es difícil mejorar un concentrado. Puede usarse la fundición de estos minerales con una fuente de carbono en un horno eléctrico. Se puede producir ferromnquel o fabricar mata de níquel después de añadir azufre.

Antes de la fundición, normalmente el mineral es precalentado o calcinado en un horno rotatorio [tm 109, UNEP 1993]. Luego, se usa un horno eléctrico para la fundición.

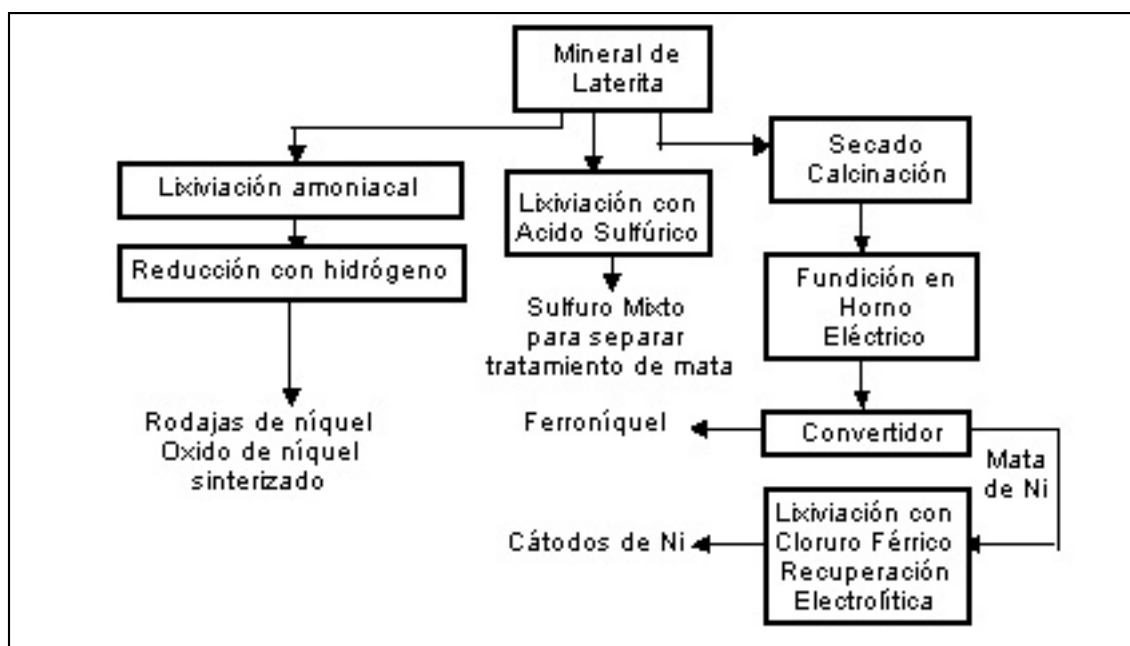


Figura 11.1: Esquema general para la producción de níquel a partir de minerales de Laterita.

Los minerales de saprolita pueden ser fundidos con azufre para que el óxido níquel se convierta en una mata de sulfuro de níquel y el hierro es eliminado como escoria [tm 109, UNEP 1993]. La mata es tratada de la misma forma que la mata producida de mineral de azufre.

La fundición a ferroníquel es responsable de una gran parte de la producción de níquel a partir de mineral de laterita; estos procesos están explicados en la sección sobre ferroaleaciones. La lixiviación de laterita con amoníaco se usa también para extraer níquel [tm 20, HMIP Ni 1993; tm 57, Outokumpu 1997; tm 96, Outokumpu 1998] y este proceso está volviéndose más importante. Aunque la conversión de óxido de níquel a níquel impuro y luego a carbonilo de níquel, que es volátil, se usa para producir níquel refinado; el óxido de níquel es producido a partir de la fundición de mineral de sulfuro. Los minerales de laterita tienen generalmente un contenido máximo en níquel del 3%, por lo que no se utilizan directamente en este proceso.

La lixiviación a presión de lateritas con ácido sulfúrico es básicamente un proceso simple y claro. La temperatura, presión y otros parámetros pueden variar de un caso a otro, para alcanzar las mejores condiciones metalúrgicas posibles dependiendo del mineral y de los productos en cuestión y de otros objetivos. La temperatura de los autoclaves de lixiviación está generalmente entre 230 y 260° C y las presiones usadas hasta 43 bar. También puede usarse oxígeno en el proceso.

La solución resultante es purificada con métodos de extracción con disolvente modernos o métodos de precipitación tradicionales. Por ejemplo, el sulfuro de hidrógeno se utiliza para precipitar selectivamente los sulfuros de níquel y cobalto que son enviados para la recuperación de metales ulterior. La solución puede ser neutralizada para que el hierro precipite. El níquel y el cobalto serán precipitados y re-lixivados con amoníaco.

La extracción con disolvente se usa para separar los cloruros o sulfatos de níquel y cobalto. El níquel metálico puede producirse por electro-recuperación y el cobalto puede precipitar como sulfuro de cobalto. Opcionalmente, el níquel y el cobalto pueden ser recuperados como polvos de metal usando una reducción con hidrógeno.

11.1.2 Minerales de sulfuro

Los minerales de sulfuro con níquel pueden ser concentrados, ej. por flotación para aumentar su contenido en níquel. Se producen concentrados de níquel, que contienen generalmente de 7 a 25% Ni, lo que facilita el proceso ulterior. Los concentrados de níquel son habitualmente fundidos bajo condiciones de oxidación para oxidar los sulfuros de hierro, lo que con otros materiales de ganga, forma una escoria de silicato de hierro. El horno flash Outokumpu se usa en Europa. En otros lugares del mundo se usan hornos flash Outokumpu e INCO y hornos eléctricos o de cuba.

El níquel se recupera en forma de mata de sulfuro que contiene 35 - 70% Ni, Co y Cu. La mata puede ser tratada en un Convertidor Pierce Smith o alternativamente puede granularse o enfriarse lentamente antes de una etapa de recuperación hidrometalúrgica [tm 142, Finland N1 1999]. En el momento actual, la del convertidor no se usa en Europa.

El cobalto, el cobre y los metales preciosos son componentes importantes de las matas de níquel. La escoria producida durante la fundición contiene también metal recuperable y es tratada en un horno eléctrico para producir más mata de níquel. Esta puede ser granulada y tratada por separado [tm 94, Ni Expert Group 1998; tm 96, Outokumpu 1998]. A veces, los materiales secundarios son recuperados en un horno eléctrico.

La figura siguiente ofrece un resumen general de las opciones de proceso.

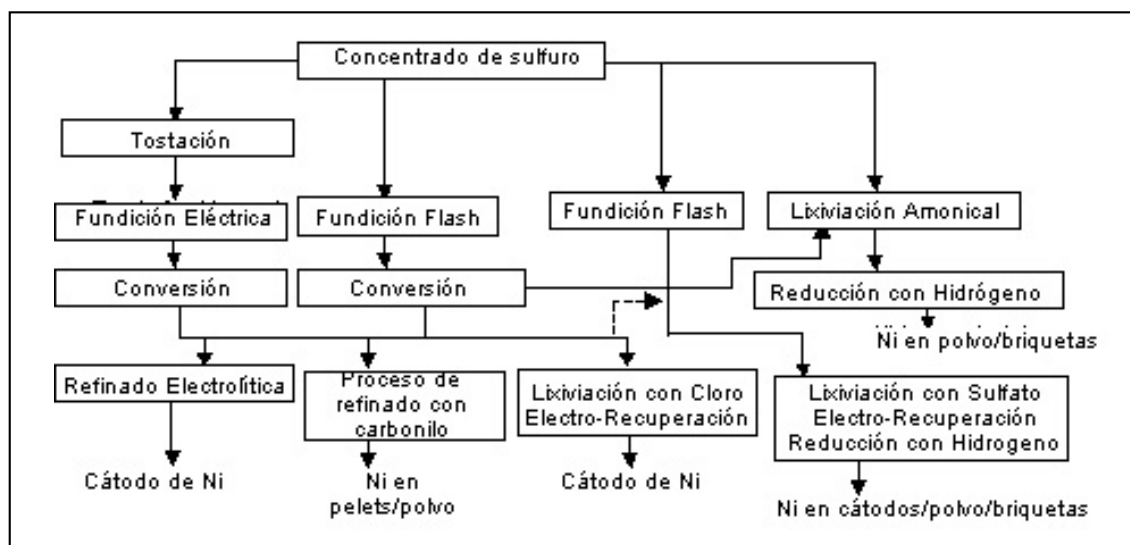


Figura 11.2: Esquema genérico para la producción de níquel a partir de concentrados de sulfuro

11.1.2.1 Proceso convencional de fundición en horno flash

Los procesos de fundición convencionales se utilizan para eliminar hierro y otros materiales ganga de los concentrados de sulfuro para producir mata de níquel. En Europa solamente se usa el horno de fundición Flash Outokumpu.

En todo el mundo sólo existen cinco fundiciones más que utilizan este proceso. Dos de ellas usan un horno de fundición flash diseñado por Western Mining Corporation, en los que los hornos de fundición y limpieza de escoria se han construido juntos formando una gran unidad.

Entre los dos hornos de fundición existen diferencias de funcionamiento. La diferencia más visible es la calidad de la mata, aunque variaciones en la composición de la materia prima pueden producir también algunas diferencias. El esquema genérico se muestra a continuación.

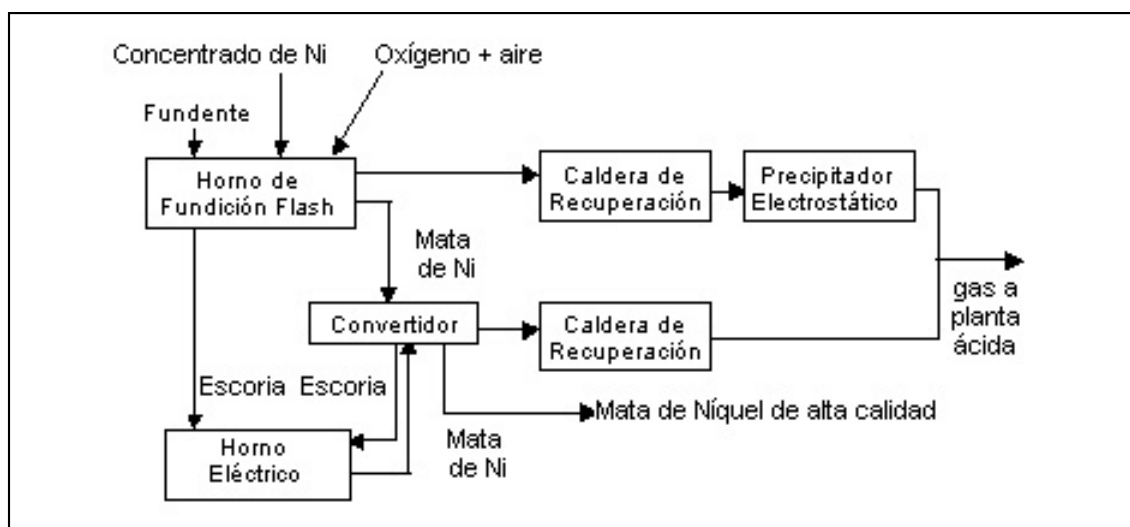


Figura 11.3: Fundición convencional en horno flash.

Procesos recientemente desarrollados utilizan el concepto de tratamiento separado de las matas producidas durante las etapas de fundición y tratamiento de escoria.

El proceso directo de níquel Outokumpu (proceso DON) usa un horno Flash Outokumpu con aire enriquecido de oxígeno, y produce una mata de cobre-níquel con un contenido en metal de ~75% Cu+Ni y 2 - 6% de hierro. La mata es granulada y triturada antes de pasar a la fase de lixiviación. La escoria se pasa a través de artesas a un horno eléctrico de limpieza de escoria, donde es tratada con coque para producir más mata de níquel y una escoria limpia para desecho. Las dos matas tienen composiciones distintas y son tratadas por separado.

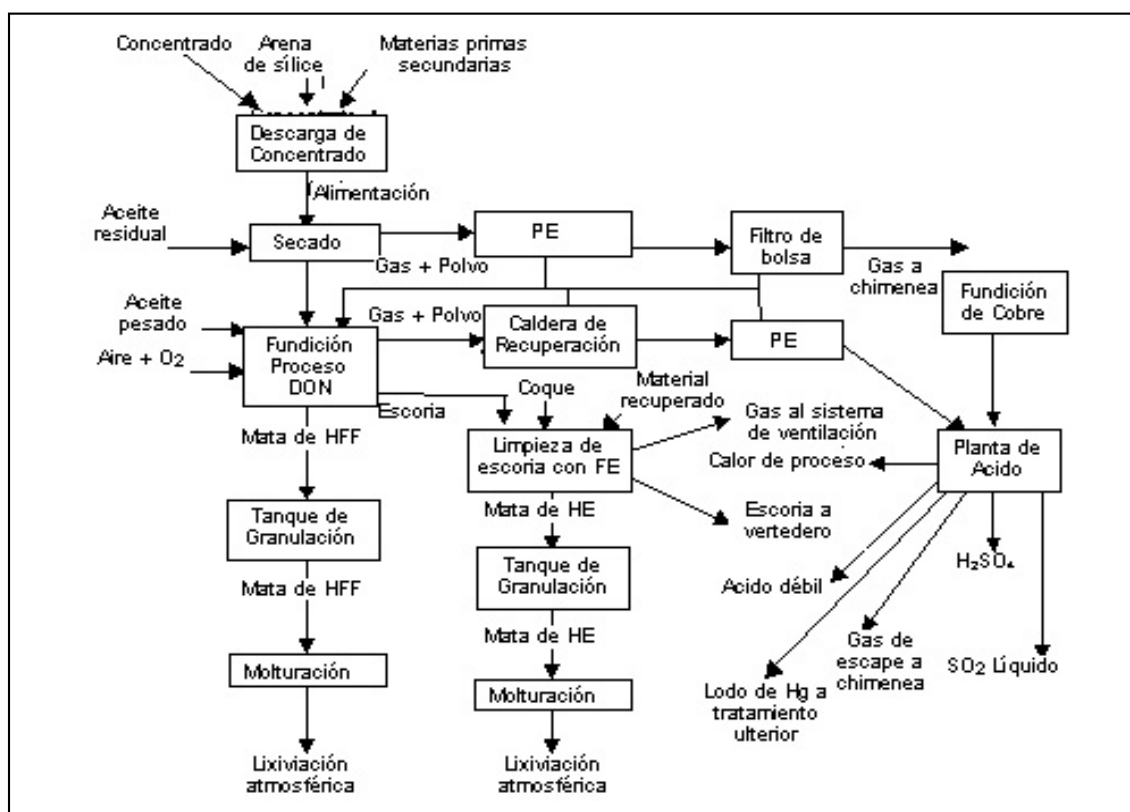


Figura 11.4: El proceso DON.

11.1.3 Procesos de refinado de mata

Las matas producidas por los procesos de fundición deben ser tratadas ulteriormente para recuperar y refinar su contenido en metal. La mata de níquel debe pasar por un proceso de refinado multietapa para rechazar el hierro y recuperar el cobre, el cobalto y los metales preciosos. La mata puede ser tratada pirometalúrgicamente, aunque se usan más los procesos hidrometalúrgicos. Se realizan distintos procesos de refinado electrolítico, lixiviación-reducción y precipitación. Se recupera el níquel de las soluciones purificadas, mediante electrorecuperación o reducción con hidrógeno.

El esquema siguiente muestra las vías de proceso genéricas.

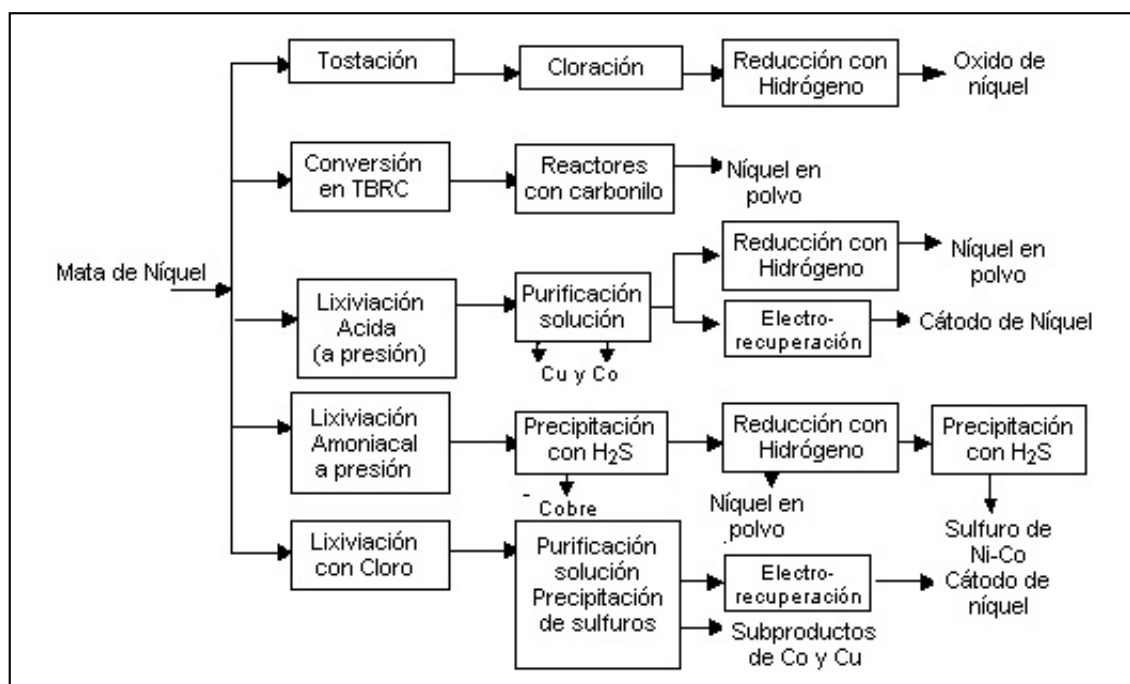


Figura 11.5: Esquema genérico para procesos de refinado de mata de níquel.

11.1.3.1 Lixiviación con cloruro de matas, seguido de recuperación electrolítica

La mata es lixiviada en una solución de cloruro, en varias etapas, a alta temperatura y presión, usando cloro gas como oxidante. El cloro gas es generado en células de electrorecuperación. Se precipita el cobre en forma de sulfuro y luego se precipitan el hierro y el arsénico en forma de hidróxidos y arsenatos, para purificar el lixiviado. El sulfuro de cobre es tostado en horno de lecho fluidizado y el calcinado resultante es lixiviado con el electrolito de cobre consumido, y el cobre es recuperado electrolíticamente.

Se elimina el cobalto mediante extracción con disolventes de la solución de cloruro, usando un disolvente orgánico y luego es recuperado electrolíticamente. La solución de níquel es purificada ulteriormente usando cloro para eliminar plomo y manganeso, y luego se recupera electrolíticamente en células de diafragma, usando ánodos de titanio. Las células se hermetizan para recuperar el cloro que se forma en el ánodo.

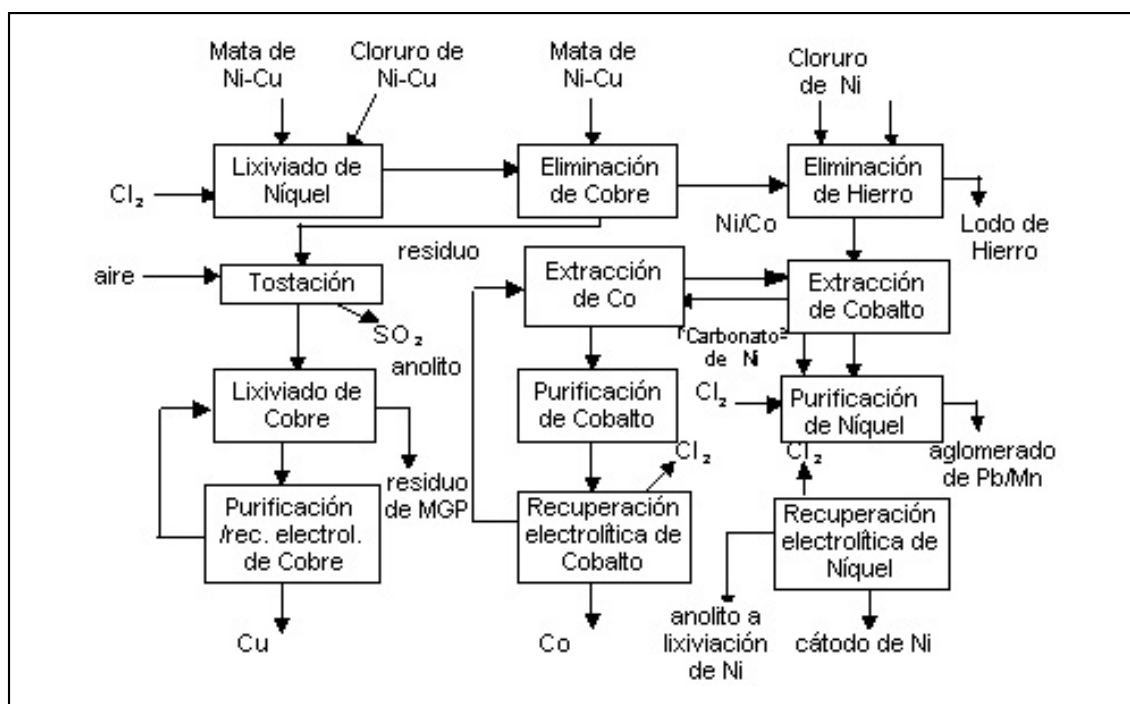


Figura 11.6: Proceso Falconbridge.

El cloro de la electrólisis es devuelto a las etapas de lixiviación y purificación.

11.1.3.2 Lixiviación atmosférica o a presión con sulfato seguida de recuperación electrolítica/reducción con hidrógeno

La mata es lixiviada en anolito con base de sulfato reciclado de la recuperación electrolítica de níquel [tm 58 & 59, Outokumpu 1997]. La mata de sulfuro de níquel es lixiviada en una etapa de lixiviación a presión atmosférica, usando recipientes de lixiviación rociados con oxígeno o aire, con la ayuda de iones de cobre. El hierro disuelto es oxidado para formar óxido de hierro, que se precipita.

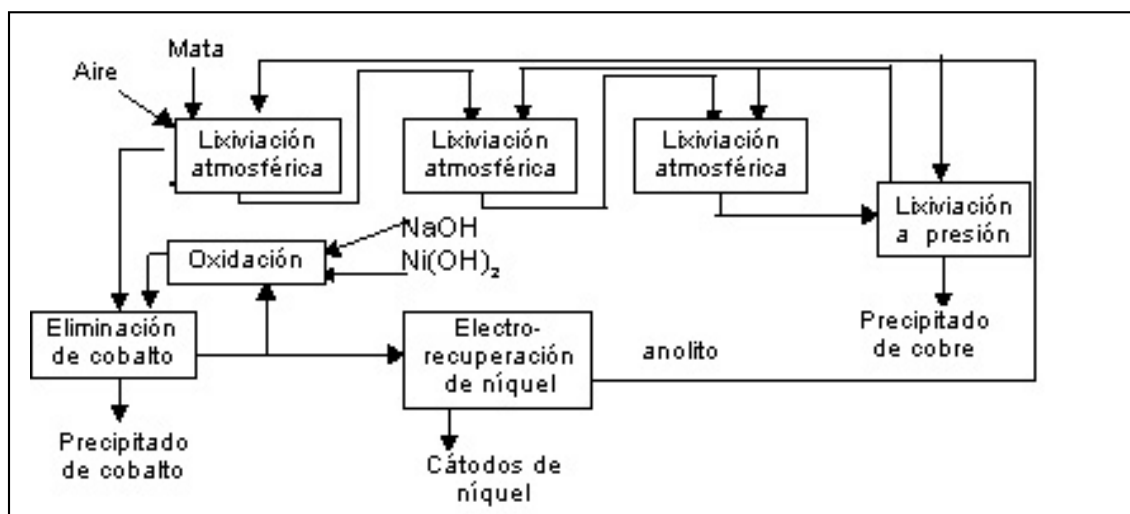


Figura 11.7: Proceso de lixiviación con base de sulfato.

El residuo de la lixiviación atmosférica se pasa a la etapa de lixiviación a presión, en el que el contenido de níquel es disuelto y el cobre se precipita como sulfuro de cobre, que es devuelto al horno de fundición de cobre. El precipitado de óxido de hierro es devuelto al horno de fundición de níquel. La solución de níquel procedente de la lixiviación atmosférica es purificada mediante extracción con disolvente para eliminar el cobalto y las impurezas. El cobalto puede ser sometido a recuperación electrolítica o reducido a polvo de cobalto, utilizando hidrógeno. El níquel puede ser recuperado electrolíticamente a partir de la solución de sulfato purificada para producir cátodos.

El polvo de níquel puede ser producido añadiendo amoníaco y sulfato amónico a la solución. La mezcla es luego reducida en autoclave usando atmósfera de hidrógeno. El polvo es vendido o puede ser sinterizado en briquetas. El ácido sulfúrico presente es neutralizado con amoníaco. El sulfato amónico se recupera para su venta o reutilización en el proceso.

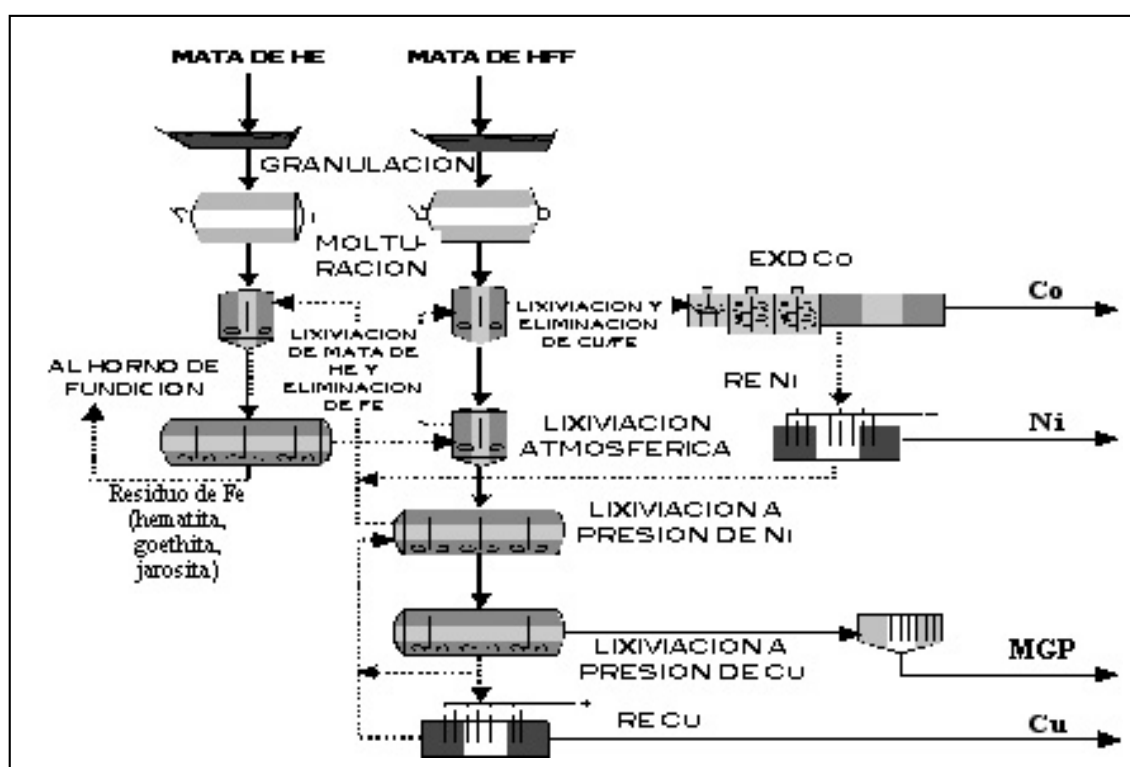


Figura 11.8: Esquema del proceso de refinado DON

HE = Horno eléctrico. HFF = horno de fundición flash. EXD= Extracción con disolvente.
RE = Recuperación electrolítica

Este proceso se ha desarrollado en un proceso de doble corriente que permite tratar de forma separada las matas producidas por el horno de fundición y los hornos de limpieza de escoria, en el proceso arriba descrito.

11.1.3.3 Lixiviación a presión con amoníaco y reducción con hidrógeno

La mata es lixiviada en una solución amoniacal de sulfato amónico en autoclaves a presión, usando aire como oxidante. Tras la precipitación de sulfuro de cobre, la solución de níquel es reducida con hidrógeno en las autoclaves para producir polvo de níquel metálico. El sulfato

amónico formado durante la etapa de reducción con hidrógeno se recupera por cristalización. Tras la reducción con hidrógeno, el resto de níquel disuelto y todo el cobalto son precipitados con sulfuro de hidrógeno para su tratamiento ulterior [tm 94, Ni Expert Group 1998; tm 96, Outokumpu 1998].

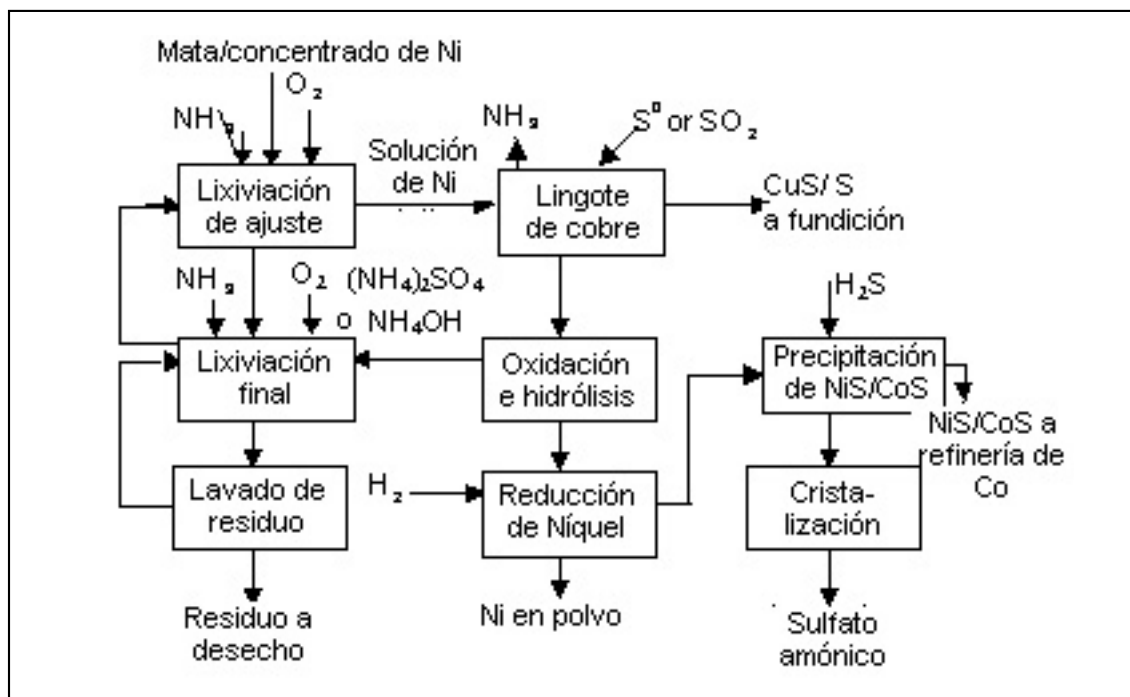


Figura 11.9: Lixiviación con amoníaco Sherritt.

11.1.3.4 Lixiviación con cloruro férrico

La mata es lixiviada en varias etapas usando cloruro férrico reciclado en presencia de cloro (que es generado por las células de recuperación electrolítica) cerca del punto de ebullición. El azufre permanece en estado elemental y se separa por filtración de la solución final. Se elimina luego el hierro mediante extracción con disolvente, usando fosfato de tributilo, permitiendo recuperar el cloruro férrico. Se elimina el cobalto mediante una etapa de extracción de disolvente ulterior usando tri-isooctilamina. La solución de cloruro de cobalto es vendida [tm 94, Ni Expert Group 1998; tm 96, Outokumpu 1998].

Otras impurezas menores como Cr, Al, Pb son eliminadas usando una combinación de electrólisis, intercambio de iones y carbón activado. El níquel se somete a recuperación electrolítica, a partir de la solución purificada, en células de diafragma, usando ánodos de titanio y cátodos de níquel. El cloro se recoge y se devuelve al circuito de lixiviación.

11.1.3.5 Proceso con carbonilo

El proceso con carbonilo a baja presión usa un óxido impuro, producido por fundición de mineral de sulfuro, como materia prima para refinar el níquel. Este óxido se reduce a un metal impuro usando hidrógeno y el metal es luego activado. Se forma carbonilo de níquel como resultado de la reacción del metal con el monóxido de carbono a baja temperatura y presión. El carbonilo de níquel es volátil y es refinado mediante separación de las impurezas sólidas. El residuo sólido es devuelto para su proceso ulterior al horno de fundición primario para recuperar otros metales que contiene [tm 20, HMIP Ni 1993; tm 26, PARCOM 1996].

El gas de carbonilo de níquel pasa del reactor y es luego descompuesto en otros substratos como fibras de carbono para producir materiales revestidos de níquel. Durante la descomposición, el monóxido de carbono es liberado y luego recuperado y reutilizado para producir más carbonilo de níquel. Se producen sales de níquel puros por la reacción de los pelets de níquel con los ácidos. Cualquier gas residual del proceso es incinerado para destruir el carbonilo de níquel y el monóxido de carbono. El polvo del sistema de post-combustión es eliminado.

11.1.3.6 Recuperación electrolítica de matas

La mata de níquel puede ser moldeada en ánodos, que son luego disueltos en una célula de diafragma de electrolisis utilizando un electrolito de cloruro/sulfato. El electrolito del compartimento de ánodos es purificado y circulado por la bolsa del cátodo. Los ánodos se envuelven con bolsa para recoger el limo del ánodo, que contiene azufre de ánodo. Se recuperan azufre básico y metales preciosos del limo. Este proceso se limita a las matas con un contenido en cobre bajo [tm 96, Outokumpu 1998].

11.1.3.7 Extracción con disolvente

La mayoría de los procesos descritos más arriba usan una etapa de extracción con disolvente para eliminar el hierro y separar el níquel y cobalto antes de la recuperación electrolítica o transformación. Los complejos de iones metálicos se forman usando agentes quelantes para poder extraer los iones metálicos deseados, en una fase orgánica. Luego los iones deseados son extraídos en una segunda fase acuosa, cambiando las condiciones de una segunda fase acuosa.

La elección de disolvente y agente quelante (complejante) permite eliminar iones metálicos específicos de la solución acuosa y concentrarlos. La mezcla con disolvente/quelante es reciclada en los baños de electro-recuperación/extracción. Los baños incluyen un mezclador/sedimentador para permitir el contacto con disolvente/agua y luego la separación de fases. Los sistemas herméticos o cubiertos se usan para prevenir las emisiones de vapores de disolvente. La figura siguiente muestra un resumen de proceso genérico.

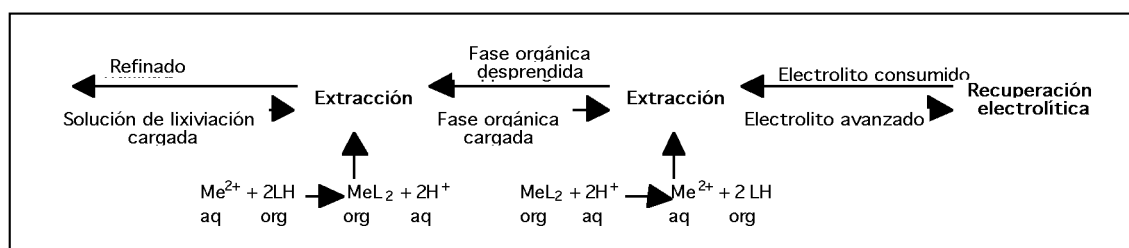


Figura 11.10: Resumen de proceso de extracción con disolvente (EXD).

11.1.4 Producción de aleación de níquel a partir de materiales secundarios

El proceso consta de la preparación, fundición de materia prima (incluido sangría y molde), limpieza y acabado de lingotes, reciclado de chatarra y “refinado de electro-escoria” con una producción de unas 7.000 t/año.

Las materias primas del proceso constan de chatarra reciclada, chatarra comprada y material virgen. La chatarra en forma de virutas, etc. es tratada para eliminar el aceite mediante centrifuga

y/o desengrase. Las materias primas se dosifican en recipientes de carga para obtener la composición de aleación deseada. Luego, los recipientes de carga son transportados al horno correspondiente.

La fusión en aire se realiza en un horno de inducción, con vapor capturado por uno de dos sistemas de extracción, equipados con filtros de bolsa. Posteriormente, se refina un poco del metal fundido en aire, en un horno de refinado al vacío. Unos eyectores de vapor suministran el vacío y el gas de los eyectores son enfriados usando condensadores por pulverización.

Se usan tres técnicas de moldeo: moldeo top, moldeo uphill y moldeo durville. Durante el moldeo, se usan fundentes de moldeo y compuestos anti-contracción. Las cucharas utilizadas para el moldeo son precalentadas mediante quemadores a gas.

Se realiza la fusión al vacío por inducción (FVI) en un horno de 7,5 toneladas de capacidad. El moldeo desde el horno es efectuado al vacío o en atmósfera de argón.

El refinado de arco al vacío (RAV) se efectúa produciendo lingotes sólidos al vacío.

La escoria se refina en un horno eléctrico.

Se limpian los lingotes del moldeo de todo material refractario residual, etc. Los residuos sólidos de los procesos de moldeo, los materiales refractarios del moldeo/cucharas, las escorias, etc. son recogidos para la recuperación del metal residual. Posteriormente, los lingotes limpiados pueden ser sometidos a diversos procesos: mecanización, corte con sierra, trituración y granallado. La chatarra de estos procesos en forma de polvo y virutas es recogida para ser reprocesada o vendida.

11.1.5 Producción de cobalto

El cobalto es producido durante la recuperación de níquel tras la separación mediante extracción con disolvente (EXD), y se describe más arriba. El cobalto puede ser sometido a la recuperación electrolítica a partir de la solución para producir cátodos vendibles, utilizando células de diafragma, al igual que el níquel.

El cobalto puede también ser recuperado de la solución como polvo, por reducción con hidrógeno. Alternativamente, la solución puede ser tratada para precipitar un subproducto de cobalto impuro para su refinado ulterior, o para su venta.

El refinado ulterior de éstos u otros subproductos que contienen cobalto, materiales intermedios y reciclados, se realiza mediante la lixiviación a presión atmosférica, y a presión con oxígeno, en un medio de ácido sulfúrico o clorhídrico. Se utiliza también la separación usando hidróxidos, carbonatos y complejos amínicos o amónicos [tm 108, Ullmanns 1996].

Se utilizan técnicas de precipitación, extracción con disolvente e intercambio de iones para purificar las soluciones. El cobalto es recuperado como polvo de metal, óxido de metal y sales. Los productos están fabricados con una gran variedad de características físicas y químicas muy específicas. Se usan técnicas de pirólisis de carboxilatos, reducción de óxidos a alta temperatura, precipitación y cristalización, según el tamaño de partícula u otras características necesarias [tm 108, Ullmanns 1996].

Estos procesos son confidenciales comercialmente y de naturaleza muy específica del centro.

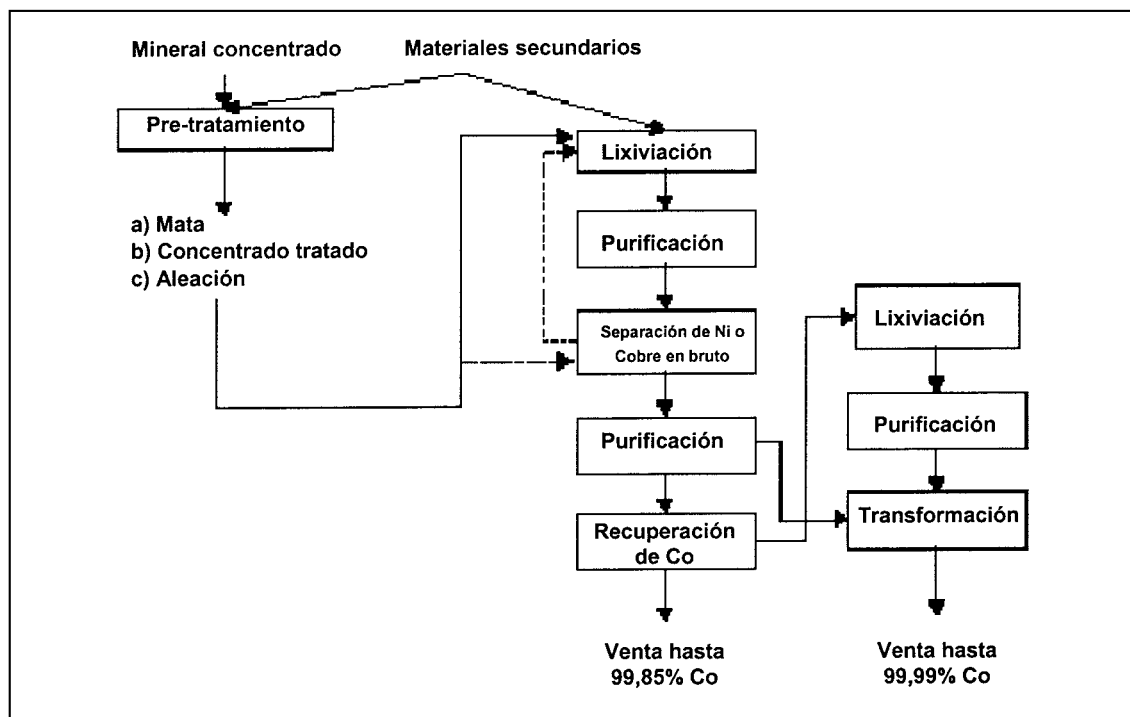


Figura 11.11: Esquema genérico que muestra los pasos posibles de proceso para la producción de cobalto.

11.2 Emisión Actual y Niveles de Consumo

Algunos datos de emisión y consumo para procesos de minerales de sulfuro que se utilizan en todo el mundo, están detallados en la tabla 11.2.

11.2.1 Utilización de energía

La energía utilizada para la producción de mata de minerales de sulfuro se indica que es del orden de 25 a 65 GJ por tonelada de níquel para minerales que contienen de 4 a 15% Ni. Se indica que la energía usada en las distintas etapas de refinado es de 17 a 20 GJ por tonelada de níquel.

11.2.2 Emisiones a la atmósfera

Las emisiones potenciales a la atmósfera de la producción de níquel y cobalto, son:

- Dióxido de azufre (SO₂) y otros gases ácidos.
- Óxidos de nitrógeno (NO_x) y otros compuestos de nitrógeno.
- Los metales y sus compuestos, incluido As.
- Polvo.

Tabla 11.2: Ejemplo de datos de entrada y salida para la producción mundial de níquel

Fundición	Unidades de proceso	Capacidad t/h	Producción anual t/a	Enriquecimiento con oxígeno %	Concentración de SO ₂ en el gas %	Emisión de SO ₂
Selebi-Phikve, Botswana	Pulverizador seco, Horno de fundición Flash OK (HFF), 3 PSC, limpiador eléctrico de escoria, CRC y 2 PEs.	100	46.000 Mata	24,5		
Nadezhda, Norilsk, Rusia	Pulverizador seco, HFFOK, PSC, Horno de limpieza de escoria, CRC, 3 PEs, Produc. Azufre.	170 – 180		45 – 55		
Kalgoorlie, Australia	HFF OK modificado, 3 PSC, CRC, PE, planta de ácido.	110	100.000 Mata	35 – 40		35.000 t/a 350 kg/t
Jinchuan, China	Horno de secado rotatorio, HFF OK modificado, CRC, PE, planta de ácido	~ 45	21.000 Ni	44 – 46		
Harajvalta, Finlandia	Horno de secador rotatorio, HFF OK, proceso DON, CRC, PE, planta de ácido.	40	30.000 Ni	70 – 92	19	18 kg/t
Fortaleza, Brasil	Horno de secado con vapor, HFF OK, proceso DON, enfriamiento con agua, planta de ácido.	~ 20	19.000 Mata	60 – 70		
Copper Cliff, Ontario, Canadá	Horno de secador de lecho fluidizado, HFF INCO, 6 PSC, Planta de Cu, planta de ácido y planta de SO ₂ .	~ 150	127.000 Ni	100	10 – 11	230.000 t/a 1.000 kg/t
Sudbury, Ontario, Canadá	Tostador LF, Horno eléctrico, 3 PSC, convertidor de escoria PS, enfriamiento por pulverización, 3 PEs, planta de ácido.	n.d.	45.000 Ni		6 - 9	50.000 t/a 500 kg/t
Thompson, Canadá	Tostador LF, Horno eléctrico, 3 PSC.	n.d.	81.600 Ni			
Pechenganickel Russia	Fundición eléctrica, convertidor, limpiador eléctrico de escoria	n.d.	n.d.			

Notas. LF = Lecho fluidizado. OK = Outokumpu. CPS = Convertidor Pierce – Smith. PE = Precipitator electrostático. DON = Proceso directo de níquel Outokumpu. CRC = Caldera de recuperación de calor. Planta de ácido se refiere a una planta de ácido sulfúrico, incluyendo el enfriamiento de gas relevante y el tren de limpieza. n.d. = no disponible.

- Cloro.
- COVs y olores.
- CO y carbonilos (nivel de alarma fijado en 80 ppb).

La siguiente tabla ofrece la relevancia de las sustancias potenciales emitidas de las principales fuentes, que son tratados más abajo en esta sección:

Tabla 11.3: Significado de emisiones potenciales a la atmósfera de la producción de cobalto y níquel

Componente	Tostación o fundición	Lixiviación y purificación	Electrólisis con disolvente	Extracción sulfúrico	Planta de ácido
Oxidos y tri-óxidos de azufre	*. HCl	***	•	•	• ***
COV (incl. CO y olores)	•	•		••	
Cloro		••	••		
Oxidos de nitrógeno	•*				•
Polvo y metales	***	•	•		

Nota. * Las emisiones directas de las etapas de tostación y fundición de minerales de sulfuro se tratan y/o convierten en los pasos de limpieza de gas y planta de ácido sulfúrico; las restantes emisiones de dióxido de azufre y óxidos de nitrógeno de la planta de ácido sulfúrico son todavía relevantes. Las emisiones fugitivas o no capturadas son también relevantes en estas fuentes.

*** Más significativo.....• menos significativo

Las fuentes de emisiones del proceso son:

- Tostación.
- Otros pretratamientos.
- Fundición, conversión y tratamiento de escoria.
- Lixiviación y purificación.
- Extracción con disolventes.
- Electrólisis.
- Etapa de recuperación final o transformación.
- Planta de ácido sulfúrico.

11.2.2.1 Dióxido de azufre y otros gases ácidos

Las principales fuentes de dióxido de azufre son las emisiones fugitivas de la tostación o la fundición. Las emisiones no capturadas de las etapas de la transferencia con cuchara y de inyección del convertidor, así como las emisiones directas de la planta de ácido sulfúrico son significativas. Una buena extracción y hermeticidad de los hornos previene las emisiones fugitivas, y los gases recogidos de las etapas de oxidación se pasan a una planta de limpieza de gases y luego a la planta de ácido sulfúrico. La recogida de gases de las etapas de conversión es una fuente significativa, cuyo aspecto es tratado en el Capítulo 3 sobre cobre y sus aleaciones.

Tras la limpieza, el dióxido de azufre del gas de las etapas de tostación se convierte a trióxido de azufre (SO₃), con una eficacia entre el 95 y el 99,8% según la planta de ácido sulfúrico utilizada (absorción simple o doble), y la concentración de dióxido de azufre en el gas de entrada. Se emiten concentraciones de SO₂ en el gas de escape del orden de 200 - 1300 mg/Nm³. Una cantidad muy pequeña de SO₃ no se convierte y se emite junto con el SO₂. Durante la puesta en marcha y la parada puede haber ocasiones en las que se emitan gases poco concentrados sin conversión. Estos episodios deben ser identificados para cada una de las instalaciones, muchas empresas han realizado importantes mejoras en el control de proceso para prevenir o reducir estas emisiones.

Durante la electrólisis, se producen emisiones de aerosoles (ácidos clorhídrico y sulfúrico diluidos y sales metálicas) en la sección de tanques. Estas emisiones salen de la sección de

tanques a través del sistema de ventilación (natural) o desde las torres de refrigeración, y son clasificadas como emisiones fugitivas. Las células pueden estar recubiertas con perlas de espuma o de plástico para reducir la formación de neblinas. El aire de ventilación de las salas de células puede ser sometido a un proceso de eliminación de neblinas y la solución devuelta a la etapa de electrólisis.

Se forma cloro durante las soluciones de electrólisis y cloruro, que es recogido en el compartimento de ánodo hermético y devuelto a la etapa de lixiviación. Se usan monitores de cloro para detectar fugas, y se utilizan lavadores para eliminar trazas de cloro del aire de ventilación y de otras fuentes.

Tabla 11.4: Producción de dióxido de azufre de algunos procesos de níquel y cobalto

Proceso	Producto	Producción de metal Toneladas por año metal producido	Dióxido de azufre kg por tonelada de
Trituración/Lixiviación	Co y compuestos	5.000	0,01
Fundición Ni	Ni, Co, Cu	200.000	18

Nota. La tabla se refiere a materias primas específicas – La trituración de producción de matas procedentes de minerales de sulfuro
– Fundición de concentrados de sulfuro Cu/Ni.

11.2.2.2 COVs

Los COVs puede ser emitidos de las etapas de extracción con disolvente. Se usan distintos disolventes que contienen diversos agentes complejantes con el metal deseado y que son solubles en la capa orgánica. Las emisiones pueden ser preventivas o minimizadas usando reactores cubiertos o herméticos, y en este caso se han facilitado emisiones del orden de 30 mg/Nm³.

Los disolventes pueden ser de naturaleza alifática o aromática, aunque se suele usar una mezcla. Los COVs pueden ser clasificados según su toxicidad, pero generalmente se consideran más nocivos los COVs clorados y requieren ser eliminados de forma eficaz. Se emiten vapores de disolventes dependiendo de la temperatura de la etapa de extracción y de la presión de vapor de los componentes del disolvente a esta temperatura. Las concentraciones de COVs hasta 1.000 mg/Nm³ (~1 kg/h) han sido facilitadas aunque no se conocen las condiciones operativas [tm 94, Ni Expert Group 1998]. La naturaleza de los disolventes y condiciones de uso deben ser determinadas localmente para poder evaluar el peligro.

Los COVs pueden ser eliminados con condensadores o por enfriamiento del aire de ventilación y recuperación del disolvente para su uso ulterior. Se han señalado unas emisiones tras la condensación de 0,2 kg por tonelada de metal producida [tm 94, Ni Expert Group 1998]. También pueden utilizarse filtros de carbono o biofiltros para reducir todavía más las emisiones de COVs, pero no permiten recuperar el disolvente.

11.2.2.3 Polvo y metales

El arrastre de polvo de los procesos de tostación y fundición es una fuente potencial de emisiones de polvo y metales. En algunos casos, los gases se recogen y se tratan en los procesos de limpieza de gases de la planta de ácido sulfúrico. El polvo se elimina y se devuelve al proceso de lixiviación.

Tabla 11.5: Emisión de metales de algunos procesos europeos

Proceso	Producto (toneladas)	Producción por tonelada de metal	Polvo kg tonelada de metal	Ni kg por tonelada de metal	Co kg por tonelada de metal
Trituración/Lixiviación	Co		0,2	0,05	0,03
Trituración de matas	Ni		0,01	0,005	
Proceso de carbonilo	Ni	41.000	0,28	0,007	
Proceso DON y fundición de cobre	Ni, Co, Cu	200.000	0,37	0,03	

11.2.2.4 Cloro

El cloro se usa para algunas etapas de lixiviación y se produce durante la electrólisis subsiguiente de las soluciones de cloruro. Los recipientes de la lixiviación se hermetizan y está previsto el lavado con cloro gas para eliminar el cloro capturado.

Los ánodos de las células de electrólisis están contenidos en una membrana y cerrados por una campana de recogida. El cloro que se forma es recogido y reutilizado en la etapa de lixiviación. Los sistemas son herméticos y las emisiones fugitivas ocurren sólo durante fallos operativos en la membrana o el conducto. La alarmas de cloro se usan extensivamente en salas con células de lixiviación, para detectar dichos fallos, y normalmente no se registran emisiones de cloro.

La presencia de cloro en el agua residual puede llevar a la formación de compuestos de cloro orgánico si hay también presencia de disolventes, etc. en una agua residual mixta.

11.2.2.5 Hidrógeno, monóxido de carbono y carbonilos

El monóxido de carbono e hidrógeno se usan en el refinado vapometalúrgico de níquel para producir níquel bruto y luego carbonilo de níquel. Estos gases son explosivos o muy tóxicos por lo que se utilizan cierres de reactor sofisticados y equipos de control para prevenir las emisiones; se usan también sistemas de monitorización y alarma completos. Se utiliza hidrógeno también como agente reductor en los procesos de transformación y recuperación hidrometalúrgicos o pirometalúrgicos. Se emplea un diseño de proceso robusto incluyendo equipo bien dimensionado y sistemas apropiados de gas de escape, para evitar las mezclas de gases explosivos.

El monóxido de carbono se recupera y los gases de proceso de residuos son finalmente incinerados para destruir cualquier resto de monóxido de carbono o carbonilo que pudiera estar presente; el carbonilo de níquel se convierte a óxido de níquel, que es recuperado.

11.2.2.6 Óxidos de nitrógeno

Las etapas de tostación y fundición son fuentes potenciales de óxidos de nitrógeno (NO_x). Puede formarse NO_x a partir de los componentes de nitrógeno presentes en los concentrados o NO_x térmico. El ácido sulfúrico producido puede absorber una gran parte del NO_x , y esto puede afectar la calidad del ácido sulfúrico. Si existen altos niveles de NO_x tras las etapas de tostación, puede ser necesario el tratamiento de los gases de tostación por motivos de calidad de producto y motivos medioambientales. La fundición directa utiliza enriquecimiento de oxígeno, excepto en la volatilización de escoria, y puede reducir el NO_x térmico. Otros hornos que utilizan quemadores de oxcombustible puede también conseguir una reducción en NO_x , lo contrario

puede ser cierto a niveles inferiores de enriquecimiento con oxígeno cuando el aumento de temperatura y el contenido de nitrógeno son significativos. El rango para todos los procesos es de 20 a 400mg/Nm³.

11.2.2.7 Emisiones fugitivas

Además de las emisiones de los procesos, se producen emisiones fugitivas. Las principales fuentes de emisiones fugitivas son:

- polvo del almacenamiento y manipulación de concentrados;
- fugas de hornos de tostación y fundición;
- polvo de los gases de escape de los recipientes de lixiviación y purificación;
- gases de escape (incluidos HCl, Cl₂ y COVs) de la extracción con disolventes y recuperación electrolítica;
- polvo de los gases de escape de los hornos de moldeo;
- otras, incluido aire de ventilación de la nave.

Aunque las emisiones fugitivas son difíciles de medir y estimar, existen algunos métodos que se han utilizado con éxito (sección 2.7). La siguiente tabla da algunas evaluaciones de una fundición primaria, en la que los gases de ventilación del convertidor y del horno de fundición, son recogidos y tratados con los gases del secador.

Tabla 11.6: Significado de la captura de vapores secundarios y emisiones fugitivas [tm 142, Finland Ni 1999]

Emisiones	[t/a] de		
	Captura primaria	Captura secundaria	Fugitivas
Dióxido de azufre	523	2242	147

La tabla anterior muestra que las emisiones fugitivas pueden ser significativas en fundiciones primarias, si los gases de ventilación no son recogidos y tratados. En este caso, serían mucho más altos que las emisiones eliminadas. Se indica que los procesos de refinado tienen emisiones fugitivas más bajas y que el proceso con carbonilo es especialmente hermético. Pueden ser necesaria acciones para reducir las emisiones fugitivas en muchos procesos.

11.2.3 Emisiones al agua

Los metales y sus compuestos y materias en suspensión son los principales contaminantes emitidos al agua. Los metales involucrados son Cu, Ni, Co, As y Cr. Otras sustancias significativas son fluoruros, cloruros y sulfatos.

Son posibles corrientes de aguas residuales:

- Procesos de purificación hidrometalúrgicos;
- Agua residual de los lavadores húmedos;
- Agua residual de los precipitadores electrostáticos húmedos
- Agua residual de la granulación de escoria;
- Efluente del líquido de lavado de ánodos y cátodos;
- Agua de sellado de las bombas;

- Operaciones generales, como limpieza de equipos, suelo, etc;
- Desagüe de los circuitos de agua de refrigeración
- Circulación de agua de lluvia de superficie (en particular zonas de almacenaje) y tejados;

El agua residual de la limpieza húmeda de gases (si se usa) de las etapas de fundición, conversión y de tostación de lecho fluidizado son las fuentes más importantes. Otras fuentes son la limpieza y fuentes varias. Las etapas de lixiviación son operadas generalmente en un circuito cerrado y los sistemas de desagüe están aislados pero existen problemas potenciales, al menos que se usen sistemas apropiados de prevención y detección de fugas; las soluciones de purga de electrolito se usan en la etapa de lixiviación.

11.2.3.1 Aguas residuales de una planta de eliminación

Si se usan lavadores húmedos tras el proceso de lixiviación y tostación, se produce una solución ácida. El lavador elimina fluoruros, cloro, cloruros, la mayor parte de mercurio y selenio y algunas partículas que pasan el tratamiento mecánico del gas. Para evitar la acumulación de contaminantes, debe purgarse algo de líquido continuamente desde el lavador y luego tratarlo. El SO_2 disuelto se elimina antes de la evacuación.

Los filtros electrostáticos húmedos producen asimismo un líquido de lavador ácido, que se recicla tras su filtración. Debe sangrarse algo de líquido de este circuito para evitar la acumulación de contaminantes. Esta solución de sangrado se trata y analiza antes de su evacuación.

La siguiente tabla da una indicación de la composición de los líquidos de limpieza de gases antes de su tratamiento.

Tabla 11.7: Efluentes típicos de la limpieza de gases

Contaminante	Concentración (disuelta)	Composición de Sólidos en suspensión
Sólidos		250 – 1.500 mg/l
Sulfato	13 – 25 g/l	
Cloruro	1,3 – 1,8 g/l	
Fluoruro	0,3 – 0,5 g/l	
Cobalto	0,1 – 9 mg/l	5 – 30% sólidos en suspensión
Níquel	0,1 – 10 mg/l	10 – 60% sólidos en suspensión
Cobre	5 – 15 mg/l	< 0,05% sólidos en suspensión
Zinc	0,1 – 2,5 g/l	2 – 6% sólidos en suspensión
Cadmio	1 – 5 mg/l	
Plomo	1 – 3 mg/l	5 – 50% sólidos en suspensión

11.2.3.2 Fuentes diversas

Los electrodos y bolsas con membrana usados durante la electrólisis deben enjuagarse periódicamente para eliminar el material depositado en la superficie. Se puede formar dióxido de manganeso en la superficie de los ánodos por la reacción del oxígeno con el manganeso disuelto. Tras el enjuague de los ánodos, el manganeso se separa el agua de enjuague para reutilización externa. Los cátodos son limpiados tras eliminar las láminas de Co o Ni. Los efluentes del líquido de lavado de ánodos y cátodos son ácidos y pueden contener cobre, níquel, cobalto y sólidos en suspensión.

El agua de enfriamiento de la granulación de mata o escoria es recirculada generalmente en un sistema de circuito cerrado. Existen informes sobre la formación de compuestos de cloro orgánicos persistentes y dioxinas en algunos circuitos de refrigeración de los procesos de lixivia de cloro.

Los filtros y el agua residual de la separación hidrometalúrgica y los procesos de transformación son tratados para la eliminación de metales y sólidos en suspensión. Los productos de este tratamiento pueden ser devueltos a operaciones anteriores, dependiendo de su composición y valor.

Tabla 11.8: Tabla resumen de opciones y fuentes potenciales de agua residual

Unidad de proceso	Operaciones/fuente	Opciones de uso o tratamiento
General	Agua de carreteras, patios, tejados. Limpieza húmeda de carreteras Limpieza de camiones,...	Planta de tratamiento de aguas residuales/ reutilización Planta de tratamiento de aguas residuales Recirculación, planta de tratamiento de aguas residuales
Operación de fundición	Agua de refrigeración del horno, maquinaria y equipo	Recirculación
Granulación de mata o escoria	Efluente de PE húmedo Agua de granulación	Recirculación, Planta de tratamiento de aguas residuales Recirculación
Sistema de limpieza de gas	Condensado de enfriamiento de gases, PE húmedo Condensado de eliminación de mercurio Fuga	Eliminación de polvo en suspensión y reutilización como alimentación, planta de tratamiento de aguas residuales Tras eliminación de mercurio, a planta de tratamiento de aguas residuales Recirculación
Planta de ácido sulfúrico	Equipo de agua de refrigeración Fuga	Recirculación Planta de tratamiento de aguas residuales
Almacenamiento del material de alimentación	Agua superficial (lluvia/mojado)	Planta de tratamiento de aguas residuales
Planta de sinterización	Lavador (enfriamiento de sinterizados finos)	Planta de tratamiento de aguas residuales
Limpieza de gases de tostación	Limpieza húmeda de gases	Planta de tratamiento de aguas residuales
Tostación/Limpieza de gases de tostación	Limpieza húmeda de gases de tostación	Planta de tratamiento de aguas residuales
Lixiviación	Operaciones generales, incluida la limpieza húmeda de gases	Recuperación de metales
Purificación	Operaciones generales Aglomerados de filtro	Recuperación de metales Lavado a contracorriente
Electrólisis	Limpieza de células, ánodos y cátodos	Recuperación de metales
Todas las unidades de proceso	Mantenimiento	Planta de tratamiento de aguas residuales
Planta de tratamiento de aguas residuales	Tratamiento de efluentes	Reutilización para ciertas aplicaciones/ evacuación

Tabla11.9: Ejemplos de análisis de aguas residuales

Proceso	Efluente [m³/t]	Caudal [m³/h]	Componentes principales [mg/l]					
			Cu	Zn	As	Co	Ni	COD
Co		200	< 0,1	< 1,5	< 0,1	< 1,5	< 1,0	25
Lixiviación Cl		55	0,1			0,2	0,7	
Lixiviación Cl			1,0	1,0		0,25	1,0	
Carbonilo		450	0,4			0,1	1,4	
Fundición + Lixiviación	135		17 g/t	9 g/t	2 g/t		16,5 g/t	

11.2.4 Residuos y desechos de proceso

La producción de metales está relacionada con la generación de varios subproductos, residuos y desechos, que también se incluyen en el Catálogo Europeo de Residuos (Decisión del Consejo 94/3/EEC). A continuación se detallan los residuos específicos de procesos más importantes.

También se generan residuos como resultado del tratamiento de efluentes líquidos. El principal residuo es el residuo de yeso (CaSO_4) y los hidróxidos metálicos que se producen en la planta de neutralización de aguas residuales. Estos residuos se consideran que son un efecto sobre otros medios de estas técnicas de tratamiento, pero muchos de ellos se reciclan al proceso metalúrgico para recuperar los metales, dependiendo de su valor

Los polvos o lodos del tratamiento de gases se utilizan como materias primas para la producción de otros metales como metales preciosos y Cu, etc., o pueden devolverse a la fundición o al circuito de lixiviación para la recuperación.

11.2.4.1 Precipitados de procesos de purificación

La producción de sólidos con base de hierro representa el mayor volumen de desechos según el proceso empleado. Su composición se muestra en la tabla siguiente.

Tabla11.10: Ejemplo-composiciones de distintos tipos de residuos

Proceso	Fe%	Zn%	Co%	Cu%	Ni%
Residuos de hidróxido de hierro en proceso de lixiviación con cloruro	40		0,1	< 0,1	1 - 2
Residuos de yeso		25	2 - 3		
Tratamiento de agua residual	< 10	< 10	< 0,5	< 1	< 0,05

El desecho de estos residuos pueden representar un coste considerable, ya que se usan estanques contruidos y revestidos especialmente para contener el material. Se toman precauciones especiales frente a fugas, y estos estanques tienen una mayor necesidad de monitorizar las aguas subterráneas. Existe un efecto significativo sobre otros medios. Un centro deposita los residuos en cavernas rocosas subterráneas.

11.2.4.2 Escoria y residuos pirometalúrgicos

Las escorias de los procesos de fundición contienen normalmente concentraciones muy bajas de metales lixiviables, después de la limpieza de escorias. Por consiguiente, generalmente

son adecuados para su uso en construcción. La producción de escoria está entre 4 y 10 veces el peso del metal producido, según la procedencia del concentrado.

La tabla siguiente ofrece ejemplos de la composición de algunas escorias de níquel. La composición exacta dependerá también de la procedencia del concentrado.

Tabla 11.11: Composición de escorias de níquel típicas

Componente	Horno de reverbero	Horno eléctrico	Outokumpu flash*
Níquel%	0,2	0,17	0,1 – 0,3
Cobalto%	0,1	0,06	0,1 – 0,25
Cobre%	0,08	0,01	0,05 – 0,25
Hierro%	38		35 - 43
Sílice%	36	35	30 - 39
Cal%	2		0,5 - 7

Nota. *Después de limpiar en horno eléctrico.

En los Estados miembros se utilizan una serie de ensayos estándar de lixiviación, que son específicos del país en cuestión. Las escorias de níquel figuran en la UE, en la Lista Ambar de Normas sobre Expediciones Trans-fronterizas de Residuos.

Las escorias superficiales y sólidos eliminados durante las etapas de fusión y refinado contienen metales que son apropiados para recuperación. La tabla siguiente muestra algunas opciones de tratamiento o reutilización.

Tabla 11.12: Residuos sólidos de los procesos de Ni y Co

Paso de producción	Sólido de salida	Opción de uso o tratamiento
Autoclave	Residuo	Horno de fundición
Eliminación de hierro	Precipitado	Horno de fundición o desecho
Eliminación	Polvo de filtro	Horno de fundición
Lixiviación a presión	Residuo de sulfuro	Recuperación Cu
Descobreado	Cemento de Cu	Fundición Cu
Regeneración níquel y cobalto	Carbonato níquel impuro	Producción de sulfato de níquel puro
Tratamiento de escoria	Limpieza de escoria	Construcción
Eliminación de As etc.	Ferri-arsenato de yeso	Desecho especial o recuperación As
Tratamiento de efluentes	Precipitado	Recuperación de otros metales o desecho

11.2.4.3 Otros materiales

Otros residuos o lodos que proceden de las distintas fases del proceso, o del tratamiento general de las aguas residuales, según su composición y valor, pueden ser reciclados o enviados para su desecho final.

11.3 Técnicas a Considerar en la Determinación de las MTD

Esta sección presenta una serie de técnicas para la prevención o reducción de las emisiones y residuos, así como técnicas para la reducción del consumo global de energía. Todas ellas están disponibles comercialmente. Se facilitan ejemplos para demostrar las técnicas, que ilustran un alto nivel de comportamiento medioambiental. Las técnicas que se dan en los ejemplos dependen

de la información facilitada por la industria, los Estados Miembros Europeos y la Oficina Europea de IPPC. Las técnicas generales descritas en el Capítulo 2 sobre “procesos comunes” son aplicables en gran medida a los procesos en este sector e influyen en el modo en que se controlan y utilizan los procesos principales y asociados.

Las técnicas generales descritas en el Capítulo 2 “procesos comunes” se aplican en gran medida a los procesos de este sector e afectan la manera en la que los procesos principales y asociados son controlados y operados. Las técnicas aplicadas por otros sectores son también aplicables, particularmente las relativas al uso de sistemas de recuperación de azufre.

Las técnicas apropiadas a considerar en cada centro concreto están fuertemente influenciadas por las materias primas a procesar, y en particular el tipo y la variabilidad del concentrado, producto intermedio (ej. mata) o de las materias primas secundarias. Los otros metales que contienen pueden ser también cruciales para la elección del proceso. Análogamente, el estándar de los sistemas de recogida y mantenimiento utilizados en todo el mundo en la industria reflejan las normativas de calidad medioambiental locales, regionales o de largo alcance, y la comparación directa del comportamiento medioambiental de las combinaciones de procesos es por consiguiente difícil. No obstante, es posible juzgar cómo puede comportarse un proceso particular con un equipo de eliminación moderno y apropiado.

Los procesos descritos anteriormente se aplican a una amplia gama de materias primas de distinta cantidad y composición, y son asimismo representativas de las utilizadas en todo el mundo. Las técnicas han sido desarrolladas por las empresas de este sector para tener en cuenta esta variación. La elección de la técnica pirometalúrgica o hidrometalúrgica esta en función de las materias primas utilizadas, su cantidad, las impurezas presentes, el producto y el coste de la operación de reciclaje y purificación. Estos factores son por lo tanto específicos del centro. Los procesos básicos de recuperación anteriormente descritos constituyen por lo tanto técnicas a considerar para los procesos de recuperación, si se utilizan con etapas de eliminación apropiadas. Las técnicas a considerar para las etapas de recogida y eliminación y otros aspectos de la operación y el control de proceso se cubren en las secciones 2.6, 2.7 y 2.8.

11.3.1 *Procesos de almacenamiento, manipulación y pretratamiento de materiales*

Las materias primas son concentrados, cloro y otros gases, productos intermedios, fundentes y combustible; otras materias importantes son los productos, el ácido sulfúrico, las escoria y residuos de proceso. Aspectos importantes son la prevención de fugas de polvo y material húmedo, la recogida y tratamiento de polvo y líquidos y el control de las condiciones de entrada y de los parámetros operativos de los procesos de manipulación y alimentación.

Los aspectos específicos de este grupo son:

- La naturaleza potencialmente polvoriento de los concentrados y fundentes significa en estos casos que puede ser necesario utilizar sistemas cerrados de almacenamiento, manipulación y tratamiento.
- El polvo generado por algunas operaciones de trituración significa que la recogida y eliminación pueden ser aplicables a este proceso.
- Los concentrados se mezclan con fundentes para producir una alimentación bastante uniforme, por lo que la práctica general es el muestreo y análisis para caracterizar los concentrados y almacenar los distintos concentrados individualmente de modo que pueda prepararse la mezcla óptima para fundición. Se trata de una técnica a considerar.

- Los productos intermedios como la mata, pueden también necesitar ser manipulados de esta forma, dependiendo de su potencial para formar polvo.
- El cloro y otros gases serán manipulados de acuerdo con los requisitos específicos de seguridad para prevenir fugas y contener los gases.

Los gases de proceso como cloro, hidrógeno o monóxido de carbono pueden ser almacenados en recipientes a presión homologados o pueden ser producidos in situ. La producción de estos gases está descrito en otro apartado. Los gases normalmente son regenerados y reciclados durante los procesos y devueltos al proceso o almacenamiento.

El ácido producido durante el proceso puede almacenarse en tanques de doble pared o tanques situados en recintos químicamente resistentes. El tratamiento de los lodos ácidos de la planta de ácido sulfúrico y de los ácidos diluidos de los sistemas de lavado depende de las normativas locales de proceso o desecho, a menos que exista una aplicación local para el material.

Los lodos u otros residuos metálicos destinados para recuperación externa pueden almacenarse en bidones u otra forma adecuada según el material.

Existe gran diversidad de materias primas secundarias que se utilizan, que van desde polvos finos a elementos grandes. El contenido de metal varía para cada tipo de material, así como el contenido de otros metales y contaminantes. Las técnicas utilizadas para almacenamiento, manipulación y pretratamiento variarán por lo tanto según el tamaño del material y el grado de contaminación presente. Estos factores varían de un centro a otro, y las técnicas discutidas en el Capítulo 2 deben aplicarse en base a los distintos centros y materiales específicos. Los aspectos específicos aplicables a este grupo se muestran en la tabla 11.15 en la sección sobre MTD.

El almacenamiento de materias primas depende de la naturaleza del material descrito anteriormente. Se utiliza el almacenamiento de polvos finos en recintos cerrados o en envases herméticos. Los materiales que contienen componentes solubles en agua se almacenan a cubierto. Puede realizarse el almacenaje de material no polvoriento en montones abiertos y de los elementos grandes individualmente en lugares abiertos.

11.3.2 Procesos de fundición primarios

El único proceso utilizado para la producción directa de níquel o cobalto en Europa, es el horno Flash Outokumpu que usa enriquecimiento con oxígeno. Esto se usa para producir una mata de níquel y una escoria que es tratada ulteriormente en un horno eléctrico para producir más mata y escoria inerte. Las matas se granulan para el procesado hidrometalúrgico y la escoria es granulada o enfriada, y empleada para uso en ingeniería civil. El uso del horno Flash Outokumpu se caracteriza por su bajo consumo energético en el proceso global (7 mWh por tonelada de Ni) y el funcionamiento viable del horno. El proceso dispone de recuperación de calor en forma de vapor y de electricidad, así como la recogida y recuperación de dióxido de azufre como ácido sulfúrico. El revestimiento del horno, se informa, tiene una vida de más de 5 años. Los otros procesos utilizados en todo el mundo, son también técnicas a considerar.

No se usa el convertidor Pierce-Smith para la producción de níquel o cobalto en Europa. El uso de este convertidor sería una técnica a considerar cuando es utilizado junto con un sistema inteligente de recuperación de vapores secundarios y un sistema de control de la inyección del horno (ver Capítulo 3 Cobre).

El cobalto se recupera generalmente junto con el níquel. El proceso que se usa para producir ferroníquel es tratado en el Capítulo 9, sobre ferroaleaciones.

El sistema de eliminación a considerar para los procesos de fundición primaria de concentrados de sulfuro es la recuperación de dióxido de azufre, normalmente mediante la conversión a ácido sulfúrico en un proceso de doble contacto con cuatro o más pasadas, en ocasiones se utiliza un catalizador dopado con cesio. Puede realizarse la conversión de parte del SO_2 en SO_2 líquido, y convertir el resto en ácido sulfúrico. Los gases se enfrían (con recuperación del calor/energía) y se limpian antes de la conversión. Se usan una combinación de lavadores (radiales o a chorro) y PEs húmedos. Se usan sistemas de recuperación de mercurio, si es necesario, con las técnicas tratadas en la sección 2.8.

11.3.3 Procesos de refinado y transformación

11.3.3.1 Lixiviación, refinado químico y extracción con disolvente

Los procesos de refinado descritos en técnicas aplicadas se usan para una gran variedad de materias primas de varias cantidades y composiciones. Las técnicas han sido desarrolladas por empresas de este sector, tomando en cuenta esta variación. La elección de una de las técnicas pirometalúrgicas o hidrometalúrgicas está regida por las materias primas empleadas, las impurezas presentes y el producto fabricado. La morfología del producto final podría ser especialmente crucial, por ejemplo cuando se producen los polvos para la fabricación de pilas o cuando los recubrimientos metálicos son aplicados a una variedad de sustratos, como las espumas.

Los procesos básicos de refinado descritos más arriba constituyen por lo tanto las técnicas a considerar para los procesos de recuperación. La aplicación de las técnicas de hermetización, eliminación, control y gestión de reactores está tratada en el Capítulo 2 del presente documento y son técnicas a considerar.

EJEMPLO 11.01 MINIMIZACION DE LAS EMISIONES DE COVS

Descripción: Uso de mezclador de bajo esfuerzo cortante para la mezcla de disolvente/agua para optimizar el tamaño de gota y minimizar el contacto con el aire. Mezclador cubierto y zona de sedimentación separada cubierta para reducir las emisiones de COV al atmósfera y el arrastre de la fase acuosa. El uso de bombeo de bajo esfuerzo cortante y velocidad variable reduce el consumo de energía del sistema.

Principales beneficios medioambientales: Prevención de las emisiones de COVs.

Datos operativos: Concentración de COVs en el aire de la zona de trabajo < 5 ppm (< 30 mg/Nm³) cuando se usó el queroseno como disolvente.

Efectos sobre otros medios: Efecto positivo por la prevención de las emisiones de COVs y la reducción del consumo de energía.

Economía: No disponible, pero el proceso funciona de forma viable en varias instalaciones.

Aplicabilidad: Todos los procesos de extracción con disolventes.

Plantas de referencia: Finlandia.

Bibliografía: - [tm 94, Nickel Expert Group 1998].

11.3.3.2 Recuperación electrolítica

La recuperación electrolítica puede producir gases que se desprenden del ánodo así como cloro o neblina ácida. Por consiguiente, hay que recoger y eliminarlos mediante la extracción y

eliminación de neblinas y devolver las neblinas recogidas al proceso; el lavado de los gases recogidos no permite reutilizar las neblinas y contribuye a aguas residuales. Pueden utilizarse cubiertas de células para reducir la cantidad de neblina formada, aunque no es tan eficaz como la eliminación de neblinas, los recubrimientos orgánicos o las capas con perlas de plástico. En el caso de los procesos de electro-recuperación basados en cloro, la recuperación y reutilización de cloro producido por las células se consideran como parte del proceso.

EJEMPLO 11.02 RECOGIDA Y REDUCCION DE CLORO GAS

Descripción: Recogida de gases producidos durante los procesos de recuperación electrolítica y de lixiviación. Las células de electrólisis están equipadas con una campana integral, que recoge el cloro gas. Los reactores de lixiviación son herméticos. El gas de la electro-recuperación se recoge y se envía a un sistema central para luego ser devuelto a la fase de lixiviación.

Principales beneficios medioambientales: Reduce la necesidad de un sistema de lavado extensivo de gases.

Datos operativos: No disponible.

Efectos sobre otros medios: Efecto positivo mediante la prevención de emisiones de cloro. La reutilización de cloro reduce al mínimo la cantidad de cloro comprada. La reducción de la cantidad de gas lavado previene la evacuación de efluentes.

Economía: No disponible. El sistema es viable en la mayoría de los procesos de recuperación electrolítica que usan soluciones de cloruro.

Aplicabilidad: Todos los procesos de recuperación electrolítica.

Plantas de referencia: Noruega, Francia.

Bibliografía: [tm 94, Nickel Expert Group 1998].

Los procesos y las técnicas para el control, la recogida de neblinas y la recuperación y eliminación de gases ácidos son apropiados para su uso en instalaciones nuevas o ya existentes.

Los sistemas de desagüe herméticos en la sección de tanques, la recuperación de purga de electrolito, son también técnicas a considerar.

11.3.3.3 Otros metales

Los metales preciosos y el cobre se asocian frecuentemente con las materias primas, y son luego recuperados *in situ* o los residuos son enviados a otras refinerías. Los procesos tratados anteriormente como las mejores técnicas disponibles, se consideran todos como técnicas a considerar en la determinación de las MTD. Los materiales de la alimentación específica influenciarán la elección del proceso final. Las técnicas tratadas en el Capítulo 2 también deben considerarse en conjunción con estos procesos.

11.3.3.4 Producción de metales en polvo, lingotes y otros productos

Los procesos tratados anteriormente como técnicas disponibles son todos considerados como técnicas a considerar en la determinación de las MTD.

Los materiales de alimentación específicos y los productos finales influenciarán la elección de proceso y los factores como el tamaño y la forma del producto son los factores principales de influencia. Las técnicas descritas en el Capítulo 2 también deben considerarse en conjunción con estos procesos.

11.3.4 Recogida y eliminación de vapores/gas

Las técnicas discutidas en la sección 2.7 del presente documento son técnicas a considerar para las distintas etapas del proceso implicadas en la producción de cobalto y níquel, etc. El uso de campanas de contención o secundarias, es también una técnica a considerar. Existen varios aspectos específicos del centro de producción que serán aplicables a las técnicas de eliminación usadas. Esto depende de los reactivos utilizados en el proceso y los componentes presentes en el gas de escape. Algunas de estas técnicas están resumidas en la tabla siguiente.

Tabla 11.13: Métodos de tratamiento químico para algunos componentes gaseosos

Reactivos Utilizados	Compuestos en el gas de escape	Método de Tratamiento
Disolventes, COVs	COVs, olores	Contención, Condensación, Carbón activado, Biofiltro
Cloro, HCl	Cl ₂	Recogida y reutilización. Sistema de lavador cáustico
Sulfuros	Dióxido de azufre	Planta de ácido sulfúrico. Lavador
Acido nítrico	NO _x	Oxidación y absorción, reciclaje en un sistema de lavador.
Amoníaco	NH ₃	Recuperación, sistema de lavador.
Hidrógeno	H ₂	Control de proceso, sistema de post-combustión.
Monóxido de carbono	CO	Recuperación y reutilización. Sistema de post-combustión y eliminación de polvo.

Esencialmente, las tecnologías de proceso discutidas en este capítulo, junto con un sistema de eliminación apropiado, permiten cumplir las demandas de una estricta protección medioambiental. Se da un ejemplo de la recogida de cloro gas que se desprende en el ánodo durante la recuperación electrolítica y la lixiviación. Otras técnicas incluyen la contención de vapores de disolventes mediante la utilización de reactores cerrados de extracción con disolventes y la recogida y reutilización de disolventes y CO. La importancia de los componentes de cualquier COV depende del disolvente empleado, por lo que sólo puede determinarse localmente.

El uso de campanas para sangrado y moldeo, y la utilización de recogida de vapores secundarios de las etapas de fundición y conversión, son también técnicas a considerar. El vapor de sangrado consiste en vapores procedentes de la inyección de oxígeno con lanza, del polvo de perforación, los vapores de pepitas volatilizadas si se utiliza una pistola de sangrado y los vapores de todo el metal expuesto y de las superficies con escoria. Estos vapores consistirán principalmente de óxidos de los metales implicados en el proceso de fundición. El diseño del sistema de campana necesita tener en cuenta el acceso para la carga y otras operaciones en el horno, así como el modo en que cambia la fuente de gases de proceso durante el ciclo de proceso.

11.3.5 Control y gestión de proceso

Los principios de control y gestión de proceso tratados en el Capítulo 2 son aplicables a los procesos de producción utilizados en este Grupo. Algunos de los procesos son susceptibles de mejora mediante la adopción de muchas de estas técnicas.

11.3.6 Agua residual

Se trata de un aspecto específico de cada centro, los sistemas de tratamiento existentes se indica que son de un alto estándar. Toda el agua residual debe ser tratada para eliminar los metales disueltos y sólidos. Las técnicas detalladas en la sección 2.9 son técnicas a considerar. En una

serie de instalaciones, el agua de refrigeración y las aguas residuales tratadas, incluida el agua de lluvia, son reutilizadas o recicladas dentro de los procesos. De forma similar, el agua de granulación puede precisar sedimentación u otro tratamiento antes de su evacuación al agua.

11.3.7 Residuos de proceso

Este aspecto es específico del centro de producción, pero debe considerarse la minimización y reutilización de los residuos en caso posible. Las técnicas tratadas en la sección 2.10 son técnicas a considerar en la determinación de las MTD.

11.4 Mejores Técnicas Disponibles

Para la comprensión de esta sección y de su contenido, se llama la atención del lector al prefacio de este documento, y en particular a la sección quinta del prefacio: “Cómo entender y utilizar el presente documento”. Las técnicas y niveles asociados de emisiones y/o consumos, o rangos de niveles, presentados en esta sección han sido determinados mediante un proceso iterativo que comporta los siguientes pasos:

- Identificación de los aspectos medioambientales claves del sector, que para la producción de níquel y cobalto son COVs, polvo, vapor, olores, SO₂, cloro, CO y otros gases ácidos, aguas residuales y residuos como lodo, polvo de filtro y escoria.
- Examen de las técnicas más relevantes para tratar estos aspectos clave.
- Identificación de los mejores niveles de comportamiento medioambiental, sobre la base de los datos disponibles en la Unión Europea y en todo el mundo.
- Examen de las condiciones en las que se consiguen estos niveles de comportamiento, como costes, efectos sobre otros medios o razones principales de la puesta en práctica de estas técnicas.
- Selección de las mejores técnicas disponibles (MTD) y de los niveles asociados de emisión y/o consumo para este sector en un sentido general, todo ello de acuerdo con el Artículo 2(11) y el Anexo IV de la Directiva.

La evaluación experta por parte de la Oficina Europea de IPPC y el Grupo Técnico de Trabajo (TWG) ha desempeñado un papel clave en cada uno de estos pasos y el modo en que aquí se presenta la información.

Sobre la base de estas técnicas de evaluación, y en la medida de lo posible, en este capítulo se presentan niveles de emisiones y consumos, asociados con el uso de las mejores técnicas disponibles, que se consideran apropiados para el sector en su conjunto y en muchos casos reflejan el funcionamiento real de algunas instalaciones del sector. Cuando se presentan niveles de emisiones o consumos “asociados con las mejores técnicas disponibles”, debe entenderse que ello significa que tales niveles representan el comportamiento medioambiental que podría preverse como resultado de la aplicación, en este sector, de las técnicas descritas, teniendo en cuenta el equilibrio de costes y ventajas inherente a la definición de las MTD. No obstante, no son valores límite de consumo o emisión ni deben entenderse como tales. En algunos casos puede ser técnicamente posible conseguir mejores niveles de emisiones o consumos, pero debido a los costes involucrados o por la consideración de efectos sobre otros medios, no se consideran apropiados como mejor técnica disponible para el sector en su conjunto. No obstante, tales niveles pueden ser considerados justificados en casos más específicos en los que existan motivos especiales de puesta en práctica.

Los niveles de emisiones y consumos asociados con el uso de las mejores técnicas disponibles deben ser contemplados en el contexto de con las condiciones de referencia que se especifiquen (ej. periodos de promedio).

El concepto de “niveles asociados con las MTD” arriba descrito debe distinguirse del término “nivel obtenible” utilizado en otros lugares de este documento. Cuando un nivel se describe como “obtenible” usando una técnica particular o una combinación de técnicas, debe entenderse que significa que se puede esperar conseguir el nivel a lo largo de un periodo de tiempo sustancial en una instalación o proceso bien mantenido y gestionado mediante tales técnicas.

Cuando se hallan disponibles, se facilitan datos relativos a costes junto con las técnicas presentadas en el capítulo anterior. Estos dan una indicación aproximada de la magnitud de los costes involucrados. No obstante, el coste real de la aplicación de una técnica dependerá mucho de la situación específica relativa, por ejemplo, a los impuestos, tasas y características técnicas de la instalación en cuestión. No es posible evaluar con detalle estos factores específicos de cada centro de producción. En ausencia de datos relativos a costes, las conclusiones sobre la viabilidad económica de las técnicas se extraen a partir de observaciones de las instalaciones existentes.

La intención es que las MTD de esta sección sean un punto de referencia en relación al cual se juzgue el comportamiento presente de una instalación o se estudie una propuesta de una nueva instalación. De este modo servirán de ayuda en la determinación de las condiciones apropiadas “basadas en las MTD” para la instalación, o en el establecimiento de reglamentos de aplicación general conforme al Artículo 9(8). Está previsto que las nuevas instalaciones puedan diseñarse para tener un comportamiento igual o incluso mejor que los niveles generales para las MTD aquí presentados. También se considera que las instalaciones existentes podrían moverse hacia los niveles generales para las MTD incluso mejorarlos, con arreglo a la aplicabilidad técnica y económica de las técnicas en cada caso.

Aunque los BREFs no establecen normas de cumplimiento legal, tienen por finalidad facilitar información que sirva de referencia a la industria, los Estados miembros y el público acerca de los niveles obtenibles de emisiones y consumos al utilizar las técnicas especificadas. Los valores límite apropiados para cualquier caso específico deberán determinarse teniendo en cuenta los objetivos de la Directiva IPPC y las consideraciones locales.

Las Mejores Técnicas Disponibles están influenciadas por una serie de factores de este subsector y se requiere una metodología de examen de las técnicas. El enfoque utilizado se detalla a continuación.

En primer lugar, la elección del proceso depende en gran medida de las materias primas disponibles para un centro en particular. Los factores más significativos son la composición química, la presencia de otros metales incluidos, la distribución de sus tamaños (incluido el potencial para formar polvo) y el grado de contaminación por otros materiales. Pueden haber materias primas primarias disponibles de una o varias fuentes, materias primas secundarias de distinta calidad o un producto intermedio que requiera ser refinado o transformado.

En segundo lugar, el proceso debe ser adecuado para ser usado con los mejores sistemas de recogida y eliminación de gases disponibles. Los procesos de recogida y eliminación de vapores empleados dependerán de las características de los procesos principales, por ejemplo algunos procesos son más fáciles de cerrar. Otros procesos pueden tratar materiales reciclados con más facilidad y por consiguiente reducen el mayor impacto medioambiental evitando el desecho.

Por último, se han tenido en consideración los aspectos del agua y los desechos, en particular la minimización de residuos para desecho y el potencial para utilizar los residuos y el agua en el mismo proceso o en otros procesos. La energía utilizada por los procesos y la eliminación es otro factor que se tiene en consideración en la elección de procesos.

La elección de la MTD en un sentido general es por lo tanto complicada y depende de los factores anteriores. Los requisitos variables significan que la MTD está influenciada

principalmente por las materias primas disponibles en el centro de producción y las propiedades físicas y químicas de los productos que deben ser fabricados, y de la productividad requerida de la planta. Por consiguiente, los aspectos son específicos del centro.

Los siguientes puntos resumen la metodología recomendada utilizada en este trabajo:

- ¿Está el proceso probado y es fiable industrialmente?
- ¿Existen limitaciones en el material inicial que puede procesarse?
- El tipo de alimentación y otros metales contenidos en la misma, influyen en la sección del proceso.
- ¿Hay restricciones a nivel de producción? ej.: Un nivel superior demostrado o una productividad mínima requerida para que el proceso sea económico.
- ¿Pueden aplicarse al proceso las técnicas más recientes y eficaces de recogida y eliminación?
- ¿Pueden las combinaciones de procesos y sistemas de eliminación obtener los niveles de emisiones más bajos? Las emisiones asociadas se reportan más adelante.
- ¿Existen otros aspectos como la seguridad relacionados con los procesos?

En el momento presente, diversas combinaciones de procesos y sistemas de eliminación podían utilizarse con el máximo estándar medioambiental y cumplir los requisitos de las MTD. Los procesos varían en la productividad que puede alcanzarse y los materiales que pueden emplearse, por lo que se incluyen varias combinaciones. Todos los procesos potencian al máximo la reutilización de residuos y minimizan las emisiones al agua. La economía de los procesos varía. Algunos necesitan operar a una productividad elevada para conseguir una operación económica, mientras otros no pueden alcanzar productividades altas.

Las técnicas de recogida y eliminación utilizadas con estos procesos se trataron en el Capítulo 2 y en las técnicas a considerar en la determinación de las MTD en este capítulo, y si se aplican en combinación con el proceso metalúrgico producen un alto nivel de protección medioambiental.

Como se ha indicado en el prefacio general de este documento, esta sección propone técnicas y emisiones que se consideran compatibles con las MTD en general. La finalidad es proporcionar indicaciones generales de los niveles de emisiones y consumos que pueden considerarse como un punto de referencia apropiado de un comportamiento basado en las MTD. Esto se hace indicando los niveles alcanzables en rangos aplicables, por lo general, a plantas nuevas tanto nuevas como modernizadas. Las instalaciones existentes pueden tener factores, como limitaciones de espacio o altura, que impidan la plena adopción de las técnicas.

El nivel varía asimismo con el tiempo según el estado del equipo, su mantenimiento y el control de proceso de la planta de eliminación. La operación del proceso de origen influye también en el rendimiento, ya que es probable que existen variaciones en la temperatura, el volumen de gas e incluso en las características del material a lo largo de un proceso o carga. Las emisiones alcanzables son por lo tanto sólo una base a partir de la cual puede juzgarse el comportamiento real de la planta. La dinámica del proceso y otros aspectos específicos del centro deben tenerse en consideración a nivel local.

11.4.1 Manipulación y almacenamiento de materiales

Las conclusiones para la Mejores Técnicas Disponibles para las etapas de manipulación y almacenamiento de los materiales se muestran en la sección 2.17 del presente documento y son aplicables a los materiales de este capítulo.

La siguiente tabla resume las técnicas.

Tabla 11.14: Métodos de almacenamiento, manipulación y pretratamiento para níquel y cobalto

Material	Almacenamiento	Manipulación	Pretratamiento	Comentarios
Carbón o coque.	Almacenes cubiertos, Silos.	Transportadores cubiertos si no forma polvo. Neumática.		
Combustibles u otros aceites. Disolventes.	Tanques o bidones en recintos aislados.	Conducciones seguras o sistema manual.		Ventilación de retorno de tanques de almacenamiento
Fundentes.	Cerrado (Silo)	Transportadores cerrados con recogida de polvo. Neumática.	Mezcla con concentrados u otros materiales.	
Concentrados, productos intermedios.	Cerrado si forma polvo	Cerrada con recogida de polvo. Transporte cerrado o neumático.	Mezcla con transportadores. Secado o sinterización.	
Gases de proceso.	Recipientes a presión homologados	Bombeo seguro de gases o sistemas de vacío		Alarmas de gas en zonas de almacenamiento y proceso.
Polvo fino.	Cerrado.	Cerrada con recogida de polvo. Neumática.	Mezcla, aglomeración.	
Polvo grueso (materia prima o escoria granulada)	Almacenes cubiertos	Cargadora mecánica.	Trituración o molienda.	Recogida de aceite si es necesario.
Trozos (materia prima o escoria).	Abierto	Cargadora mecánica.	Trituración o molienda.	Recogida de aceite si es necesario.
Elementos enteros	Almacenes cubiertos o abiertos	Cargadora mecánica.		Recogida de aceite si es necesario.
Acidos: Acido Residual	Tanques resistentes al ácido.		Venta o neutralización.	
Acido Producto	Tanques resistentes al ácido.		Venta	
Productos: Cátodos, palanquillas y aglomerado. Polvos.	Zona de cemento abierta o almacenaje cubierto. Bidones o bolsas.			
Residuos de proceso para recuperar.	Cubierto o cerrado según la formación de polvo.	Depende de las condiciones.		Sistema de desagüe apropiado.
Residuos para desecho.	Almacenes cubiertos, cerrados, o herméticos (bidones) según el estado físico y químico del material.	Depende de las condiciones.		Sistema de desagüe apropiado.

11.4.2 Selección de proceso

No es posible concluir que un solo proceso de producción pueda ser aplicado a todas las etapas para la producción de metales de este grupo.

11.4.2.1 Procesos pirometalúrgicos

Los procesos pirometalúrgicos descritos como técnicas a considerar, forman la base de las MTD. En el momento actual, el horno Flash Outokumpu que forma parte del proceso DON es considerado como MTD, para la fundición de concentrados de níquel, cuando se usa con equipos efectivos de recogida y eliminación. De la misma manera, también pueden considerarse el horno Flash INCO y el horno eléctrico cerrado con convertidor.

11.4.2.2 Procesos de refinado y transformación

Los procesos de refinado y transformación descritos como técnicas a considerar en la determinación de las MTD, forman la base de MTD cuando se usan con una recogida efectiva de gases y líquido y técnicas de tratamiento. La tabla 11.16 resume las técnicas utilizadas y las opciones de tratamiento.

11.4.3 Recogida y eliminación de gases

El uso de reactores cerrados si es posible, para las etapas de lixiviación y extracción con disolventes permite la contención y reutilización de gases y vapores. Estas técnicas se consideran las MTD.

Hay ocasiones en los que no es posible la hermetización, por ejemplo baños de sedimentación cubiertos. La recogida de vapores de equipos semi-herméticos, es un componente muy importante de las MTD, ya que la masa de emisiones fugitivas puede ser mayor que las emisiones eliminadas. Esto está ilustrado en la tabla 11.6.

El uso correcto de la hermetización del horno y las técnicas de recogida de vapores también se considera MTD y está asociado con el uso de técnicas correctas de prevención y mantenimiento. Las técnicas se facilitan en la sección 2.7 y se describen algunos ejemplos en la sección sobre técnicas a considerar.

La tabla 11.15 ofrece un resumen de algunas de las técnicas de recuperación y eliminación que pueden ser usadas para las distintas etapas de proceso, según el estándar de las MTD.

11.4.3.1 Emisiones a la atmósfera asociadas con el uso de las MTD

Las emisiones a la atmósfera incluyen las emisiones capturadas/eliminadas de las diversas fuentes, más las emisiones fugitivas o no capturadas de dichas fuentes. Los modernos sistemas de eliminación con una buena operación producen la eliminación de contaminantes, y la información disponible en el momento presente indica que las emisiones fugitivas pueden ser la máxima contribución a las emisiones totales a la atmósfera.

- a) Para la fundición de concentrados de níquel, las emisiones totales a la atmósfera se basan en las emisiones de:
 - La recepción de materiales, almacenamiento, mezcla y muestreo.
 - Los hornos de fundición, conversión y limpieza de escorias con los sistemas asociados de manipulación y limpieza de gases calientes.
 - El sistema de manipulación de escorias.
 - La sección de enfriamiento y limpieza de gases húmedos y la planta de ácido sulfúrico.
- b) Para el refinado de mata de níquel, las emisiones totales a la atmósfera se basan en:

Tabla 11.15: Resumen de las opciones de eliminación consideradas como Mejores Técnicas Disponibles

Etapas de Proceso	Compuestos en el gas de escape	Opciones de eliminación
Manipulación de materiales.	Polvo y metales.	Correcto sistema de almacenamiento, manipulación y transferencia. Recogida de polvo y filtro de tejido, si necesario.
Trituración, secado.	Polvo y metales.	Operación de proceso. Recogida de gases. Filtro de tejido.
Fundición y conversión. (Mineral de sulfuro)	Polvo, metales y dióxido de azufre.	Recogida de gases, limpieza de gases y planta de ácido sulfúrico
Tratamiento de la escoria.	Polvo y metales. Dióxido de azufre. Monóxido de carbono.	Recogida y enfriamiento de gases y filtro de tejido. Lavador. Sistema de post-combustión.
Lixiviación y refinado químico.	Cloro.	Recogida y enfriamiento de gases. Lavador químico húmedo.
Refinado con carbonilo.	Monóxido de carbono. Hidrógeno.	Proceso cerrado, recuperación y reutilización. Sistema de post-combustión y eliminación de polvo en filtro de tejido para gas de salida.
Extracción con disolventes	COV. (depende del disolvente usado y debe ser determinado localmente para evaluar los posibles riesgos).	Contención, recogida de gases, recuperación disolventes. Adsorción con carbón activado, si necesario.
Refinado térmico	Polvo y metales. Dióxido de azufre.	Recogida de gases y filtro de tejido. Lavador si es necesario, de SO ₂ .
Producción de polvo	Amoníaco	Recogida y recuperación de gases. Lavador en medio ácido.
Reducción a alta temperatura	Hidrógeno.	Proceso hermético, reutilización. Sistema de post-combustión.
Electro-recuperación	Cloro. Neblina de ácido.	Recogida y reutilización de gases. Lavador húmedo. Eliminación de neblinas.
Fusión y moldeo	Polvo y metales.	Recogida de gases y filtro de tejido.

Nota. * La supresión del polvo usando un filtro de tejido puede requerir la eliminación de partículas calientes para prevenir incendios. Los precipitadores calientes electrostáticos se usarían en un sistemas de limpieza de gases, antes de una planta de ácido sulfúrico.

- La preparación y proceso de trituración de matas.
- Las etapas de lixiviación y precipitación.
- Las etapas de extracción y purificación con disolventes.
- Los procesos de recuperación electrolítica.

c) Para el proceso de refinado con carbonilo, las emisiones totales a la atmósfera se basan en:

- La recepción y almacenamiento de materiales.
- Los agentes de hidrogenación y refinado.

- Los procesos de descomposición con la manipulación de gas asociada y el sistema de post-combustión.
- d) Para la producción de láminas o lingotes, las emisiones totales a la atmósfera se basan en:
- La recepción y almacenamiento de materiales.
 - Los hornos de fundición, refinado y de retención con la manipulación de gas asociada y el sistema de post-combustión.
 - La maquinaria de moldeo, las unidades de fabricación y equipos auxiliares.

Se han realizado mediciones en una fundición importante de cobre/níquel. Los resultados muestran claramente que predominarían las emisiones fugitivas si no fueran recogidas y tratadas (Tabla 11.6). Las tablas siguientes resumen las emisiones asociadas con el uso de las MTD.

Tabla 11.16: Emisiones a la atmósfera asociadas con el uso de las MTD, del pretratamiento, incineración, post-combustión, tostación, fundición, refinado térmico y fusión de materiales para la producción de níquel y cobalto

Contaminante	Rango asociado con el uso de las MTD	Técnicas que pueden usarse para alcanzar estos niveles	Comentarios
Polvo	1 - 5 mg/Nm ³	Filtro de tejido.	Los filtros de tejido de alto rendimiento pueden alcanzar niveles bajos de metales pesados. La concentración de metales pesados está ligada a la concentración de polvo y la proporción de metales en el polvo.
NO _x	< 100 mg/Nm ³ < 100 - 300 mg/Nm ³	Quemador bajo en NO _x . Quemador de oxcombustible.	Los valores más elevados están asociados con el enriquecimiento con oxígeno para reducir el uso energético. En estos casos, el volumen de gas y la masa de las emisiones se reduce.
Total carbono orgánico como C	< 5 - 15 mg/Nm ³ < 5 - 50 mg/Nm ³	Postcombustión. Combustión optimizada.	
Dioxinas	< 0,1 - 0,5 ng TEQ/Nm ³	Sistema de eliminación de polvo de alta eficacia (ej. filtro de tejido), postcombustión seguida de enfriamiento rápido con agua. Hay otras técnicas disponibles (ej. adsorción sobre carbón activado, catalizador de oxidación).	Se requiere el tratamiento de un gas limpio y exento de polvo para conseguir niveles bajos.

Nota. Emisiones recogidas solamente.

Las emisiones asociadas se indican como medias diarias basadas en una monitorización continua durante el periodo operativo. En casos en los que la monitorización continua no es practicable, el valor será el promedio a lo largo del periodo de muestreo. En cuanto al sistema de eliminación empleado, las características del gas y el polvo se tendrán en cuenta en el diseño del sistema, y se utilizará la temperatura correcta.

Tabla 11.17: Emisiones a la atmósfera asociadas con el uso de las MTD, de la lixiviación, extracción química y refinado, electro-recuperación y extracción de disolventes, para la producción de níquel y cobalto

Contaminante	Rango asociado con el uso de las MTD	Técnicas que pueden usarse para alcanzar estos niveles	Comentarios
Neblinas ácidas	< 50 mg/Nm ³	Eliminador de neblinas	Un eliminador de neblinas permite la reutilización del ácido recogido.
Gases ácidos	< 50 mg/Nm ³	Lavador alcalino húmedo.	
Amoníaco	< 5 mg/Nm ³	Lavador ácido	
Cloro	0,5 mg/Nm ³	Recogida y reutilización Lavador alcalino.	
CO y carbonilos	5 mg/Nm ³	Control de proceso y reactor cerrado.	Para el proceso de carbonilo sólo. Ver más arriba la etapa de incineración.
NO _x	< 100 mg/Nm ³	Lavador oxidante	
COVs o disolventes como C	< 5 - 15 mg/Nm ³	Contención, condensador, filtro de carbón activado o biofiltro.	

Nota. Emisiones recogidas solamente.

Las emisiones asociadas se indican como medias diarias basadas en una monitorización continua durante el periodo operativo. En casos en los que la monitorización continua no es practicable, el valor será el promedio a lo largo del periodo de muestreo. En cuanto al sistema de eliminación empleado, las características del gas y el polvo se tendrán en cuenta en el diseño del sistema, y se utilizará la temperatura correcta.

Tabla 11.18: Emisiones a la atmósfera asociadas con el uso de las MTD, de la tostación y fundición de concentrados de sulfuro e intermedios, para la producción de níquel y cobalto

Contaminante	Rango asociado con el uso de las MTD	Técnicas que pueden usarse para alcanzar estos niveles	Comentarios
Corrientes de gas pobres en SO ₂ (~ 1 – 4%)	> 99,1	Planta de ácido sulfúrico de contacto simple o WSA (el contenido de SO ₂ del gas de salida depende de la concentración en el gas de alimentación)	Para gases pobres en SO ₂ . Se combina con un lavador seco o semiseco para reducir la emisión de SO ₂ y producir yeso si hay mercado disponible.
Corrientes de gas ricas en SO ₂ (> 5%)	Factor de conversión > 99,7%	Planta de ácido sulfúrico de doble contrato (El contenido de SO ₂ del gas de salida depende de la concentración del gas de entrada). Un eliminador de neblinas puede ser apropiado para la eliminación final de SO ₃ .	Se alcanzarán niveles muy bajos de los otros contaminantes del aire debido al tratamiento intensivo de los gases antes de la planta de contacto (lavado húmedo, PE húmedo y, si es necesario, eliminación de mercurio) para asegurar la calidad del H ₂ SO ₄ producido.

Nota. Emisiones recogidas solamente.

Las emisiones asociadas se indican como medias diarias basadas en una monitorización continua durante el periodo operativo. En casos en los que la monitorización continua no es practicable, el valor será el promedio a lo largo del periodo de muestreo. En cuanto al sistema de eliminación empleado, las características del gas y el polvo se tendrán en cuenta en el diseño del sistema, y se utilizará la temperatura correcta.

El contenido de metales del polvo varía ampliamente entre procesos. Además, para hornos similares hay variaciones significativas en el contenido de metales debido al uso de diversos tipos de materias primas. Por consiguiente no es muy preciso detallar las concentraciones específicas alcanzables para todos los metales emitidos a la atmósfera en este documento. Este aspecto es específico del centro de producción.

Algunos metales tienen compuestos tóxicos que pueden emitirse de los procesos, y que deben reducirse para cumplir las normativas específicas de calidad del aire locales, regionales o de largo alcance. Se considera las concentraciones bajas de metales pesados están asociadas con el uso de modernos sistemas de eliminación de alto rendimiento como filtro de tejido con membrana, siempre que la temperatura operativa sea correcta y las características del gas y del polvo se tengan en consideración en el diseño.

11.4.4 Agua residual

Se trata de un aspecto específico de cada centro de producción. Todo el agua residual será tratada para eliminar los sólidos, metales, aceites y material orgánico, así como componentes absorbidos que deberán ser neutralizados, en caso necesario. Los siguientes principios básicos son aplicables:

- Los ciclos de agua cerrados son apropiados para lavadores secos, sistemas de enfriamiento
- La purga de los ciclos de agua cerrada requiere ser tratada para eliminar las partículas y los componentes metálicos del agua.
- El agua residual tratada debe ser reciclado y reutilizado en la medida de lo posible
- Los líquidos de lavado también deben ser tratados y analizados antes de su evacuación.
- Contención de los sistemas de desagüe de la planta si posible, y tratamiento de efluentes según su contenido, incluido análisis antes de su evacuación.

Para la producción de cobalto y níquel, las emisiones totales al agua, se basan en:

- El tratamiento de escorias o sistema de granulación.
- El proceso de refinado usado, el circuito de recuperación electrolítica y la sección de lixiviación.
- El sistema de tratamiento de aguas residuales.

11.4.5 Residuos de proceso

Los procesos de producción han sido desarrollados por la industria para potenciar al máximo la reutilización de la mayoría de residuos de proceso en las unidades de producción, o para producir residuos de manera que permita su uso en otros procesos de producción de metales. La Tabla 11.12 ofrece un resumen de los potenciales usos finales de residuos, así como algunas cantidades de muestra.

La cantidad de residuos producida depende en gran medida de las materias primas, en particular del contenido de hierro de los materiales primarios, el contenido de otros metales no féreos en los materiales primarios y secundarios y la presencia de otros contaminantes como materiales orgánicos. Las emisiones al suelo son por consiguiente muy específicas del centro de producción y del material, por lo que no es posible producir una tabla real típica de las cantidades que están asociadas con el uso de MTD.

Las técnicas presentadas en la sección 2.10 para la minimización de residuos formará parte de las MTD de este sector.

11.4.6 Costes asociados con las técnicas

Se han recopilado datos de costes para gran diversidad de variaciones de procesos y sistemas de eliminación. Los datos de costes son muy específicos de los centros y dependen de numerosos factores, pero los márgenes indicados permiten realizar algunas comparaciones. Los datos se facilitan en un apéndice de este documento, con el fin de poder comparar los costes de los procesos y sistemas de eliminación en el conjunto de la industria de metalurgia no férrea.

11.5 Tecnologías Emergentes

Se han señalado varios desarrollos para el uso de lixiviación a baja presión y atmosférica en la producción de níquel procedente de minerales de sulfuro. Los procesos principales son [tm 142, Finland Ni 1999]:

- Lixiviación Activox – trituración fina y lixiviación a 100 °C, 10 bar.
- Bio-lixiviación para minerales mixtos conteniendo cobre o oro, usando bacterias que oxidan el hierro y el azufre.
- Proceso CESL – lixiviación de cloro en solución de sulfato, usando cloruro férrico.
- Los procesos han sido probados en la fase piloto.
- Tres nuevas plantas están siendo construidas o están en fase de puesta en funcionamiento, para la lixiviación a presión de lateritas usando ácido sulfúrico [tm 142, Finland Ni 1999]. Los procesos son parecidos al proceso establecido usado en Cuba , aunque se usan distintas etapas de purificación para eliminar otros metales. Un proceso de lixiviación de cloruro atmosférico para lateritas también está siendo desarrollado.
- Se está poniendo en marcha un proceso para recuperar níquel y zinc de residuos, usando un horno de oxcombustible y un sistema de refinado mediante extracción con disolventes a partir de una solución de sulfato. No hay datos disponibles en el momento actual.

12 PROCESOS PARA PRODUCIR ELECTRODOS DE CARBONO Y GRAFITO, ETC.

12.1 Técnicas y Procesos Aplicados

Existen diversos procesos que se usan para producir una amplia gama de productos de carbono y grafito. Los electrodos de carbono y grafito (ánodos y cátodos) y los revestimientos de hornos se producen para una variedad de procesos férreos y no férreos del metal, especialmente la fundición primaria del aluminio, las ferroaleaciones y la producción del acero.

Se producen más de 2000 productos de distintos tamaños, formas y propiedades para otras aplicaciones.

Todos los procesos utilizan coque, carbón y otras materias primas como la brea de alquitrán para producir pastas, electrodos y formas. Las etapas de almacenamiento y manipulación de materias primas usan sistemas cerrados para la entrega y manipulación del coque, así como filtros de polvo integrales. Los sistemas de almacenamiento y manipulación de la brea de alquitrán y del alquitrán usan ventilación de retorno del tanque y condensadores para respiración del tanque. Los principales tipos de producto y etapas de proceso son:

12.1.1 Procesos para producir electrodos

La pasta de Söderberg, los electrodos de Söderberg, los ánodos precocidos y los electrodos de grafito se elaboran en instalaciones especializadas o en procesos asociados con la fundición primaria de aluminio.

<u>Materias primas</u>	<u>Procesos</u>	<u>Productos</u>
Hulla antracitosa	Calcinación	Hulla antracitosa calcinada
Coque Aditivos (Sólidos)	Almacenamiento, Manipulación, Trituración, Cribado	Fracciones de grano de coque
Brea Aditivos (Líquidos)	Almacenamiento, Manipulación,	Brea Aditivos (Líquidos)
Coque Brea Aditivos	Mezcla	Pasta ej. Pastas de sangrado, Pasta de Söderberg
Pasta	Conformación	Formas verdes ej. Electrodos de Söderberg
Formas verdes, Formas Impregnadas	Cocción	Formas cocidas ej. Anodos precocidos
Formas cocidas Brea Resinas, otros aditivos	Impregnación	Formas impregnadas
Formas cocidas	Grafitización	Formas de grafito
Formas cocidas y grafitizadas	Mecanizado	Componentes de grafito y carbón

Figura 12.1: Vista general de los pasos del proceso.

12.1.1.1 Pasta verde, pasta de Søderberg, electrodos y formas verdes de Søderberg

La producción de pasta verde es el inicio de la producción de todos los productos de carbono y grafito. Todas las pastas verdes se fabrican a partir de una mezcla de coque de petróleo calcinado y hasta un 28% de brea de alquitrán que actúa como aglomerante. Los coques de petróleo son residuo de la destilación de aceites crudos por lo que pueden estar contaminados con sustancias como metales (ej. níquel) y compuestos de azufre. Los coques metalúrgicos y ligníticos altamente recocidos se usan como elementos auxiliares de guarnición. Los coques calcinados y recocidos por sí solos están libres de hidrocarburos y HAPs.

Generalmente, el coque es transferido por transportador cerrado o sistemas neumáticos de fase densa y almacenado en silos. La brea es transportada en estado fundido, se transfiere por bombeo y se almacena en tanques calientes. Los gases de ventilación del tanque contienen vapores de hidrocarburos y suelen limpiarse. Se emplean condensadores o lavadores de aceite [tm 77, Al Expert Group 1998] y se efectúa la ventilación de retorno de los gases del tanque. El coque de petróleo es molido y luego mezclado con brea en mezcladores calientes. La proporción de coque y de brea se ajusta de acuerdo con la aplicación y para permitir la manipulación de la pasta.

En el caso de la pasta de Søderberg, se realiza la mezcla para permitir añadirla a la carcasa del electrodo. Es preferible la pasta de electrodo seca (de bajo contenido en brea), para minimizar la cantidad de hidrocarburos emitidos durante su uso [tm 6, HMIP Al 1993]. La pasta seca mejora asimismo la conductividad eléctrica, pero se requiere una pasta para los orificios de los pernos para las conexiones eléctricas y esta pasta contiene hasta un 40% de brea. La pasta de Søderberg se utiliza generalmente para electrodos en la industria primaria del aluminio, pero puede ser convertida en electrodos mediante prensado y conformación para su uso en otras aplicaciones, tales como en hornos eléctricos para la producción de ferroaleaciones.

Los electrodos de Søderberg se producen también con pasta en un proceso de conformación. En este caso, los electrodos verdes son conformados al tamaño y la forma deseados y luego se venden [tm 77, Al Expert Group 1998]. Estos electrodos se utilizan normalmente en hornos de arco eléctrico sumergido. Existen una serie de variantes, como por ejemplo la fabricación de electrodos huecos para permitir la alimentación del horno a través del electrodo, o de electrodos compuestos para solucionar problemas de producción.

12.1.1.2 Anodos, electrodos y perfiles de carbono precocidos

El proceso de precocción primaria de aluminio usa ánodos precocidos, que son fabricados en plantas productoras de ánodos. Estas plantas de producción de ánodos pueden estar integradas en el mismo centro de fundición de aluminio, y varias de estas plantas producen ánodos que se venden a otras plantas y procesos. Otros centros dedicados a la producción producen una gama de electrodos, incluidos cátodos y revestimientos de hornos.

Estos electrodos se fabrican también a partir de una mezcla de coque de petróleo con un 14 - 18% de brea de alquitrán y material residual de ánodos viejos [tm 77, Al Expert Group 1998; tm 119, VDI 1998].

La producción de electrodos incluye la trituración, molturación y mezcla de las materias primas. Luego, a los materiales mezclados se les da la forma de electrodos verdes. A continuación, los electrodos verdes pasan a ser cocidos en hornos de anillo que constan de un gran número de fosos, que contienen los electrodos. Unos muros de ladrillo refractario separan los fosos, formando conductos para los gases de combustión. Los electrodos verdes se apilan en filas, en el horno de ánodos, y se forman los conductos de calentamiento. Unas capas de coque de guarnición separan los ánodos evitando la oxidación. El coque se consume durante el ciclo de calentamiento y enfriamiento en una proporción de 12 a 18 kg por tonelada de electrodos, y el

coque restante es reutilizado. En todo momento, se llenan, calientan, enfrían o vacían fosos en las distintas secciones del horno [tm 93, PARCOM 1992].

Se pasa aire caliente a través de los conductos usando quemadores de gas móviles y los electrodos son cocidos a 1100 °C en ausencia de aire. Los conductos se mantienen bajo presión negativa para contener los vapores. Tras el ciclo de calentamiento, los conductos son conectados a ventiladores para enfriar la sección. El aire caliente que sale de la sección del horno que está siendo enfriada se recicla luego a través de los quemadores o de otras secciones del horno, para precalentar esa parte del sistema.

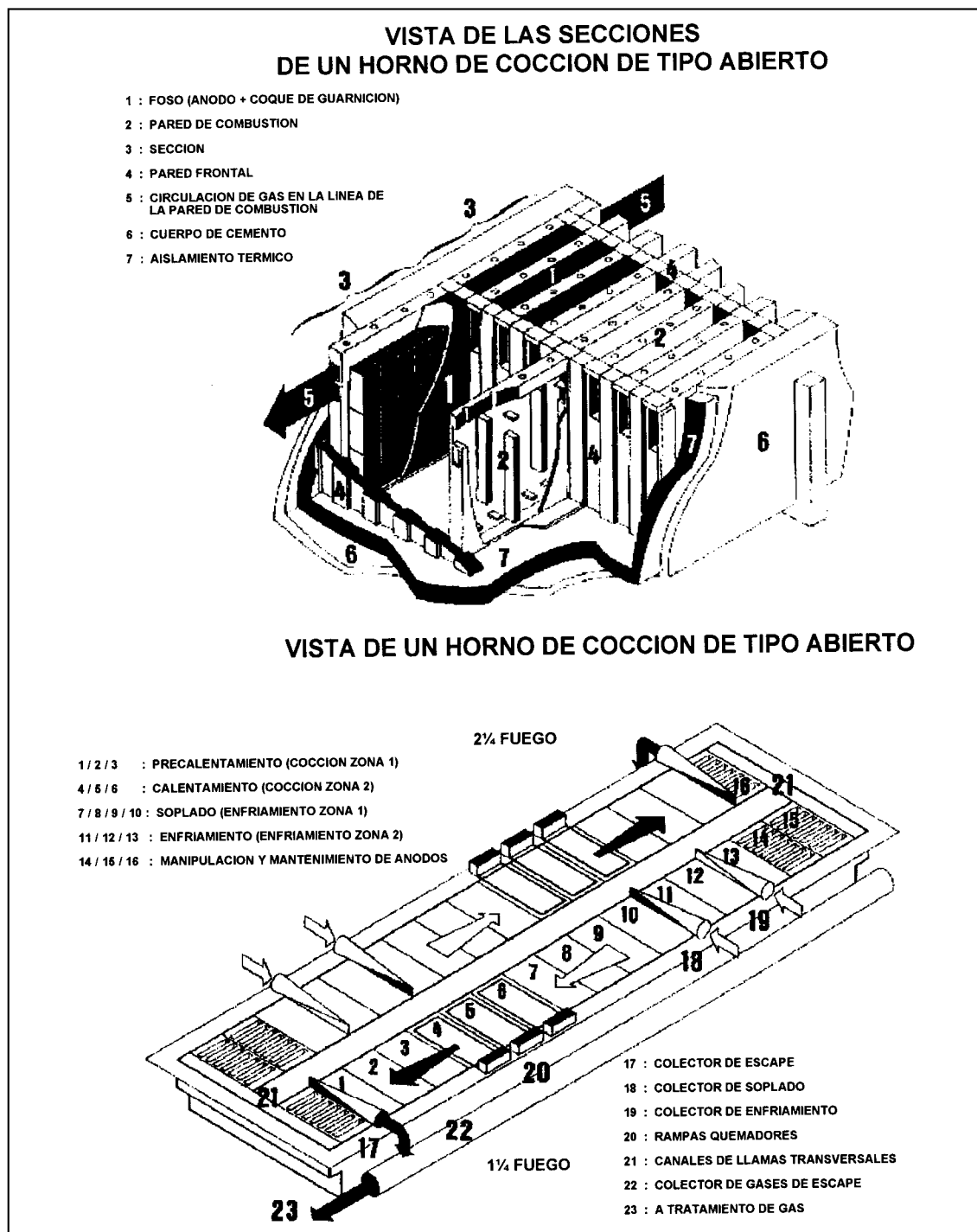


Figura 12.2: Vistas generales de un horno anódico de cocción abierto.

Se utilizan dos tipos de hornos para la cocción de ánodos: hornos de anillo abiertos o cerrados. Los hornos abiertos utilizan un conducto horizontal y los hornos cerrados usan una corriente de llamas vertical. Los hornos abiertos representan el 60% de la capacidad. Los conductos horizontales de los hornos abiertos son independientes y paralelos, lo que permite optimizar el ciclo de calentamiento en cada conducto y reducir así el consumo de combustible [tm 93, PARCOM 1992]. El uso de cámaras múltiples en el horno permite que el calor de una sección sea utilizada por otras secciones, tal como se describe abajo.

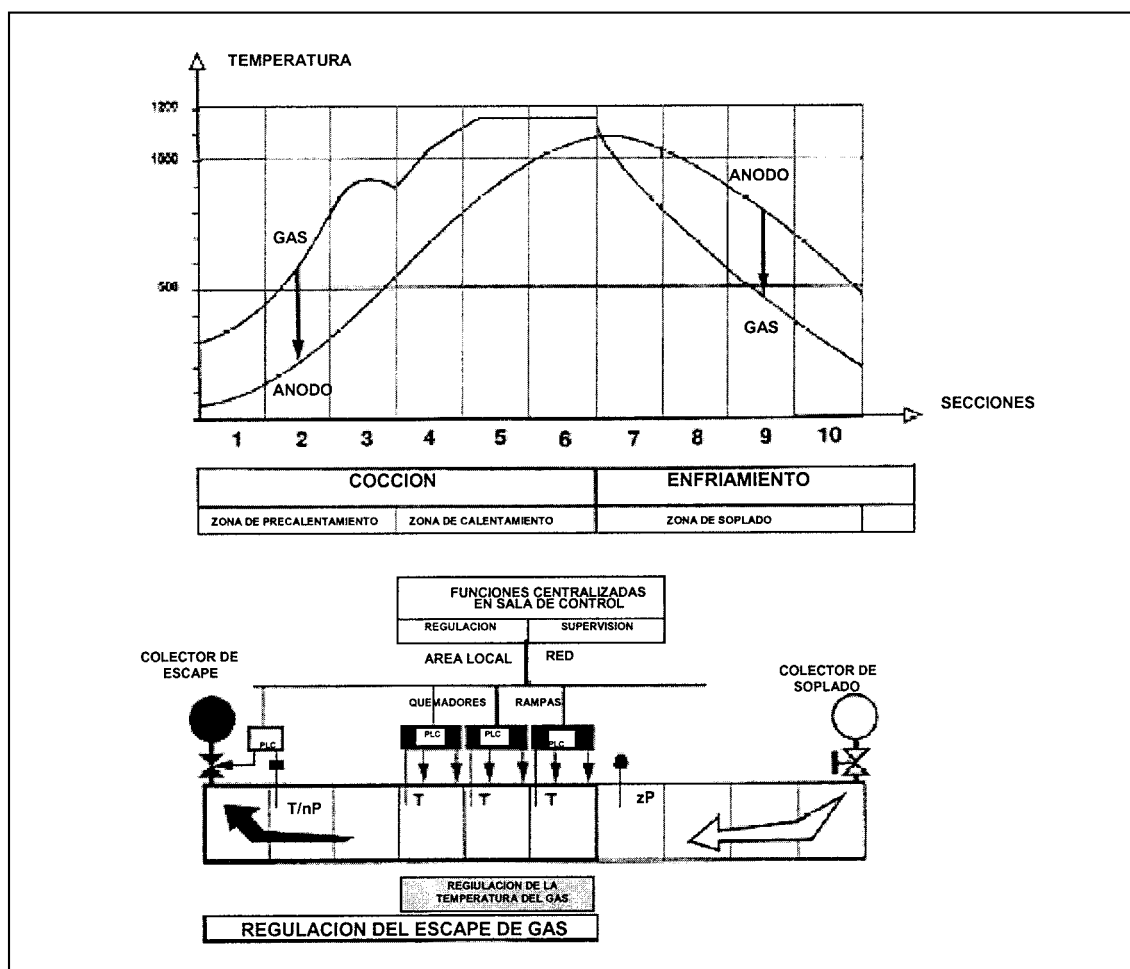


Figura 12.3: Perfil de temperatura durante la cocción de ánodos.

Durante el proceso de cocción, la brea de alquitrán se transforma en coque, convirtiendo el material en conductor eléctrico. Durante la cocción, hay una pérdida de peso del 5% [tm 77, Al Expert Group 1998]. El proceso de cocción tarda de 18 a 21 días aproximadamente.

En la industria del aluminio, los ánodos precocidos se conectan a los pernos de ánodos con barras. Estas se fijan en los ánodos en una planta de producción de barras, permitiendo colocar los ánodos en la parte superior del crisol de electrólisis, mediante colgadores. Los ánodos son consumidos durante la electrólisis y deben ser sustituidos cuando se consume aproximadamente el 80% del ánodo [tm 6, HMIP Al 1993; tm 29, PARCOM 1997]. Los residuos de ánodos (20% del peso original del ánodo) son reutilizados para la producción de ánodos tras eliminar el electrolito residual. Las barras de acero se reacondicionan para su uso posterior, aunque una pequeña parte se desecha si está corroída.

12.1.1.3 Electrodo de grafito

El proceso de producción para electrodos de grafito (ánodos y cátodos) es muy parecido al de producción de electrodos precocidos; generalmente no se utiliza material anódico en la mezcla. Las formas verdes son cocidas en primer lugar; la temperatura de cocción empleada es de $\sim 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ y la pérdida de peso durante la cocción se incrementa hasta el 15%.

Para la etapa de cocción durante la producción de electrodos de grafito se utilizan hornos de cámara simple u hornos Pit, así como los hornos de anillo cerrado. Los hornos de túnel se usan para la producción de carbono especial, a pequeña escala.

El material de electrodo cocido es luego sometido a impregnación con brea, recocción y grafitización. Siguen las etapas de mecanización y acabado para producir electrodos de grafito.

El grafito se conforma al calentar el carbono precocido a $2800\text{ }^{\circ}\text{C}$ aproximadamente. La grafitización de electrodos se realiza generalmente en hornos Acheson o Castner.

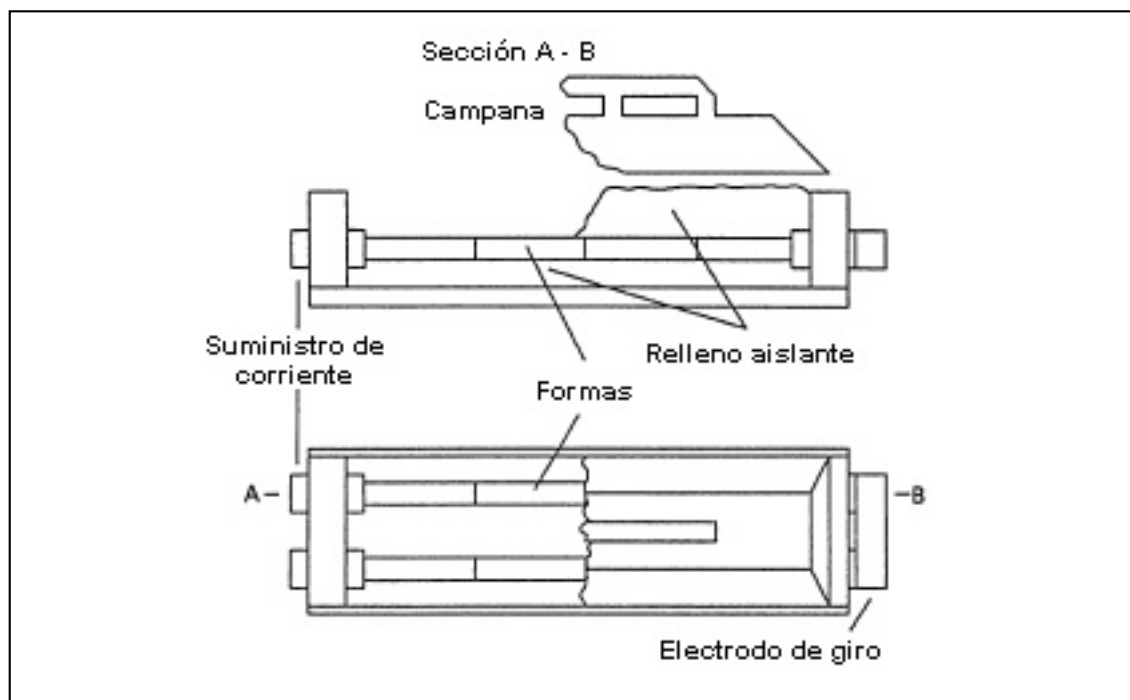


Figura 12.4: Horno de grafitización Castner.

En algunos casos no se usan campanas, cuando sólo existen emisiones fugitivas menores de polvo y los óxidos de carbono están bien dispersados en el techo.

El horno Acheson se usa para perfiles de carbono de dimensiones y secciones irregulares, y el horno Castner se usa para perfiles con caras paralelas y secciones uniformes. Ambos hornos son de resistencia eléctrica y están contruidos con material refractario. Se diferencian en la manera en que se aplica la corriente al horno. En el horno Acheson, se colocan los perfiles dentro del cuerpo del horno y se rellenan los intersticios con una mezcla de carbono/grafito (relleno resistivo), la corriente pasa a través del relleno resistivo y de las perfiles. En el horno Castner, los perfiles constituyen todo el camino de paso de corriente, lo que puede producir mejoras en la eficacia de la corriente.

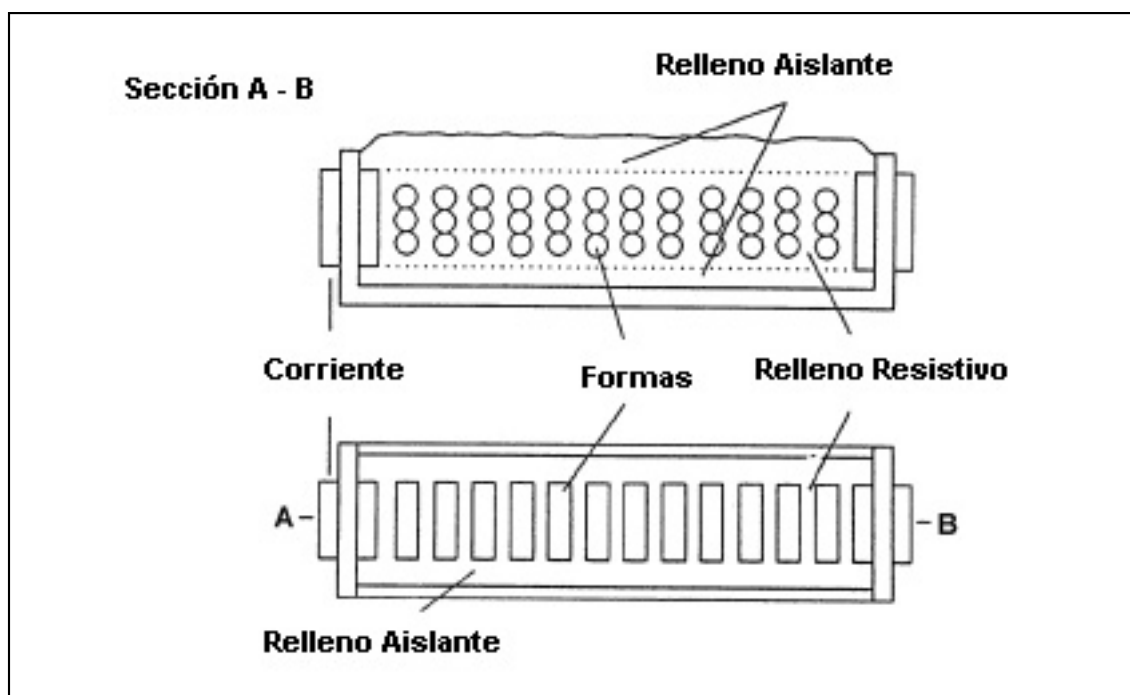


Figura 12.5: Horno de grafitización Acheson.

En el horno Acheson, el aislamiento térmico es proporcionado por una mezcla de carburo de silicio, coque, serrín y arena. En el horno Castner, sólo se utiliza coque. Los ciclos de calentamiento varían de 2 a 7 días y el ciclo de enfriamiento tarda hasta 14 días. Al final del ciclo, el aislamiento y el relleno resistivo son procesados y reutilizados [tm 119, VDI 1998].

Los perfiles grafitizados son acabados mediante torneado, perforación, fresado y procesos similares según las necesidades del cliente. Los perfiles finales resultantes son luego pulidos. Los polvos producidos por estos procesos son recogidos y reutilizados en lo posible. El proceso específico depende del producto final.

Estos electrodos son utilizados en hornos de arco eléctrico para diversos procesos. Los revestimientos de horno se producen también en el mismo proceso y pueden ser utilizados en células de aluminio como cátodos (los bloques de cátodos pueden ser realizados a partir de material precocido, grafito o una mezcla de precocido/grafito). Los cátodos de carbono se usan también en hornos de arco eléctrico.

12.1.2 Procesos para la producción de otros productos de carbono y grafito

Otros productos de grafito tales como cierres, cepillos, crisoles y productos similares son producidos de manera parecida a los electrodos de grafito. Existen diferencias en el tamaño y la complejidad de los productos, y esto afecta a los procesos que se usan. Pueden añadirse otros aditivos tales como azufre y metales a la mezcla de materias primas, para proporcionar las propiedades físicas deseadas al producto. A veces se utilizan resinas en lugar de brea.

Las etapas de molturación y de mezcla son importantes, dado que existen una gran variedad de productos de grafito y especificaciones. Las características de estos productos dependen a menudo de un tamaño particular de un grano. La elección de una técnica de molturación o fresado se realiza de acuerdo con el tamaño de partícula de carbono necesario para una producto específico. Las formas verdes se conforman mediante moldeo y pueden ser cocidas, recocidas y grafitizadas.

El calentamiento de los perfiles a 2.800 °C produce grafito, que luego es sometido a una serie de procesos de acabado tales como mecanizado y pulido. [tm 119, VDI 1998].

Los componentes cocidos o grafitizados pueden ser impregnados con otros materiales, tales como resinas o metales. La impregnación se realiza por “inmersión”, unas veces al vacío y otras a presión, usando autoclaves. Los componentes que han sido impregnados o aglutinados con brea de alquitrán son recocidos. Si se ha utilizado resina para la adhesión, son curados.

El grafito poroso también se produce en el proceso básico, mezclando serrín con las materias primas. Durante la cocción, el serrín es combustionado y queda una matriz porosa de carbono o grafito.

El grafito de alta pureza se produce de forma similar, pero el proceso de grafitización se emplea para eliminar las impurezas incluidas, como metales. En este caso, se usan freones en la corriente de gas, que se descomponen produciendo cloro y flúor, que reaccionan con las impurezas metálicas formando sales volátiles y eliminando los metales del grafito. La práctica actual incluye el uso de freones recuperados de electrodomésticos, y el proceso proporciona pues un método práctico para el tratamiento de estos materiales. El exceso de halógenos y las sales metálicas se eliminan del gas de escape por lavado seco.

Se fabrican también productos especiales como el carbono reforzado con fibra de carbono (CFRC), las fibras de carbono y los tejidos de carbono, usando un horno de inducción o horno Pit. Los procesos empleados para la producción de fibras de carbono y materiales asociados pueden incluir acrilonitrilo como precursor en forma de tejido de poliacrilonitrilo (tejido PAN) o como agente de impregnación [tm 131, Davies 1998]. En estos casos, pueden producirse cianuros de hidrógeno y de sodio durante las etapas de calentamiento en un horno. El cianuro sódico puede convertirse a alta temperatura, en presencia de óxidos de carbono en carbonato sódico. Se utiliza un sistema de postcombustión para oxidar los gases emitidos.

Las etapas del proceso se describen a continuación, y se muestran en la figura 12.6.

12.1.2.1 Mezclado y conformación

Se mezclan las materias primas para producir una alimentación continua; se usan sistemas de pesaje para obtener una composición determinada, según el producto. Se usan diversos tipos de mezcladores según el producto requerido, el tamaño de partícula de la materia prima y la productividad requerida. Se utilizan mezcladores calentados y tornillos de Arquímedes (transportadores) (generalmente a 200 °C) para evitar la solidificación de la carga y permitir una descarga eficiente del contenido. Se emplean mezcladoras-amasadoras, mezcladoras de palas y mezcladoras de acción continua. Se realizan operaciones en continuo o por cargas, que pueden depender de la escala de la operación.

La mezcla verde pasa a un proceso de conformación, para producir los perfiles necesarios. Se usan sistemas de moldeo con matriz, extrusión y vibración. Durante la producción de carbono especial, las formas verdes pueden ser lavadas con alcohol para eliminar el exceso de resina. Los perfiles grandes también pueden enfriarse en un baño de agua con circuito cerrado.

12.1.2.2 Cocido y recocido

Las formas verdes (o formas impregnadas) son cocidas a temperaturas de hasta 1300 °C usando una variedad de hornos como los de túnel, cámara única, hornos anulares y de empuje, dependiendo del tamaño y la complejidad del producto. También se realiza cocción en continuo.

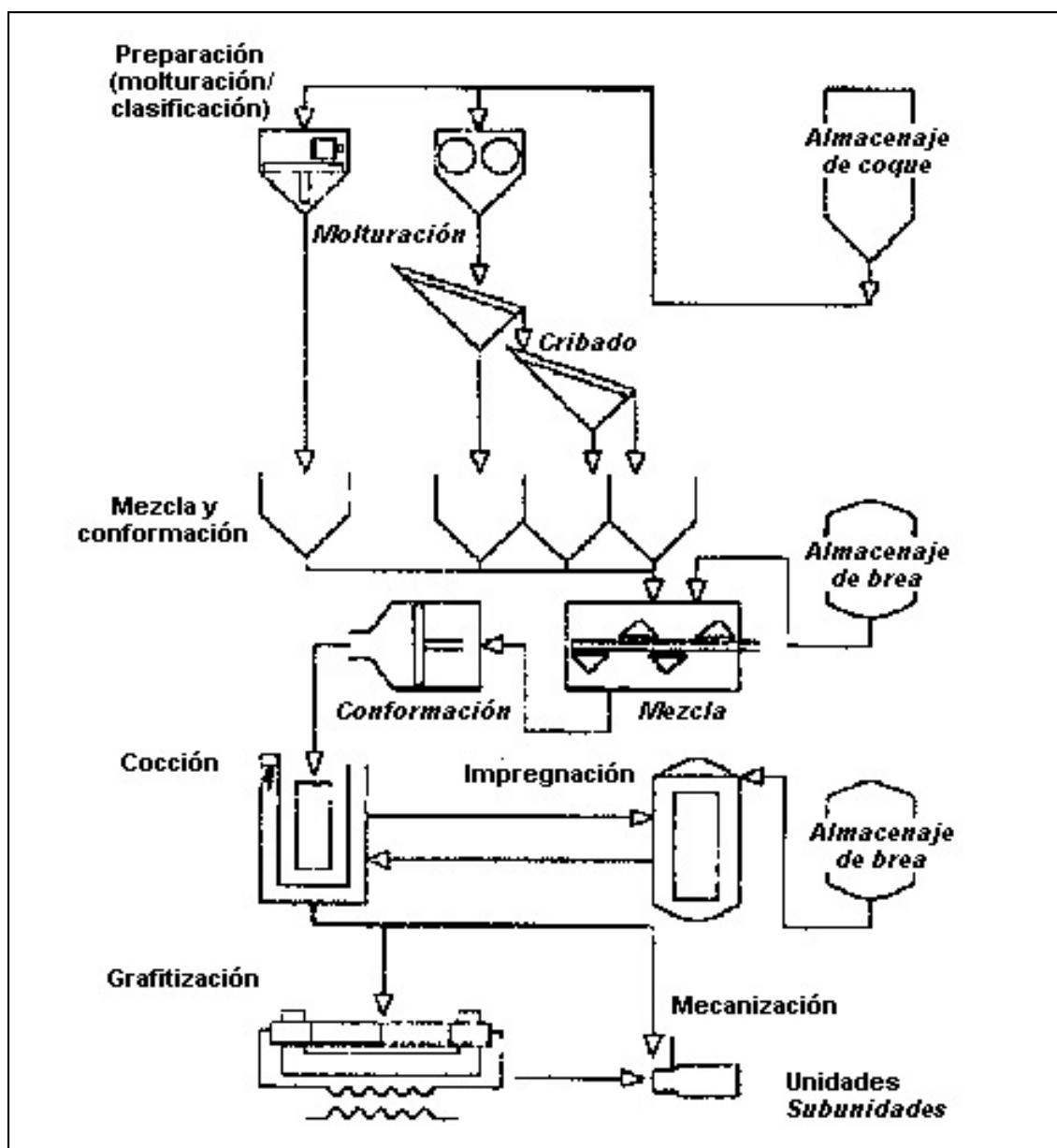


Figura 12.6: Producción de perfiles de grafito.

Las operaciones de los hornos son similares a las que se usan para la cocción de electrodos, aunque los hornos son generalmente más pequeños.

El horno de túnel es alimentado con preformas, que son llevadas a la zona caldeada en una gaceta de metal rodeada de material de relleno. El horno es generalmente un horno con combustión a gas o fuel oil que incorpora un recuperador para precalentar el combustible o el aire de combustión.

12.1.2.3 Impregnación

Pueden agregarse alquitranes, breas, resinas o metales fundidos (Si, Sb) a los perfiles cocidos, y también otros reactivos para rellenar los huecos que se forman en el material

carbonizado. Se utilizan hornos de resudado con o sin vacío y autoclaves. Hay varias técnicas de impregnación según el producto, pero se utilizan operaciones en discontinuo o casi continuas. El ciclo de impregnación se compone normalmente de precalentamiento, impregnación y enfriamiento. También se puede utilizar un reactor de endurecimiento.

Sólo los carbonos especiales son impregnados con diversos metales.

12.1.2.4 Grafitización

El grafito se conforma calentando el carbono precocido a unos 2.800 °C. La grafitización se realiza en un horno de túnel, Acheson, Castner o de inducción, dependiendo del tamaño o la forma del componente y de la materia prima empleada. Se utilizan también otros hornos especializados como por ejemplo el horno de grafitización con vacío para productos especiales como los compuestos de carbono.

El horno Acheson se usa para los perfiles de carbono con dimensiones y secciones irregulares, y el horno Castner se usa para perfiles con caras paralelas y secciones iguales. Ambos hornos son de resistencia eléctrica, contruidos con material refractario. Se diferencian en cuanto a la forma de aplicar la corriente al horno. En el horno Acheson, los perfiles se colocan dentro del cuerpo del horno y se rellenan los intersticios con una mezcla de carbono/grafito (relleno resistivo), la corriente pasa a través del relleno resistivo y de los perfiles. En el horno Castner, los perfiles constituyen todo el camino de paso de corriente, lo que puede producir mejoras en la eficacia de la corriente. En el horno Acheson, el aislamiento térmico es proporcionado por una mezcla de carburo de silicio, coque, serrín y arena. En el horno Castner, sólo se utiliza coque. Los ciclos de calentamiento varían de 2 a 7 días y el ciclo de enfriamiento dura hasta 14 días. Al final del ciclo, el aislamiento y el relleno resistivo son procesados y reutilizados [tm 119, VDI 1998].

12.1.2.5 Conformación del producto

Los perfiles grafitizados son acabados mediante torneado, perforación, fresado y procesos similares. Los perfiles finales resultantes son luego pulidos. Los polvos producidos por estos procesos son recogidos y reutilizados en lo posible. El proceso específico depende del producto final.

12.1.2.6 Procesos especiales

Se utilizan también otros procesos como la impregnación con resina o metal, expansión de grafito y formación de fibra de carbono usando tratamientos de calor controlado. Se emplean una serie de procesos hechos a medida que no se describen aquí.

12.2 Niveles de Emisiones y Consumos actuales

Aproximadamente el 40% de la brea de alquitrán se volatiliza durante la cocción, y más del 95% de los hidrocarburos volátiles se queman a altas temperaturas en el horno. La cocción produce pues una emisión residual de hidrocarburos y HAPs debido a su presencia en la brea de alquitrán. Los puntos de posibles emisiones de las diversas etapas del proceso se muestran en la figura siguiente.

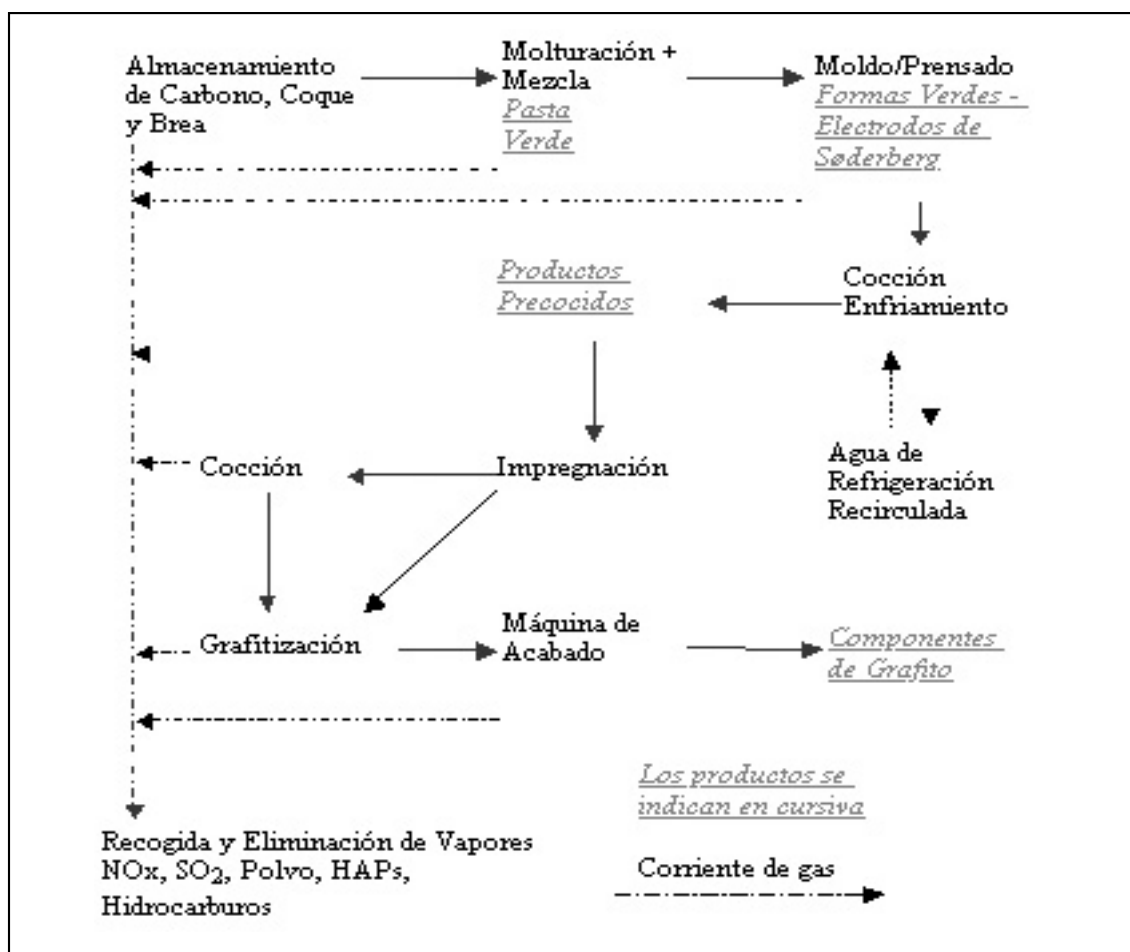


Figura 12.7: Diagrama de emisiones genéricas de los procesos empleados.

Los gases del horno son tratados por sistema de postcombustión, lavado húmedo, lavado seco usando coque, PEs húmedos o, en el caso de la producción de electrodos en un horno de fundición de aluminio primario, por contacto con alúmina en un sistema de lavado/filtro de bolsa [tm 77 & 90, Al Expert Group 1998]. Los polvos de la manipulación y de los procesos mecánicos son recogidos en filtros de tejido. Los disolventes de las etapas de lavado, procedentes de la producción de carbono especial, son recogidos y reutilizados si es posible, o eliminados en biofiltros.

El aporte energético para la producción anódica es de ~ 2.300 MJ por tonelada y se determina por el combustible usado. Hay también pérdidas del electrodo, del coque de guarnición, de materia refractario y de vapores, que equivalen a un total de 5.500 a 6.000 MJ por tonelada [tm 93, PARCOM 1992]. El coque de guarnición se consume a un ritmo de ~12 a 18 kg por tonelada de electrodos [tm 119, VDI 1998]. El uso de energía en grafitización es de 9 a 20 GJ/t.

12.2.1 Emisiones a la atmósfera

El proceso puede producir emisiones en forma de emisiones controladas en chimenea o de emisiones fugitivas, en función de la edad de la planta y de la tecnología utilizada. Las emisiones en chimenea son generalmente controladas de forma continua o periódica, según los componentes medidos, y son facilitadas a las autoridades competentes por personal del centro o por asesores externos.

Existen emisiones potenciales a la atmósfera de hidrocarburos y HAPs, dióxido de azufre, polvo,

fluoruros (sólo para la producción anódica si los ánodos consumidos constituyen una fuente de carbono), hidrocarburos (si se usan disolventes) y cianuros (sólo para la producción de fibra a partir de acrilonitrilo). La formación de SO_2 está en función del combustible y de las materias primas empleadas, mientras que la formación de NO_x viene determinada por la temperatura de combustión.

Cuando una planta de ánodos está asociada con una fundición de aluminio primario, los gases de proceso pueden combinarse con los gases de la célula de electrólisis y hacerse reaccionar con alúmina en un lavador seco. El lavador va conectado a un filtro de tejido, y la alúmina recogida se utiliza en las células de electrólisis. Los datos de procesos combinados se incluyen con los datos aportados en el capítulo 4.

En procesos independientes, u otros procesos de carbono y grafito, se usan una serie de técnicas combinadas, como sistemas de postcombustión, filtros electrostáticos y filtros de tejido. Se ha recomendado el uso de filtros de coque [tm 29, PARCOM 1997], aunque se concluye que la fracción de alquitrán emitida durante el proceso de cocción es la fracción condensable ligera. Esta puede no ser totalmente carbonizada durante posteriores etapas iniciales de la cocción del coque (o si ha sido convertido en pasta de Sørderberg). El destino de las diversas fracciones se muestra en la figura siguiente.

Fracción gaseosa ~ 30%	- Combustionada durante el proceso
Fracción condensable ~ 25%	- Recogida en eliminación
Fracción carbonizada ~ 45%	- Conformación den producto

Figura 12.8: Destino de las fracciones de brea de alquitrán.

Por lo tanto, existe una clara posibilidad de que no se puedan recoger todas las fracciones condensables si la absorción sobre coque se usa sólo en las etapas de cocción. Una parte considerable de los alquitranes pueden ser reciclados a partir del material del filtro de coque durante el margen de temperatura de la etapa de precocción del horno de cocción (fig. 12.3). Cuando se usa alúmina como medio de lavado en un proceso asociado de aluminio, se indica que las constantes temperaturas altas en el baño de la célula destruyen los hidrocarburos que se hayan recogido en la alúmina reciclada, siempre que no se use como material de cobertura del baño [EAA]. Un filtro de coque es adecuado para las etapas de mezcla y conformación cuando la brea no se ha descompuesto.

12.2.1.1 COVs, Hidrocarburos y HAPs

La pasta para ánodos, otros electrodos y la mayoría de los productos de carbono especial se producen a partir de coque de petróleo y de brea de alquitrán. Las emisiones de hidrocarburos como alquitranes pueden ocurrir durante el suministro, la transferencia, mezcla y cocción. La brea de alquitrán también contiene HAPs, que también son emitidos. Los HAPs son potencialmente peligrosos para el medio ambiente así como en el interior de las plantas industriales, y se trata de un asunto importante dentro de la industria del carbono. Según una investigación realizada en 1989, la emisión total (incontrolada) de HAPs por cocción de ánodos es de 0,432 kg por tonelada de ánodos [tm 29, PARCOM 1997]. Por lo tanto, en las plantas modernas, las emisiones de la mezcla y cocción se limpian, por ejemplo en sistemas de condensación seguidos de sistemas de lavado seco con alúmina, en plantas asociadas con una fundición de aluminio primario, o con coque/cal, y los hidrocarburos y HAPs son devueltos al

proceso de producción [tm 119, VDI 1998]. Opcionalmente, pueden utilizarse sistemas de postcombustión y PEs húmedos, según el centro y la escala de producción.

12.2.1.2 Polvo

Durante la producción, se producen emisiones de polvo en todas las etapas del proceso (almacenamiento, transferencia, mezcla, molturación, cocción, grafitización y conformación). Las emisiones son causadas principalmente por polvo generado durante los procesos de molturación, cribado y conformación, así como por los gases de carbonización. Generalmente, las etapas de manipulación mecánica y tratamiento son cerradas y con extracción [tm 119, VDI 1998]. La fuente de polvo y sus características afectan el método de eliminación usado para quitarlo; el polvo de carbono puede ser muy fino y abrasivo.

En algunos casos de fabricación de productos especiales de carbono y grafito, se usan filtros absolutos para eliminarlo; el aire limpio es utilizado luego en el área de trabajo.

Las técnicas y emisiones alcanzables se describen en el Capítulo 2.

12.2.1.3 Gases de combustión

Los gases producidos por la combustión de gas o fuel oil serán emitidos por el proceso. Existen emisiones potenciales de óxidos de carbono y de óxidos de azufre y de nitrógeno. Normalmente se aplica la optimización de las condiciones de combustión y el uso de quemadores bajos en NO_x y la elección de combustible se hace de acuerdo con las condiciones del centro.

12.2.1.4 Dióxido de azufre

Las materias primas con las que se realizan los productos, contienen azufre, y el combustible que se utiliza para calentar también puede contener azufre. Esto deriva en una emisión de dióxido de azufre durante la cocción [tm 6, HMIP Al 1993]. La emisión de SO_2 es del orden de 0,5 (gas) a 2 kg (fuel oil) por tonelada de aluminio, dependiendo del fuel (basado en un consumo de ánodos de 0,4 toneladas por tonelada de aluminio). Esto es muy inferior a la emisión de dióxido de azufre producida durante la electrólisis [tm 100, NL Al 1998]. El azufre se añade también a la mezcla para producir las características deseadas en los productos especiales de grafito. Esto puede ser una fuente importante de dióxido de azufre, que se elimina con lavadores húmedos.

12.2.1.5 Fluoruros (Producción anódica si se usa los restos de ánodos)

Los fluoruros se emiten cuando los ánodos consumidos del proceso de electrólisis de aluminio son utilizados en la mezcla para la producción anódica. Los ánodos consumidos están ligeramente contaminados con fluoruros del electrolito. Las emisiones de partículas de fluoruro procedentes de plantas de cocción de ánodos son insignificantes. Las emisiones de HF de la cocción de ánodos (si se lavan) representan alrededor del 1% de las emisiones generadas por electrólisis de aluminio [tm 100, NL Al 1998].

12.2.1.6 COVs (Fabricación de productos especiales de carbono y grafito)

Los COVs pueden ser emitidos del vacío y de otros sistemas utilizados para impregnación. Para controlarlos se emplean técnicas de post-combustión o técnicas de adsorción [tm 119, VDI

1998]. Las etapas de lavado y secado en la producción de carbono especial utilizan disolventes como el etano. Estos materiales son fuentes potenciales de olores y generalmente se eliminan en el origen. Se utilizan biofiltros para absorber y descomponer los componentes orgánicos y para eliminar los olores de la corriente de gas. El gas es pre-humedecido y pasa generalmente por varios filtros en serie. Los biofiltros funcionan en discontinuo y el sustrato biológico (turba, ramitas, etc.) se sustituye periódicamente.

12.2.1.7 Cianuros (producción de fibra de carbono a base de poliacrilonitrilo (PAN))

Los cianuros producidos durante la descomposición del acrilonitrilo (en tejido de PAN) se usan en la producción de fibra de carbono. Se han dado concentraciones de HCN de 55 mg/Nm³ durante los periodos en que no se disponía de eliminación [tm 131, Davies 1998]. Para descomponer el cianuro de hidrógeno se emplean sistemas de post-combustión.

También puede formarse cianuro sódico si se usa tiocianato sódico como disolvente para el acrilonitrilo. En este caso, el sodio es expulsado de la fibra de carbono durante la etapa de tratamiento a alta temperatura y se forma cianuro sódico sólido durante el enfriamiento. En presencia de CO₂ a alta temperatura, se convierte principalmente en carbonato sódico.

12.2.1.8 Dioxinas

Los resultados actuales de las pruebas relativas a fuentes de emisiones y unidades de eliminación en este sector indican que las dioxinas no son relevantes para los procesos de fabricación convencionales de carbono y de grafito. Esto tendrá que ser analizado en caso de usar compuestos o aditivos clorados.

12.2.1.9 Resumen de los principales contaminantes atmosféricos.

Tabla 12.1: Gas crudo procedente de la producción de ánodos en una planta asociada con una fundición de aluminio primario

Componente	Contenido gas bruto (kg/tonelada aluminio)	Comentarios
Fluoruros (gaseosos)	0,05 – 0,6	Generalmente la emisión de fluoruro sólido es insignificante
HAPs		
Hidrocarburos	0,15 – 0,5 25 – 40	Valor estimado, basado en una pérdida de peso del 5% aprox. durante la cocción.
Polvo	5 – 10	Valor estimado

Nota: Para un proceso asociado con la producción de aluminio primario. Masas de gas crudo de varios contaminantes. Las emisiones capturadas son tratadas en el lavador de alúmina/filtro de tejido usado para gases de electrólisis.

Tabla 12.2: Emisiones en masa de la producción de ánodos precocidos

Componente	Rango típico	Comentario
Fluoruros kg/t	0,01 – 0,1	
Polvo kg/t	0,01 – 1,0	
BaP g/t	0,0015 – 3,0	
SO ₂ kg/t	0,1 – 6,0	
NO _x kg/t	0,1 – 0,4	

Tabla 12.3: Rangos de emisión para varios procesos de carbono y de grafito

Fuente	Tipo de eliminación	Contaminante	Rango de concentración mg/Nm ³
Almacenamiento y manipulación de material, coque	Ciclón	Polvo	20 - 150
	Filtro de tejido	Polvo	1 - 90
Almacenamiento y manipulación de material, brea	Re-ventilación, Condensación	Hidrocarburos	1 - 75
Molturación y mezcla	Sistema de post-combustión	Polvo	1 - 15
		Hidrocarburos	1 - 100
		HAP VDI _{I+II}	0,007 – 8,0
		Benceno	0,06 – 0,25
	Adsorbedor	Polvo	1 - 50
		Hidrocarburos	19 - 150
		HAP VDI _{I+II}	0,1 – 1,0
	Lavador	Polvo	10 - 50
		Hidrocarburos	20 - 150
		HAP	0,1 – 1,0
Cocción y recocción	Adsorbedor de PE	Polvo	2,5 - 90
		Hidrocarburos	50 - 250
		HAP	0,003 - 6
		Benceno	1 - 11
	Sistema de post-combustión – Oxidante térmico convencional (OTC)	Polvo	1 - 40
		Hidrocarburos	2 - 17
		HAP VDI _{I+II}	0,003 – 0,2
		Benceno	0,15 – 7,5
		SO ₂	20 - 100
		NO _x	50 - 250
	Sistema de post-combustión – Oxidante térmico regenerativo (OTR)	Polvo	1 - 60
		Hidrocarburos	6 - 100
		HAP VDI _{I+II}	0,01 – 0,5
		Benceno	0,1 – 3,5
		SO ₂	2 - 150
		NO _x	10 - 40
	Lavador seco. (alúmina o carbono/cal)	Polvo	<1 - 14
		Hidrocarburos	1 - 135
		HAP	0,002 - 55
Impregnación	Sistema post-combustión - (CTO)	Polvo	1 - 40
		Hidrocarburos	3,5 – 7,5
		HAP	0,0002 – 0,2
		Benceno	0,4 – 7,5
		SO ₂	20 - 100
		NO _x	50 - 250
	Enfriador y filtro	Polvo	1 - 4
		Hidrocarburos	4 - 40
		HAP VDI _{I+II}	0,001 – 0,1
Grafitización	Filtro de tejido	Polvo	1 - 20
		Hidrocarburos	1 - 25
Mecanización y conformación	Filtro de tejido	Polvo	1 - 35
		Hidrocarburos	1 - 25

El sistema de post-combustión regenerativo (oxidante térmico regenerativo OTR) todavía está siendo desarrollado

Tabla 12.4: Importancia de las emisiones potenciales a la atmósfera procedentes de la producción de carbono y de grafito

Componente	Calcinación	Almacenaje y manipulación	Trituración y molienda	Mezcla y conformación	Cocción	Impregnación	Grafitización	Mecanización
Dióxido de azufre	•• ^{1,2}				•• ^{1,2}		•• ²	
Haluros		• (si se recuperan ánodos)	• (si se recuperan ánodos)	• (si se recuperan ánodos)	• (si se recuperan ánodos)		•• ³	
Hidrocarburos inc. PAH	•	••• ⁵ • ⁶	•	••	•••	•••		
Cianuro					•• ⁴		•• ⁴	
Oxidos de nitrógeno					•• ²		•• ²	
Polvo	•	••	•••	••	•		••	•••

••• Más importantes.• menos importantes
1 Con materias primas que contienen azufre.
2 Gases de combustión.
3 Con grafito de alta pureza.
4 Con fibras de carbono.
5 Alta concentración durante la carga. Brea sólida.
6 Alta concentración durante la carga. Brea líquida.

Los valores de HAPs están sujetos a una determinada incertidumbre. Existen varios métodos normalizados para medir y reportar los HAPs; los siguientes grupos de HAPs han sido incluidos en los datos indicados: - Grupo VDI I (2), Grupo VDI II (7), OSPAR 11 (11), EPA (16). Los HAPs de bajo peso molecular son muy sensibles a las condiciones y procedimientos de muestreo y ensayo. Por lo tanto, existe alguna incertidumbre con respecto a los datos de EPA, debido a la posibilidad de su recogida incompleta. Los compuestos de HAP medidos y reportados para estas convenciones se muestran en la tabla 12.10.

La tabla siguiente ofrece los rangos de emisiones de HAP facilitados a partir de diversos sistemas de eliminación, usando estas convenciones.

Tabla 12.5: Ejemplos de algunos rangos de HAP presentados que usan diversos grupos de compuestos
*) VDI –I+II sin benzo(b)naftol(2,1-d)tiofeno

Método de eliminación	BaP µg/Nm ³	VDI-I µg/Nm ³	VDI-I+II µg/Nm ³	OSPAR 11 µg/Nm ³	EPA µg/Nm ³
OTC	0,03	0,04	3,35*	64,6	75,6
OTC		< 1	10		260 - 330
OTR		< 1 - 4	10 - 50		
OTR		0,08 – 0,92	10 - 20		
Lavador húmedo		1 - 27			1.670 - 2.980
Lavador seco		1 - 12	14		
Lavador seco		6,7 – 9,2	11 - 1.350		2.320 - 3.754
Lavador seco	1,3	1,4	153*	46.875	55.383
Lavador seco	0,6 – 2,6	0,8 – 2,8	150 - 293*	38.831 - 46.865	47.794 - 55.334
Precipitator electrostático	34	43,8	471	6251	8.049
Precipitator electrostático	10,6 – 45,3	13,7 – 56,5	199 – 613		
Precipitator electrostático	1 - 8	1 - 8	200 - 800		2.650 – 6.300

12.2.2 Aguas residuales

La producción de electrodos y perfiles de grafito son procesos inherentemente secos. La evacuación de aguas residuales de procesos se reduce normalmente al agua de refrigeración, pero la mayoría de los procesos usan sistemas de refrigeración cerrados. El agua de lluvia circulada de superficies y tejados puede contener polvo de carbono y materiales asociados. El almacenamiento abierto de materias primas y las emisiones sólidas depositadas son una fuente de contaminación potencial. Los valores típicos, para procesos asociados con la producción de aluminio primario para este tipo de contaminación, son < 0,03 kg/tonelada para sólidos en suspensión y < 0,02 kg/tonelada para fluoruros disueltos [tm 100, NL Al 1998]. La práctica común es usar sistemas de vacío para la transferencia de materiales y silos cerrados para su almacenamiento. De este modo se reduce contaminación de las aguas superficiales.

Se pueden evacuar cantidades considerables de aguas residuales si se usan sistemas húmedos para el control de la polución atmosférica. El agua residual producida por los sistemas húmedos se considera un efecto sobre otros medios de las técnicas de eliminación. A menudo se usan PEs húmedos para eliminar hidrocarburos del escape del horno, lo que constituye una fuente potencial de aguas residuales contaminantes. Algunos biofiltros también pueden producir agua residual, según del proceso biológico empleado.

Los procesos pueden ser responsables de la producción de agua residual, consistente en agua de refrigeración que se utiliza para enfriar los ánodos verdes, o procedente del tratamiento de los gases de combustión. El proceso de enfriamiento puede llevarse a cabo usando sistemas indirectos de agua de refrigeración, que producen una evacuación de agua de refrigeración limpia. Los sistemas de refrigeración indirectos también pueden usarse para enfriar los gases de combustión, con el fin de prepararlos para su eliminación con técnicas normales (filtros de bolsa, precipitadores electrostáticos) [tm 93, PARCOM 1993].

12.2.3 Residuos de proceso

La producción de carbono y de grafito está relacionada con la generación de varios subproductos, residuos y desechos, que también se incluyen en el Catálogo Europeo de Desechos (Decisión del Consejo 94/3/EEC). A continuación se detallan los residuos específicos de proceso más importantes.

Los ladrillos refractarios de los hornos de cocción pueden ser reutilizados para otras aplicaciones después de ser limpiados, o pueden desecharse en vertedero. La vida útil de los revestimientos de hornos típicos para ánodos precocidos es de aproximadamente 100 ciclos, lo que representa unos 10 kilogramos de ladrillos por tonelada de ánodos producida.

Otros residuos incluyen los materiales eliminados durante las etapas de conformación, recorte y trituración, así como fracciones de alquitrán o de brea. Según el material, son generalmente apropiados para reciclaje en el proceso como materias primas, o en otros procesos como combustible o carburante. En algunos casos, el material carbonizado o grafitizado se produce expresamente para poder ser triturado y devuelto como materia prima, lo que permite controlar las propiedades del producto.

También se desecha el sustrato biológico usado, aunque tiene algún valor como acondicionador de suelo, siempre que los componentes tóxicos hayan sido descompuestos.

12.3 Técnicas a Considerar para la Determinación de las MTD

Esta sección presenta una serie de técnicas para la prevención o reducción de las emisiones y residuos, así como técnicas para la reducción del consumo global de energía. Todas ellas están disponibles comercialmente. Se facilitan ejemplos para demostrar las técnicas, que ilustran un alto nivel de comportamiento medioambiental. Las técnicas que se dan en los ejemplos dependen de la información facilitada por la industria, los Estados Miembros Europeos y la Oficina Europea de IPPC. Las técnicas generales descritas en el Capítulo 2 sobre “procesos comunes” son aplicables en gran medida a los procesos en este sector e influyen en el modo en que se controlan y utilizan los procesos principales y asociados.

Las técnicas específicas pertinentes para este grupo se describen más abajo. Los procesos de manipulación y pretratamiento de materiales y los sistemas de control de procesos y eliminación son especialmente relevantes. El control de los parámetros operativos de los hornos y la prevención de las emisiones fugitivas de los hornos es también importante. Las técnicas empleadas por otros sectores son también aplicables, particularmente las relativas al uso de sistemas de eliminación de hidrocarburos y HAPs.

Las técnicas apropiadas en cada centro concreto están fuertemente influenciadas por las especificaciones de producto, lo que puede influenciar el uso de algunas materias primas y procesos. Los procesos básicos descritos en esta sección constituyen por lo tanto técnicas a considerar para los procesos de producción, si se utilizan con etapas de eliminación apropiadas. Las técnicas a considerar para las etapas de recogida y eliminación y otros aspectos de la operación y el control de proceso se cubren en la sección 2.

12.3.1 Procesos de almacenamiento, manipulación y pretratamiento de materiales

Las materias primas son carbono, coque, brea, serrín, rellenos y resinas. Aspectos importantes son la prevención de fugas de polvo y material húmedo, la recogida y tratamiento de polvo y líquidos y el control de las condiciones de entrada y de los parámetros operativos de los procesos de manipulación y alimentación.

Los aspectos específicos de este grupo son:

- La naturaleza potencialmente polvoriento de algunas materias primas significa en estos casos que puede ser necesario utilizar sistemas cerrados de almacenamiento, manipulación y tratamiento.
- El polvo generado por algunas operaciones de trituración y molturación significa que la recogida y eliminación pueden ser aplicables a este proceso.
- El almacenamiento de materias primas depende de la naturaleza del material, como se ha descrito. Se utiliza el almacenamiento de polvos finos en recintos cerrados o en envases herméticos. La brea líquida se almacena en tanques con condensadores para eliminar los hidrocarburos durante la respiración y la ventilación de retorno de los gases desplazados al camión cisterna durante el suministro.
- Los materiales que contienen componentes soluble en agua se almacenan a cubierto.
- Puede realizarse el almacenaje de material no polvoriento e insoluble en montones abiertos, y de los elementos grandes individualmente en lugares abiertos.

La tabla siguiente resume las técnicas a considerar para las etapas de almacenamiento, manipulación y pretratamiento de material.

Tabla 12.6: Técnicas a considerar para almacenamiento, manipulación y métodos de pretratamiento

Material	Almacenamiento	Manipulación	Pretratamiento	Comentarios
Carbono o coque	Silos.	Neumática. Transportadores cubiertos si no forma polvo	Molturación o trituración. Mezcla	
Combustible, brea y otros aceites. Disolventes o resinas.	Tanques o bidones en recintos cerrados.	Conducciones seguras o sistema manual.	Molturación o trituración. Mezcla Impregnación	Recogida de aceite si es necesario. Ventilación de retorno de tanques y recuperación de disolventes.
Polvo fino de carbono y de grafito y material de grano	Cerrado.	Cerrada con recogida de polvo. Neumática.	Molturación o trituración. Mezcla	
Granos y trozos gruesos de carbono y grafito	Almacenes cubiertos o abiertos.	Cargadora mecánico	Molturación o trituración. Mezcla	
Productos: Formas Polvos.	Almacenes cubiertos o abiertos. Bidones y sacos.		Impregnación	
Residuos de proceso para recuperación	Cubierto o cerrado, según la formación de polvo.	Depende de las condiciones.		Sistema de desagüe apropiado
Residuos para desecho.	Almacenes cubiertos, cerrados, o herméticos (bidones) según el material.	Depende de las condiciones.		Sistema de desagüe apropiado

12.3.2 Otras etapas de proceso

Los procesos usados están fuertemente influenciados por el producto y sus especificaciones. Estos factores son por lo tanto específicos del centro de producción. La mezcla y conformación, cocción (producción de ánodos), impregnación, grafitización, conformación de producto y sistemas de recogida y eliminación de vapores descritos como técnicas aplicadas, son por lo tanto técnicas a considerar para la determinación de las MTD. Esencialmente, las tecnologías de proceso discutidas en este capítulo, conjuntamente con la eliminación apropiada tratada en el capítulo 2, deberán cumplir los requisitos de una estricta protección medioambiental [tm 207, TGI 1999]. Las siguientes técnicas son las más importantes a considerar: -

- Trituración y mezcla cerrada y con extracción, de materias primas, filtros de tejido para eliminación.
- Uso de hornos con extracción apropiada para los gases de proceso. Los hornos funcionan con programación para permitir que los periodos de refrigeración y calentamiento potencien la máxima recuperación del calor de los gases.
- Destrucción de cianuros, alquitranes e hidrocarburos mediante post-combustión, si no han sido suprimidos por otro sistema de eliminación.
- Uso de quemadores bajos en NO_x o de oxi-combustible. Control de combustión de los hornos para optimizar el uso de energía y reducir las emisiones de HAP y NO_x .
- Mantenimiento apropiado de los hornos para mantener la hermeticidad del gas de escape u conductos de aire.
- Monitorización del gas de escape, sistema de recogida para la identificación de bloqueos o mezclas potencialmente explosivas, producidas por la condensación de hidrocarburos.
- Uso de lavadores húmedos o semi-secos para eliminar el dióxido de azufre, en caso necesario.
- Uso de filtros con lecho de coque o lavadores secos con filtros de tejido.
- Precipitadores electrostáticos para eliminar emisiones de alquitrán, hidrocarburos y HAPs de las fases de almacenamiento de brea, mezcla, impregnación, conformación y cocción. Uso de sistemas de post-combustión para reducir aun más sus niveles, en caso necesario.
- Uso de bio filtros para eliminar los componentes olorosos en caso necesario (producción de carbono especial).
- Uso de sistemas herméticos o de refrigeración indirecta.

Tabla 12.7: Métodos de tratamiento para componentes gaseosos

Reactivo usado	Componente en gas de escape	Método de tratamiento
Disolventes, COVs	COVs	Condensación, carbón activado, Biofiltro
Freones, Haluros	Cl_2 , F_2 , HF, HCl	Recogida. Sistema de lavado cáustico
Acido nítrico	NO_x	Sistema de lavado de oxidación absorción, reciclaje
Alquitranes, breas	Hidrocarburos, HAPs	Sistema de post-combustión, condensación, PE, filtro de carbono, lavador de alúmina.
Azufre	SO_2	Sistema de lavado húmedo o seco
Poliacrilonitrilo (PAN)	HCN	Sistema de post-combustión

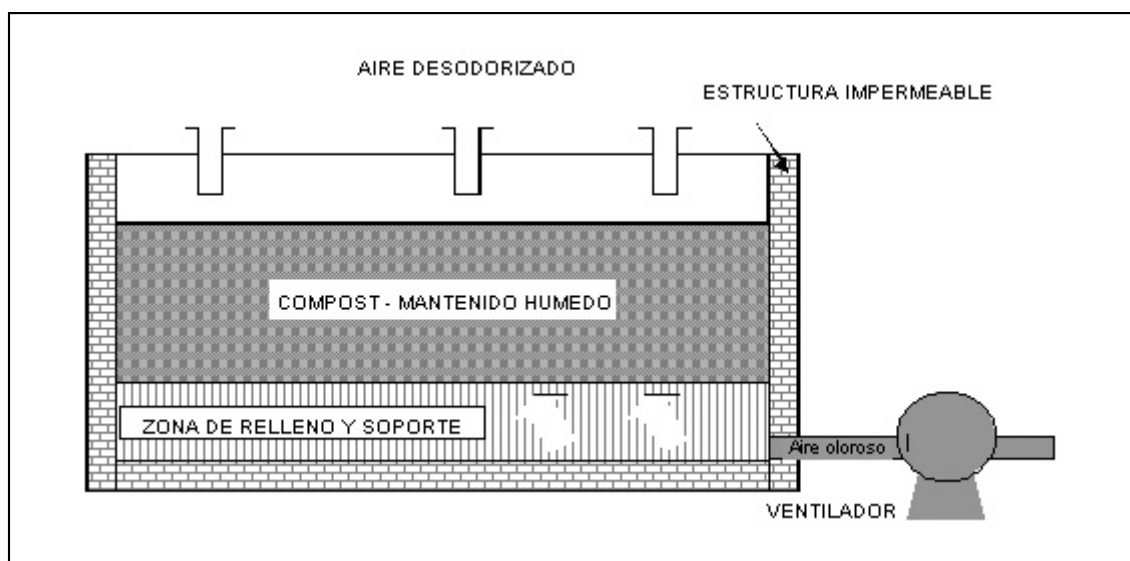


Figura 12.9: Ejemplo de biofiltro.

EJEMPLO 12.01 ABSORCION SECA DE FLUORUROS Y HAPS

Descripción: Las emisiones de la producción de ánodos verdes y de la cocción de ánodos pueden ser reducidas mediante absorción seca conjuntamente con eliminación de polvo. La técnica de absorción seca se basa en el principio de que los contaminantes son adsorbidos en la superficie de un medio que consiste de partículas. Los fluoruros, hidrocarburos y especialmente los HAPs, tienden a adherirse a esta partículas. Las partículas y los contaminantes adsorbidos son eliminados del gas de combustión, mediante técnicas de eliminación normales, como los filtros de tejido.

Principales beneficios medioambientales: Eliminación de hidrocarburos, HAPs y polvo.

Datos operativos: Se aplica frecuentemente alúmina como medio de adsorción en las plantas de aluminio con instalaciones integradas de producción de ánodos. También pueden usarse como medio de adsorción el polvo de coque y la cal. Muchas veces, el medio de adsorción es eliminado del gas de combustión por los filtros de tejido. Estos filtros de tejido tienen la ventaja de que se acumula una capa adicional de adsorción en la superficie del filtro. La aplicación de filtros de tejido está limitada tanto por la humedad como por la temperatura de las corrientes cargadas de gas. Por lo tanto, los gases de combustión son frecuentemente pretratados en una columna de acondicionamiento. También pueden utilizarse precipitadores electrostáticos como pretratamiento para eliminar las partículas del gas de combustión, antes de la adsorción seca.

El medio de adsorción debe ser eliminado periódicamente del sistema, y frecuentemente es reutilizado dentro del proceso de producción. La alúmina puede ser reutilizada para la electrólisis, y el polvo de coque para la producción de ánodos. Los HAPs e hidrocarburos condensables son quemados a las altas temperaturas de estos procesos. Inicialmente, también se elimina el SO_2 , aunque luego es liberado durante la reutilización del medio de adsorción, y será emitido en la atmósfera, en su momento.

Dado que la mayoría de las plantas de aluminio aplican ya la adsorción seca con alúmina conjuntamente con la eliminación de polvo para reducir sus emisiones de la electrólisis, esta técnica también se aplica frecuentemente para los gases de combustión procedentes de la producción de ánodos. Otras plantas aplican sistemas basados en polvo de coque como medio de

adsorción, que es reutilizado en la producción de ánodos (ej. producción de ánodos independiente). Debe resaltarse que la adsorción seca combinada con la eliminación de polvo se aplica muchas veces dentro de una combinación de técnicas (condensación, adsorción seca y, en algunas situaciones, lavador húmedo) para reducir las emisiones de la producción de ánodos.

Efectos sobre otros medios: Depende de la reutilización del adsorbente dentro del proceso. La adsorción seca, combinada con la eliminación de polvo, explica el consumo adicional de energía. No se pudo obtener información acerca del consumo de energía específica de esta técnica para la eliminación de las emisiones causadas por la producción de ánodos.

Economía: En base a los datos de dos plantas anónimas, el coste operativo para el lavado seco es del orden de 2 a 5 ECU por tonelada de aluminio.

Aplicabilidad: Lavador de alúmina: Plantas de ánodos o pasta asociadas con una fundición de aluminio primario. Lavador de coque: siempre que el adsorbente de coque sea reutilizable en el proceso como polvo o granos.

Plantas de referencia: Francia, Alemania

Bibliografía: [tm 100, NI AI 1998]

EJEMPLO 12.02 USO DE CONDENSACIÓN Y PES

Descripción: Los hidrocarburos volátiles emitidos durante la cocción de ánodos pueden ser condensados y eliminar las partículas de hidrocarburos condensados del gas de combustión. Dado que los HAPs tienden a adherirse a las partículas de hidrocarburos condensados, las emisiones de HAPs también se reducen. La condensación puede conseguirse mediante enfriamiento interno y/o externo con sistemas de aire y/o de agua. La condensación se realiza frecuentemente dentro de columnas de acondicionamiento.

Las partículas de hidrocarburo condensable pueden ser eliminadas del gas de combustión mediante técnicas de eliminación normales, como filtros de tejido o precipitadores electrostáticos.

Principales beneficios medioambientales: Eliminación y recuperación de hidrocarburos condensables.

Datos operativos: No disponibles.

Efectos sobre otros medios: Efecto beneficioso, al recuperar los hidrocarburos para su uso en el proceso. Algún coste de energía para enfriamiento.

Economía: No disponible, pero están funcionando varias instalaciones de forma viable.

Aplicabilidad: Etapa de pretratamiento para diversas etapas de eliminación de proceso.

Plantas de referencia: Alemania.

Bibliografía: [tm 106, Farrell 1998].

EJEMPLO 12.03 USO DE UN SISTEMA DE POST-COMBUSTIÓN REGENERATIVO.

Descripción: Un sistema de post-combustión regenerativo ha sido utilizado en diversas aplicaciones. El proceso depende de un paso cíclico alternante de los gases a través de una serie

de zonas auxiliares, en las que se realizan los ciclos de calentamiento, enfriamiento y limpieza. La fracción de combustible se calienta en la zona de calentamiento y pasa a una cámara de estancia común donde se completa la combustión; los gases calientes pasan luego a una sección de enfriamiento que se calienta, convirtiéndose en la siguiente zona de calentamiento. Las zonas se cambian mediante un sistema de colector para permitir su limpieza.

Principales beneficios medioambientales: El contenido energético de los contaminantes (hidrocarburos y HAPs) se usa para calentar los materiales de las zonas auxiliares, posibilitando así la operación autotérmica.

Datos operativos: No disponible pero se han informado de dioxinas en valor $< 0,1 \text{ ng/Nm}^3$ para una instalación que alimenta un alto horno.

Efectos sobre otros medios: Operación autotérmica.

Economía: No disponible pero varias instalaciones están funcionando de forma viable.

Aplicabilidad: Aplicable a distintos procesos. El principio básico es bueno, pero el cambio al proceso de limpieza puede producir emisiones de material sin combustionar, si el diseño es inadecuado. Se considera una técnica emergente para hidrocarburos condensables de elevado peso molecular.

Plantas de referencia: Alemania, Reino Unido.

Bibliografía: [tm 106, Farrell 1998].

12.3.3 Aguas residuales

Se trata de un tema específico de cada centro de producción. La recirculación del agua se practica de forma generalizada. Se comenta que los sistemas de tratamiento existentes son de alta calidad. Es necesario tratar todas las aguas residuales para eliminar los hidrocarburos y los sólidos. Las técnicas descritas en el capítulo 2 constituyen las técnicas a considerar. En bastantes instalaciones, el agua de enfriamiento y las aguas residuales tratadas, incluida el agua de lluvia, se reutilizan o reciclan en los procesos.

12.3.4 Residuos de proceso

Los principios de la minimización y reutilización de residuos de proceso son técnicas que forman parte de las MTD.

12.4 Mejores Técnicas Disponibles

Para la comprensión de esta sección y de su contenido, se llama la atención del lector al prefacio de este documento, y en particular a la sección quinta del prefacio: “Cómo entender y utilizar el presente documento”. Las técnicas y niveles asociados de emisiones y/o consumos, o rangos de niveles, presentados en esta sección han sido determinados mediante un proceso iterativo que comporta los siguientes pasos:

- Identificación de los aspectos medioambientales claves del sector, que para la producción de carbono y grafito son HAPs, Hidrocarburos, polvo, vapor, olores, SO_2 , prevención de aguas residuales, residuos como polvo de filtro.

- Examen de las técnicas más relevantes para tratar estos aspectos clave.
- Identificación de los mejores niveles de comportamiento medioambiental, sobre la base de los datos disponibles en la Unión Europea y en todo el mundo.
- Examen de las condiciones en las que se consiguen estos niveles de comportamiento, como costes, efectos sobre otros medios o razones principales de la puesta en práctica de estas técnicas.
- Selección de las mejores técnicas disponibles (MTD) y de los niveles asociados de emisión y/o consumo para este sector en un sentido general, todo ello de acuerdo con el Artículo 2(11) y el Anexo IV de la Directiva.

La evaluación experta por parte de la Oficina Europea de IPPC y el Grupo Técnico de Trabajo (TWG) ha desempeñado un papel clave en cada uno de estos pasos y el modo en que aquí se presenta la información.

Sobre la base de estas técnicas de evaluación, y en la medida de lo posible, en este capítulo se presentan niveles de emisiones y consumos, asociados con el uso de las MTD, que se consideran apropiados para el sector en su conjunto y en muchos casos reflejan el funcionamiento real de algunas instalaciones del sector. Cuando se presentan niveles de emisiones o consumos “asociados con las mejores técnicas disponibles”, debe entenderse que ello significa que tales niveles representan el comportamiento medioambiental que podría preverse como resultado de la aplicación, en este sector, de las técnicas descritas, teniendo en cuenta el equilibrio de costes y ventajas inherente a la definición de las MTD. No obstante, no son valores límite de consumo o emisión ni deben entenderse como tales. En algunos casos puede ser técnicamente posible conseguir mejores niveles de emisiones o consumos, pero debido a los costes involucrados o por la consideración de efectos sobre otros medios, no se consideran apropiados como MTD para el sector en su conjunto. No obstante, tales niveles pueden ser considerados justificados en casos más específicos en los que existan motivos especiales de puesta en práctica.

Los niveles de emisiones y consumos asociados con el uso de las mejores técnicas disponibles deben ser contemplados en el contexto de con las condiciones de referencia que se especifiquen (ej. periodos de promedio).

El concepto de “niveles asociados con las MTD” arriba descrito debe distinguirse del término “nivel obtenible” utilizado en otros lugares de este documento. Cuando un nivel se describe como “obtenible” usando una técnica particular o una combinación de técnicas, debe entenderse que significa que se puede esperar conseguir el nivel a lo largo de un periodo de tiempo sustancial en una instalación o proceso bien mantenido y gestionado mediante tales técnicas.

Cuando se hallan disponibles, se facilitan datos relativos a costes junto con las técnicas presentadas en el capítulo anterior. Estos dan una indicación aproximada de la magnitud de los costes involucrados. No obstante, el coste real de la aplicación de una técnica dependerá mucho de la situación específica relativa, por ejemplo, a los impuestos, tasas y características técnicas de la instalación en cuestión. No es posible evaluar con detalle estos factores específicos de cada centro de producción. En ausencia de datos relativos a costes, las conclusiones sobre la viabilidad económica de las técnicas se extraen a partir de observaciones de las instalaciones existentes.

La intención es que las mejores técnicas disponibles generales de este capítulo sean un punto de referencia en relación al cual se juzgue el comportamiento presente de una instalación o se estudie una propuesta de una nueva instalación. De este modo servirán de ayuda en la determinación de las condiciones apropiadas “basadas en las MTD” para la instalación, o en el establecimiento de reglamentos de aplicación general conforme al Artículo 9(8). Esta previsto que las nuevas instalaciones puedan diseñarse para tener un comportamiento igual o incluso mejor que los niveles generales para las mejores técnicas disponibles aquí presentados. También se considera que las instalaciones existentes podrían moverse hacia los niveles generales para las

mejores técnicas disponibles o incluso mejorarlos, con arreglo a la aplicabilidad técnica y económica de las técnicas en cada caso.

Aunque los BREFs no establecen normas de cumplimiento legal, tienen por finalidad facilitar información que sirva de referencia a la industria, los Estados miembros y el público acerca de los niveles obtenibles de emisiones y consumos al utilizar las técnicas especificadas. Los valores límite apropiados para cualquier caso específico deberán determinarse teniendo en cuenta los objetivos de la Directiva IPPC y las consideraciones locales.

Las Mejores Técnicas Disponibles están influenciadas por una serie de factores de este subsector y se requiere una metodología de examen de las técnicas. El enfoque utilizado se detalla a continuación.

En primer lugar, la elección del proceso depende en gran medida de los productos fabricados, especialmente de su tamaño y de los aditivos necesarios.

En segundo lugar, el proceso debe ser adecuado para ser usado con los mejores sistemas de recogida y eliminación de gases disponibles. Los procesos de recogida y eliminación de vapores empleados dependerán de las características de los procesos principales, por ejemplo algunos procesos son más fáciles de cerrar.

Por último, se han tenido en consideración los aspectos del agua y los desechos, en particular la minimización de residuos para desecho y el potencial para utilizar los residuos y el agua en el mismo proceso o en otros procesos. La energía utilizada por los procesos y la eliminación es otro factor que se tiene en consideración en la elección de procesos.

La elección de la MTD en un sentido general es por lo tanto complicada y depende de los factores anteriores. Los requisitos variables significan que la MTD está influenciada principalmente por los productos deseados y sus propiedades.

Los siguientes puntos resumen la metodología recomendada utilizada en este trabajo:

- ¿Está el proceso probado y es fiable industrialmente?
- ¿Existen limitaciones en el material inicial que puede procesarse?
- El tipo de alimentación y otros metales contenidos en la misma influye en la selección del proceso para determinados productos.
- ¿Hay restricciones a nivel de producción? ej.: Un nivel superior demostrado o una productividad mínima requerida para que el proceso sea económico.
- ¿Pueden aplicarse al proceso las técnicas más recientes y eficaces de recogida y eliminación?
- ¿Pueden las combinaciones de procesos y sistemas de eliminación obtener los niveles de emisiones más bajos? Las emisiones asociadas se reportan más adelante.
- ¿Existen otros aspectos como la seguridad relacionados con los procesos?

En el momento presente, diversas combinaciones de procesos y sistemas de eliminación podían utilizarse con el máximo estándar medioambiental y cumplir los requisitos de las MTD. Los procesos varían en la productividad que puede alcanzarse, los materiales que se usan y los productos que se pueden fabricar, por lo que las etapas del proceso se describen como técnicas a considerar en la determinación de las MTD. Las técnicas de recogida y eliminación utilizadas con estos procesos se trataron en las técnicas a considerar en la determinación de las MTD, y si se aplican en combinación con el proceso producen un alto nivel de protección medioambiental.

Como se ha indicado en el prefacio general de este documento, esta sección propone técnicas y emisiones que se consideran compatibles con las MTD en general. La finalidad es proporcionar indicaciones generales de los niveles de emisiones y consumos que pueden considerarse como un punto de referencia apropiado de un comportamiento basado en las MTD.

Esto se hace indicando los niveles alcanzables en rangos aplicables por lo general a plantas nuevas tanto nuevas como modernizadas. Las instalaciones existentes pueden tener factores, como limitaciones de espacio o altura, que impidan la plena adopción de las técnicas.

El nivel varía asimismo con el tiempo según el estado del equipo, su mantenimiento y el control de proceso de la planta de eliminación. La operación del proceso de origen influye también en el rendimiento, ya que es probable que existen variaciones en la temperatura, el volumen de gas e incluso en las características del material a lo largo de un proceso o carga. Las emisiones alcanzables son por lo tanto sólo una base a partir de la cual puede juzgarse el comportamiento real de la planta. La dinámica del proceso y otros aspectos específicos del centro deben tenerse en consideración a nivel local. Los ejemplos dados en la sección sobre técnicas a considerar en la determinación de las MTD indican las concentraciones asociadas con algunos procesos existentes.

12.4.1 Manipulación y almacenamiento de materiales

Las conclusiones extraídas para las Mejores Técnicas Disponibles para las etapas de manipulación y almacenamiento de materiales se detallan en la sección 2.17 de este documento, y son aplicables a los materiales de este capítulo. La tabla siguiente resume los métodos considerados como MTD.

Tabla 12.8: Métodos de almacenamiento y pretratamiento considerados como MTD

Material	Almacenamiento	Manipulación	Pretratamiento	Comentarios
Carbón o coque	Silos.	Neumática. Transportadores cubiertos si no forma polvo	Moltruración o trituración. Mezcla	
Combustible, brea y otros aceites. Disolventes o resinas.	Tanques o bidones en recintos cerrados.	Conducciones seguras o sistema manual.	Moltruración o trituración. Mezcla Impregnación	Recogida de aceite si es necesario. Ventilación de retorno de tanques recuperación de disolventes.
Polvo fino de carbón y de grafito y material de grano	Cerrado.	Cerrada con recogida de polvo. Neumática.	Moltruración o trituración. Mezcla	
Granos y trozos gruesos de carbón y grafito	Almacenes cubiertos o abiertos.	Cargador mecánico	Moltruración o trituración. Mezcla	
Productos: Formas Polvos.	Almacenes cubiertos o abiertos. Bidones y sacos.		Impregnación	
Residuos de proceso para recuperación	Cubierto o cerrado, según la formación de polvo.	Depende de las condiciones.		Sistema de desagüe apropiado
Residuos para desecho.	Almacenes cubiertos, cerrados, o herméticos (bidones) según el material.	Depende de las condiciones.		Sistema de desagüe apropiado

12.4.2 Selección de procesos

No es posible concluir que un único proceso de producción pueda aplicarse a este grupo. La elección de proceso depende sobretodo de las características físicas y químicas requeridas del producto final. Las técnicas descritas más arriba, si son empleadas con sistemas de eliminación bien diseñados y operados, pueden alcanzar todas un comportamiento medioambiental parecido.

12.4.3 Recogida y eliminación de gases

Los sistemas de recogida de vapores utilizados deben explotar los sistemas cerrados de horno o reactor y pueden diseñarse para mantener una depresión en el horno que evite las fugas y emisiones fugitivas. Los sistemas que mantienen la hermeticidad del horno o la instalación de campanas son considerados como MTD. Ejemplos de ello son el uso de válvulas rotatorias robustas en los sistemas de alimentación. La recogida de vapores secundarios es cara y consume mucha energía, pero es necesaria en el caso de algunos hornos. El sistema utilizado debe ser un sistema inteligente capaz de focalizar la extracción de vapores en el lugar de origen y con la duración de cualquier emisión de vapores.

Las Mejores Técnicas Disponibles para sistemas de tratamiento de gases y vapores son las que utilizan enfriamiento y recuperación de calor si es práctico antes del filtro de tejido. Son de aplicación filtros de tejido que utilizan materiales modernos de alto rendimiento en una estructura bien construida y mantenida. Incluyen sistemas de detección de rotura de bolsa y métodos de limpieza en línea.

El tratamiento de gases para las etapas del proceso que utilizan azufre deberán incluir una etapa de eliminación de dióxido de azufre, y los que producen hidrocarburos o HAPs, como los hornos Pit, de túnel o de cámara única, deben usar sistemas de post-combustión o lavadores secos.

Los sistemas de recuperación de gases ácidos y disolventes aplicados especialmente a los productos especiales de carbono y grafito, y a las etapas asociadas de recuperación de polvo, son los descritos en el capítulo 2 del presente documento. Los sistemas de recogida de vapores deben seguir la mejor práctica detallada en las técnicas descritas en la sección 2.6. El uso o el reciclaje de polvos de filtro es considerado como parte del proceso.

Otros sistemas de eliminación se consideran aplicables para otras partes del proceso, y la tabla 12.9 muestra un resumen de los mismos.

12.4.3.1 Emisiones a la atmósfera asociadas con el uso de las MTD

Las emisiones a la atmósfera incluyen las emisiones capturadas/eliminadas de varias fuentes, más las emisiones fugitivas o no capturadas de estas fuentes. Los sistemas modernos y bien operados producen una eliminación eficaz de contaminantes, y la información en el momento presente indica que las emisiones fugitivas pueden ser las que más contribuyen al total de las emisiones.

Para todos los procesos, las emisiones a la atmósfera se basan en emisiones procedentes de:

- La manipulación y almacenamiento de materiales,
- Las etapas de combinación y mezcla,
- Las etapas de cocción, impregnación, grafitización y acabado.

Tabla 12.9: Fuentes y tratamiento de emisiones eliminadas y fugitivas de la producción de carbono y de grafito

Fuente	Opción de eliminaci, n	Componentes del gas de escape
Manipulación y almacenamiento de materiales	Prevención, Enfriador, Post-combustión, Ventilación de retorno de tanques	Polvo, hidrocarburos y HAPs. Potencialmente relevante
Trituración.	Ciclón y filtro de tejido	Polvo Manipulación de material seco
Mezcla y conformación.	Post-combustión. Filtro de coque	Polvo, hidrocarburos y HAPs. Manipulación de material seco
Cocción de ánodos	Post-combustión. Enfriador, adsorción de cal/carbono y filtro de tejido. Lavador de alúmina y filtro de tejido, si está integrado con una fundición de aluminio primario	Polvo, SO ₂ , hidrocarburos y HAPs Puede usarse PE para eliminar materiales condensables.
Cocción o recocción de otros electrodos.	Enfriador y filtro recubierto Post-combustión (y filtro de tejido).	Polvo, SO ₂ , hidrocarburos y HAPs Puede usarse PE para eliminar materiales condensables. Depende de la recogida de gases del horno.
Lavado y secado	Recogida de gases y Biofiltro.	Olores, disolventes orgánicos
Impregnación	Post-combustión. Recogida de gases y filtro (filtro de carbón activado o biofiltro para disolventes).	Hidrocarburos y HAPs, Olores, disolventes orgánicos, vapores metálicos
Grafitización	Recogida de gases y filtro de tejido (lavador de SO ₂ si es necesario).	Polvo, SO ₂ . Depende de la recogida de gases del horno
Mecanización y conformación	Ciclón y filtro de tejido.	Polvo – polvo recogido y partículas devueltas, como materia prima.

Nota: Los precipitadores electrostáticos modernos y bien diseñados pueden alcanzar el mismo rendimiento que un lavador seco.

Las emisiones fugitivas pueden ser muy importantes y predecirse a partir de la eficacia de captura de vapores y estimarse mediante su control regular (ver Capítulo 2.6).

Los valores de HAPs están sujetos a alguna incertidumbre. Existen diversos métodos normalizados para medir y reportar los HAPs, habiéndose utilizado los siguientes grupos para este informe: - Grupo VDI I (2), grupo VDI II (7), grupo VDI I+II (9), OSPAR 11 (11), EPA (16).

Los HAPs de bajo peso molecular son muy sensibles a las condiciones y procedimientos de muestreo y ensayo. Por lo tanto, existe alguna incertidumbre con respecto a los datos de EPA, debido a la posibilidad de su recogida incompleta. Sin embargo, se espera que las técnicas de eliminación diseñadas para eliminar los HAPs alcancen la misma eficacia de eliminación para cada una de las distintas convenciones de indicación, aunque los valores numéricos son distintos para cada convención.

Los compuestos de HAPs medidos y reportados para estas convenciones se muestran en la tabla siguiente:

Tabla 12.10: Convenciones de indicación para HAPs

Compuestos de HAPs	VDI-I	VDI-II	VDI-I+II	OSPAR 11	EPA
Naftaleno					X
Acenaftileno					X
Acenafteno					X
Fluoreno					X
Fenantreno				X	X
Antraceno				X	X
Fluoranteno				X	X
Pireno					X
Benzo (a) pireno	X		X	X	X
Dibenzo (a,h) antraceno	X		X	X	X
Benzo (a) antraceno		X	X	X	X
Benzo (b) fluoranteno		X	X	X	X
Benzo (j) fluoranteno		X	X		
Benzo (k) fluoranteno		X	X	X	X
Criseno		X	X	X	X
Indeno (1,2,3,-cd) pireno		X	X	X	X
Benzo(ghi)perileno				X	X
Benzo (b) nafto (2,l-d) tiofeno		X	X		

Tabla 12.11: Emisiones a la atmósfera asociadas con el uso de las MTD en el almacenamiento y la manipulación de coque y brea.

Contaminante	Rango asociado con el uso de las MTD	Técnicas que pueden usarse para alcanzar estos niveles	Comentarios
Polvo	1 - 5 mg/Nm ³ < 30 mg/Nm ³	Ciclón y/o filtro de bolsa Unidades de filtro aisladas usadas para silos de almacenamiento solamente.	Depende de las características del polvo.
Hidrocarburos (volátiles) Hidrocarburos (condensables)	< 10 mgC/Nm ³ < 50 mgC/Nm ³	Condensador, adsorbedor. Ventilación de retorno de gases durante la entrega.	

Nota. Emisiones recogidas solamente.

Las emisiones asociadas se indican como medias diarias basadas en una monitorización continua durante el periodo operativo. En casos en los que la monitorización continua no es practicable, el valor será el promedio a lo largo del periodo de muestreo. En cuanto al sistema de eliminación empleado, las características del gas y el polvo se tendrán en cuenta en el diseño del sistema, y se utilizará la temperatura correcta.

Tabla 12.12: Emisiones a la atmósfera asociadas con el uso de las MTD en las etapas de trituración y mezcla

Contaminante	Rango asociado con el uso de las MTD	Técnicas que pueden usarse para alcanzar estos niveles	Comentarios
Polvo	1 - 5 mg/Nm ³	Ciclón y filtro de tejido	Depende de las características del polvo.
HAP (VDI I)	< 10 µg/Nm ³	Post-combustión (CTO/RTO)*	
HAP (VDI I+II)	< 100 µg/Nm ³	Post-combustión (CTO/RTO)* Adsorbedor/Lavador seco	
Hidrocarburos (Total)	< 5 mgC/Nm ³ < 25 mgC/Nm ³	Post-combustión* Adsorbedor/Lavador seco	
SO ₂	< 50 - 200 mg/Nm ³	Lavador alcalino húmedo o semiseco	Si se añade azufre a la mezcla o si el combustible contiene un alto %S.

Nota. Emisiones recogidas solamente.

Las emisiones asociadas se indican como medias diarias basadas en una monitorización continua durante el periodo operativo. En casos en los que la monitorización continua no es practicable, el valor será el promedio a lo largo del periodo de muestreo. En cuanto al sistema de eliminación empleado, las características del gas y el polvo se tendrán en cuenta en el diseño del sistema, y se utilizará la temperatura correcta.

*Un sistema de post-combustión regenerativo ha sido usado en varias aplicaciones y requiere un aporte energético menor, pudiendo tener un volumen de gas inferior. Sin embargo, todavía se está desarrollando este proceso.

Es complicado medir y notificar los HAPs; el valor presentado depende del número de HAPs individuales que son determinados y notificados.

Tabla 12.13: Emisiones a la atmósfera asociadas con el uso de las MTD en la producción de ánodos precocidos, en los que no es viable compartir la eliminación con gases de célula de fundición, y en la precocción, impregnación y recocción para la producción de ánodos de carbono y de grafito

Contaminante	Rango asociado con el uso de las MTD	Técnicas que pueden usarse para alcanzar estos niveles	Comentarios
Polvo	1 - 5 mg/Nm ³	Filtro de tejido	Depende de las características del polvo.
HAP (OSPAR 11)	< 200 µg/Nm ³	*Enfriador, adsorción cal/ carbono y filtro de tejido.	
HAP (EPA)	200 - 500 µg/Nm ³	Post-combustión	
Hidrocarburos (volátiles)	< 10 - 25 mgC/Nm ³ < 10 - 50 mgC/Nm ³	Post-combustión *Enfriador, adsorción cal/ carbono y filtro de tejido	
Hidrocarburos (condensables)	< 1 - 5 mgC/Nm ³	Post-combustión o *Enfriador, adsorción cal/ carbono y filtro de tejido	

Nota. Emisiones recogidas solamente.

Las emisiones asociadas se indican como medias diarias basadas en una monitorización continua durante el periodo operativo. En casos en los que la monitorización continua no es practicable, el valor será el promedio a lo largo del periodo de muestreo. En cuanto al sistema de eliminación empleado, las características del gas y el polvo se tendrán en cuenta en el diseño del sistema, y se utilizará la temperatura correcta.

Un precipitador electrostático puede ser utilizado para aplicaciones especiales con productos especiales y/o cargas específicas bajas del horno. En estos casos, las emisiones deben ser equivalentes a las alcanzadas con las técnicas de lavado seco.

Es complicado medir y notificar los HAPs; el valor presentado depende del número de HAPs individuales que son determinados y notificados; variará la relación de HAPs individuales.

* Los precipitadores electrostáticos modernos y bien diseñados pueden alcanzar el mismo rendimiento que un lavador seco.

Tabla 12.14: Emisiones a la atmósfera asociadas con el uso de las MTD en la producción de ánodos precocidos de un proceso que comparte el sistema de eliminación con una fundición de aluminio primario

Contaminante	Rango asociado con el uso de las MTD	Técnicas que pueden usarse para alcanzar estos niveles	Comentarios
Polvo	1 – 5 mg/Nm ³	Lavador de alúmina y filtro de tejido	Depende de las características del polvo.
BaP *	< 0.5 µg/Nm ³	Lavador de alúmina y filtro de tejido	BaP es un indicador
HAP (OSPAR 11)	< 200 µg/Nm ³	Lavador de alúmina y filtro de tejido	
Hidrocarburos (Total)	< 1 - 10 mgC/Nm ³	Lavador de alúmina y filtro de tejido	
HF	< 0.2 mg/Nm ³	Lavador de alúmina y filtro de tejido	
Fluoruro total	< 0.5 mg/Nm ³		

Nota. Emisiones recogidas solamente. Los niveles indicados son para los gases combinados de la sala de células y de la planta de ánodos tras su tratamiento en un lavador de alúmina/filtro de tejido.

Las emisiones asociadas se indican como medias diarias basadas en una monitorización continua durante el periodo operativo. En casos en los que la monitorización continua no es practicable, el valor será el promedio a lo largo del periodo de muestreo. En cuanto al sistema de eliminación empleado, las características del gas y el polvo se tendrán en cuenta en el diseño del sistema, y se utilizará la temperatura correcta.

* Es complicado medir y notificar los HAPs; el valor presentado depende del número de HAPs individuales que son determinados y notificados; variará la relación de HAPs individuales.

Tabla 12.15: Emisiones a la atmósfera asociadas con el uso de las MTD en las etapas de mecanización y grafitización

Contaminante	Rango asociado con el uso de las MTD	Técnicas que pueden usarse para alcanzar estos niveles	Comentarios
Polvo	1 – 5 mg/Nm ³	Ciclón más filtro de tejido	Depende de las características del polvo.
Hidrocarburos (Total)	< 10 mgC/Nm ³	Filtro de tejido	Sólo relevante si se usa material verde

Nota. Emisiones recogidas solamente.

Las emisiones asociadas se indican como medias diarias basadas en una monitorización continua durante el periodo operativo. En casos en los que la monitorización continua no es practicable, el valor será el promedio a lo largo del periodo de muestreo. En cuanto al sistema de eliminación empleado, las características del gas y el polvo se tendrán en cuenta en el diseño del sistema, y se utilizará la temperatura correcta.

Tabla 12.16: Emisiones a la atmósfera asociadas con el uso de las MTD en las etapas de mezcla e impregnación, si se usan disolventes, y en la producción de fibras de carbono

Contaminante	Rango asociado con el uso de las MTD	Técnicas que pueden usarse para alcanzar estos niveles	Comentarios
COV o disolventes como C	< 20 mg/Nm ³	Contención, condensador, filtro de carbono o biofiltro	
Cianuro	< 2 – 5 mg/Nm ³	Post-combustión	Sólo para producción de fibras de carbono usando PAN

Nota. Emisiones recogidas solamente.

Las emisiones asociadas se indican como medias diarias basadas en una monitorización continua durante el periodo operativo. En casos en los que la monitorización continua no es practicable, el valor será el promedio a lo largo del periodo de muestreo. En cuanto al sistema de eliminación empleado, las características del gas y el polvo se tendrán en cuenta en el diseño del sistema, y se utilizará la temperatura correcta.

12.4.4 Emisiones al agua

Los procesos descritos anteriormente pueden ser operados en un ciclo cerrado, por lo que se consideran como MTD. No se esperan emisiones al agua en instalaciones nuevas. Los lodos de los circuitos cerrados y del agua de purga son residuos para desecho especial.

12.4.5 Residuos de proceso

Los residuos de los procesos de producción deben poder ser reutilizados dentro del mismo o en otros procesos.

12.4.6 Costes asociados con las técnicas

Se han recopilado datos sobre para distintas variaciones de procesos y sistemas de eliminación. Los datos de costes son muy específicos del centro de producción y dependen de diversos factores, pero los rangos indicados pueden dar lugar a algunas comparaciones. Los datos se proporcionan en un apéndice a esta nota, para la comparación de los costes de procesos y sistemas de eliminación de toda la industria de metales no-férreos.

12.5 Tecnologías emergentes

Un sistema de post-combustión regenerativo ha sido utilizado en diversas aplicaciones y requiere un aporte de energía inferior para el mismo rendimiento. El proceso depende de un paso cíclico alternante de los gases a través de una serie de zonas auxiliares, en las que se realizan los ciclos de calentamiento, enfriamiento y limpieza. El principio básico se considera bueno, pero aún se está investigando para tratar de mejorar la etapa de limpieza. Pueden existir aplicaciones en otros procesos en esta sección cuando se complete el trabajo.

13 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

13.1 Planificación del trabajo

El trabajo llevado a cabo para la realización de este documento BREF se inició en diciembre de 1997, con la preparación de la documentación de antecedentes describiendo el alcance del trabajo y los temas medioambientales principales.

La primera reunión del Grupo de Trabajo Técnico tuvo lugar durante 4 días del 20 al 23 de enero de 1998, combinando las Industrias Primarias y Secundarias para reflejar la estructura actual de la Industria. Se acordaron el alcance y los temas clave. Los 42 metales implicados fueron divididos en 10 grupos con los procesos de producción idénticos o muy similares.

El primer borrador de la cobertura del informe fue presentado en octubre de 1998 y los Miembros del Grupo de Trabajo Técnico hicieron comentarios. Se proporcionaron nuevos datos e informes.

El segundo borrador del documento completo fue presentado en julio de 1999 y los comentarios de esta ronda de consultas produjeron datos e informes adicionales.

La reunión final del Grupo de Trabajo Técnico se celebró del 24 al 26 de noviembre de 1999, con la obtención de un alto nivel de consenso. Algunos temas como los niveles de emisiones asociados con el uso de las MTD para SO₂, dioxinas y VOC se debatieron intensamente. Las informaciones adicionales obtenidas durante la consulta y tras la reunión del Grupo de Trabajo Técnico, han sido incorporadas en este BREF final.

Este BREF ha recibido un alto nivel de apoyo por parte del Grupo de Trabajo Técnico y de los participantes a la 7ª reunión del Foro de Intercambio de Información. Los comentarios críticos iban dirigidos principalmente a las carencias informativas y a aspectos de la presentación (peticiones para incluir mayores niveles de emisión asociados con las mejores técnicas disponibles, en el Resumen Ejecutivo).

Las conclusiones principales sobre las MTD para las distintas etapas productivas y para el proceso metalúrgico se presentan en las secciones de mejores técnicas disponibles de los capítulos 2 a 12.

13.2 Fuentes de información

Los 42 metales (además de las ferroaleaciones, carbono y grafito) fueron clasificados en 10 grupos, contándose con la presencia de importantes expertos de la industria en 7 de estos grupos. Los representantes de los Estados miembros participaron en reuniones de estos grupos de expertos, lo que proporcionó una fuente de datos e informes útiles. Los expertos que han participado están acreditados entre los más entendidos y experimentados del mundo. Los grupos de expertos representantes de los sectores de Cu; Al; Zn/Pb; metales preciosos; Ni/Co y ferroaleaciones, presentaron informes de los subsectores de alta calidad.

Informes de alta calidad y gran calado dentro de los Estados Miembros fueron presentados por Alemania (Cu y Pb/Zn), Finlandia (Cu, Ni, ferroaleaciones y Zn primario), NL (Al primario y Zn primario), Austria (Cu y Al secundario), y España (todos los sectores).

Los informes existentes producidos para la Comisión Europea; Reino Unido; UNEP; Comisión Económica para Europa; PARCOM; OSPARCOM; USEPA y Noruega fueron usados conjuntamente con una serie de materiales de referencia, que se detallan en el apartado de referencias.

Los datos para la descripción de procesos, las emisiones alcanzables, la efectividad de técnicas y los factores relacionados con la supervisión, dirección y política, fueron obtenidos de 60 visitas a centros de producción y 21 Reuniones de Grupo de Expertos.

La combinación de estas fuentes de información permitió analizar a fondo los datos y la información. La calidad de todos los informes fue muy alta y los datos presentados se consideraron fiables y precisos.

Como se ha indicado anteriormente, se presentaron más datos e información durante la fase de consulta del primer y segundo borrador. Se suministró también información adicional después de la segunda Reunión del Grupo de Trabajo Técnico para apoyar un método revisado de reportar los niveles de emisiones, asociado con el uso de las MTD.

13.3 Recomendaciones para futuros trabajos

Tal como se ha indicado, la calidad de los informes presentados por las distintas fuentes era alta aunque se encontraron algunas carencias en la información. Se identificaron las áreas que requerían más trabajo para ayudar a definir los niveles de emisiones asociados con las MTD o para facilitar la próxima revisión de este documento. Se han identificado las siguientes áreas:

- Debe establecerse el mejor sistema de eliminación y el nivel asociado de emisión a la atmósfera para los gases que contienen neblinas de mercurio. Se está trabajando en este tema y la información podría estar disponible en otoño del 2.000. Se necesita un informe pronto para poder incluir estos datos en la próxima revisión de este documento.
- El uso de sistemas de post-combustión para eliminar el carbono total (COVs) se establece en este sector. Los desarrollos recientes incluyen un sistema de post-combustión regenerativo aplicado a un gas limpio. Usa el contenido en energía de los gases de escape finales, reduciendo así el uso de combustible adicional necesario para calentar el gas a la temperatura de reacción. Se han obtenido muy buenos resultados para una instalación de cobre secundario, pero se han facilitado resultados variables en otros subsectores. Se prevé que habrá datos disponibles de otros sectores relacionados con las versiones iniciales de esta técnica, así como datos de sistemas de post-combustión más desarrollados, en primavera de 2001. Estos datos deberán ser presentados e incluidos en la próxima versión del presente documento.
- Es necesario conocer el rango de rendimiento de otros sistemas de post-combustión para la siguiente revisión de este documento, a fin de confirmar las emisiones asociadas de sistemas de post-combustión o de combustión optimizada. Los datos existentes son muy limitados y se han utilizado datos de otros sectores para ofrecer unos antecedentes más amplios en el presente documento.
- Las emisiones fugitivas han sido identificadas como las emisiones a la atmósfera potencialmente más relevantes de este sector. Se necesita más trabajo para medir y reportar acerca de las emisiones fugitivas de instalaciones y de las reducciones alcanzadas al usar los métodos de recogida de vapores reportados en el presente documento. Estos datos deberán proporcionarse para la siguiente revisión de este documento.
- Se requiere más información para la siguiente revisión de este documento, a fin de confirmar el rendimiento operativo de los lavadores alcalinos húmedos o semi-secos para la eliminación de SO₂. Los datos existentes son muy limitados y los datos de otros sectores han sido utilizados para ofrecer unos antecedentes más amplios en el presente documento.
- Se han presentado técnicas emergentes para la mayoría de grupos de metales, y la próxima

revisión de este documento deberá investigar su progreso. En particular, el uso de ánodos inertes para la producción primaria de Al parece ser lento en su desarrollo, aunque podría ofrecer varias ventajas medioambientales de importancia si el trabajo tiene éxito.

- Deberán presentarse datos sobre emisiones a la atmósfera, el agua y de residuos, así como sobre el uso de energía, para la próxima revisión del presente documento. Los datos deberán empezar a recogerse lo antes posible e incluir volúmenes específicos (ej. volumen por tonelada de productos) de gases o aguas residuales, para poder calcular las emisiones específicas para los procesos de las MTD y las etapas de proceso. El uso de energía deberá también ser presentado sobre esta base. Los datos sobre emisiones específicas permitirán comparar las diversas instalaciones a realizar en los Estados Miembros.
- Los aspectos de efectos sobre otros medios han sido identificados en muchos casos, pero la información presentada para este documento puede no ser exhaustiva. Los comentarios de efectos sobre otros medios de los distintos procesos deberán presentarse si posible para la próxima revisión del presente documento.
- La medición de los HAPs se ha basado en diversos parámetros, como BaP, HAP total, VDI y el OSPAR 11 a la atmósfera y Borneff 6 al agua. En algunos casos, la base de los valores notificados no ha estado disponible. Los datos para la próxima revisión de este documento deberán incluir información acerca de los componentes medidos. El protocolo para medir y reportar los HAPs está siendo estudiado en la actualidad por un grupo OSPARCOM liderado por Noruega.
- El equipo de control de proceso de algunos hornos y procesos, especialmente algunos altos hornos, puede ser mejorado. Se recomienda realizar esta tarea y notificarla para la próxima revisión de este documento.
- Los datos e información acerca de pequeñas o medianas empresas no estaba totalmente disponible durante el intercambio de información. Esta información deberá presentarse para la próxima revisión de este documento, para que sea tomada en cuenta la situación particular de cada una de estas compañías.

Se recomienda revisar el presente documento dentro de 4 años, especialmente a fin de evaluar los puntos anteriores.

REFERENCIAS

[tm 1, Davy Consultants (UK) 1993]

HMIP (UK)

Davy Consultants (UK) 1993

Pollution Control for Magnesium Production Processes

[tm 2, McLellan and Partners Ltd, Surrey 1993]

HMIP - UK

McLellan and Partners Ltd, Surrey 1993

Pollution Control in the Secondary Aluminium Industry

[tm 3, McLelland and Partners Ltd., Surrey 1993]

HMIP - UK

McLelland and Partners Ltd., Surrey 1993

Pollution Control in the Titanium Industry

[tm 4, Hatch Associates Ltd 1993]

HMIP - UK

Hatch Associates Ltd 1993

Pollution Control for Secondary Lead Production

[tm 5, B R Lerwill, St. barbara Consultancy Services 1993]

HMIP - UK

B R Lerwill, St. barbara Consultancy Services 1993

Pollution Control in the Precious Metals Industry

[tm 6, McLellan and Partners Ltd, Surrey 1993]

HMIP - UK

McLellan and Partners Ltd, Surrey 1993

Pollution Control in the Primary Aluminium Industry

[tm 8, St. Barbara Consultancy Services 1993]

HMIP

St. Barbara Consultancy Services 1993

Pollution Control for the Refractory Metals Industries

[tm 9, Hatch Associates Ltd 1993]

HMIP - UK

Hatch Associates Ltd 1993

Pollution Control for the Tin, Bismuth and Silicon Industries

[tm 10, Hatch Associates Ltd. 1993]

HMIP - UK

Hatch Associates Ltd. 1993

Pollution Control for Cadmium and Mercury Production

[tm 11, Saint Barbara Consultancy Services 1993]

HMIP - UK

Saint Barbara Consultancy Services 1993

Pollution Control in the Cobalt and Nickel Industry

[tm 12, Hatch Associates Ltd 1993]

HMIP - UK

Hatch Associates Ltd 1993

Pollution Control for Primary Zinc Production

[tm 13, HMIP - UK 1994]

HMIP - UK

HMIP - UK 1994

Process for the Production of Zinc and Zinc Alloys

[tm 14, HMIP - UK 1994]

HMIP - UK

HMIP - UK 1994

Processes for the Production of Lead and Lead Alloys

[tm 15, HMIP - UK 1994]

HMIP - UK

HMIP - UK 1994

Processes for the Production of Refractory Metals

[tm 16, HMIP - UK 1994]

HMIP - UK

HMIP - UK 1994

Processes for the Production, Melting and Recovery of Cadmium, Mercury and their Alloys

[tm 17, HMIP - UK 1994]

HMIP - UK

HMIP - UK 1994

Processes for the Production of Aluminium

[tm 18, HMIP - UK 1994]

HMIP - UK

HMIP - UK 1994

Processes for the Production of Copper and Copper Alloys

[tm 19, HMIP - UK 1994]

HMIP - UK

HMIP - UK 1994

Processes for the Production of Precious Metals and Platinum Group Metals

[tm 20, HMIP - UK 1994]

HMIP - UK

HMIP - UK 1994

The Extraction of Nickel by the Carbonyl Process and the Production of Cobalt and Nickel Alloys

[tm 21, HMIP - UK 1994]

HMIP - UK

HMIP - UK 1994

Tin and Bismuth Processes

[tm 22, DGXI 1991]

European Commission, DG XI

Technical BAT Note Heavy Metal Emissions from Non-Ferrous Industrial Plants

[tm 23, OSPARCOM 1996]

OSPAR

OSPAR 1996

Draft PARCOM Recommendation concerning BAT and Best Environmental Practice for the Primary Non-Ferrous metal Industry (Zinc, Copper, Lead and Nickel)

- [tm 24, DFIU 1996]
DFIU-University Karlsruhe (D)
DFIU-University Karlsruhe (D) 1996
Emission control at stationary sources in Germany; part I - sulphur and nitrogen oxides
- [tm 25, DFIU 1996]
DFIU-University Karlsruhe (D)
DFIU-University Karlsruhe (D) 1996
Emission control at stationary sources in Germany; part II - heavy metals
- [tm 26, OSPARCOM 1996]
Oslo and Paris Commissions
Oslo and Paris Commissions 1996
Description of BAT for the Primary Production of Non-Ferrous Metals (Zinc, Copper, Lead and Nickel)
- [tm 27, McLellan and Partners Ltd., Surrey 1993]
HMIP - UK
McLellan and Partners Ltd., Surrey 1993
Pollution Control in the Copper Industry
- [tm 28, WRC 1993]
European Commission DG XI
M Barry, T F Zabel and C Young 1993
Study on the Technical and Economic Aspects of Measures to reduce (on the Basis of Best Available Technology) the Pollution of Water and Other Environmental Areas from the Non-Ferrous Metal Industry (Contract B6612-90-006931)
- [tm 29, OSPARCOM 1997]
Oslo and Paris Commissions
Oslo and Paris Commissions 1997
Description of Existing Techniques and Best Available Techniques in the Aluminium Electrolysis Industry
- [tm 30, EPA (IRL) 1996]
Environmental Protection Agency (IRL)
Environmental Protection Agency (IRL) 1996
Integrated Pollution Control Licensing - Batneec Guidance Note for the Extraction of Alumina
- [tm 31, Hydro Aluminium a.s., Elkem Aluminium ANS (N) 1994]
Hydro Aluminium a.s., Elkem Aluminium ANS (N)
Hydro Aluminium a.s., Elkem Aluminium ANS (N) 1994
The Norwegian Aluminium Industry and the Local Environment
- [tm 32, NL AI 1998]
Dutch Ministry of Environment, Dept. Air /Energy
Witteveen+Bos, Deventer (NL) 1998
Dutch Notes on BAT for the Production of Primary Aluminium
- [tm 33, Mantle 1988]
E C Mantle, Metallurgical & Environm. Consultant 1988
Potential for Air Pollution Emissions form the Aluminium Industry and the Best Available Technology for Abatement (final report)
- [tm 34, US EPA 1995]
US EPA
US EPA 1995
EPA Office of Compliance Sector Notebook Project Profile of the Nonferrous Metals Industry

[tm 35, UNECE 1995]

Economic Commission for Europe

Heavy Metals Emissions - Long-range Transboundary Air Pollution

[tm 36, Panorama 1997]

European Commission - DG III

Panorama of EU Industry 1997 - An extensive review of the situation and outlook of the manufacturing and service industries in the EU

[tm 37, Mounsey 1995]

COPPER 95 International Conference

Mounsey, E.N. 1995

Copper Bearing Materials

[tm 38, Ausmelt 1995]

Ausmelt Ltd., Australia

EAF Dust Processing with Ausmelt Technology

[tm 39, Lightfoot 1994]

Ausmelt Ltd., Australia

Lightfoot, Brian 1994

Waste Treatment by Ausmelt Technology

[tm 40, Ausmelt 1996]

Ausmelt Ltd, Australia

Treatment of Incinerator Ash in an Ausmelt Furnace System

[tm 41, Ausmelt 1996]

Ausmelt Ltd., Australia

Treatment of Lead and Zinc Residues using the Ausmelt Process

[tm 42, Ausmelt 1996]

Ausmelt Ltd., Australia

Application of Ausmelt Technology to the Recycling of Spent Pot Liner for the Aluminum Industry

[tm 43, Ausmelt 1996]

Ausmelt Ltd., Australia

Short, W.E.; Sutton, D.J.; Swayn, G.P. 1996

Commercial application of Ausmelt's top submerged lance technology in the lead industry

[tm 44, Ausmelt 1997]

Ausmelt Ltd., Australia

Sofra, J.; Mounsey, E.N.; Piret, N.L. 1997

Technology in Secondary Copper Smelting and Converting

[tm 45, Floyd 1996]

Ausmelt Ltd., Australia

Floyd, J.M. 1996

The Third Decade of Top Submerged Lance Technology

[tm 46, Svens 1985]

Metal News, Vol 7

Svens, K. 1985

Outokumpu Mercury Recovery

- [tm 47, Mahmoud 1996]
International Precious Metals Institute
Dr. Mahmoud I. El Guindy 1996
Precious Metals 1996 - Proceedings of the Twentieth International Precious Metals Conference, Newport Beach, California
- [tm 48, Järvinen, O.]
Wenmec Systems Oy
Järvinen, O.
Wenmec/Outokumpu Technology Update of Current Developments for Anode Slime
- [tm 49, Järvinen, O.]
Wenmec Systems Oy
Järvinen, O.
Current Developments for Anode Slime Precious Metals Treatment
- [tm 50, Hyvärinen 1989]
Journal of Metals
Hyvärinen, O.; Lindroos, L.; Yllö, E. 1989
Recovering Selenium from Copper Refinery Slimes
- [tm 51, Kuusisto 1986]
Outokumpu Oy
Kuusisto, R. 1986
Process Equipment for Electrolyte Purification and Anode Slime Treatment
- [tm 52, Hyvärinen 1984]
113th AIME Annual Meeting
Hyvärinen, O. 1984
Selenium and Precious Metals Recovery from Copper Anode Slimes
- [tm 53, Newman, C.J.; Probert, T.I.; Weddick, A.J. 1998]
Kennecott Utah Copper Corporation, Magna, Utah
Newman, C.J.; Probert, T.I.; Weddick, A.J. 1998
Kennecott Utah Copper Smelter Modernization
- [tm 54, Asteljoki 1985]
Annual meeting of AIME, New York, Feb. 85
Asteljoki, J.; Kytö, M. 1985
Alternatives for Direct Blister Copper Production
- [tm 55, Biswas]
Biswas, A.K.; Davenport, W.G.
Extractive Metallurgy of Copper
- [tm 56, Kojo]
Kojo, I.V.; Riekkola-Vanhanen, M.
Copper Production by Leaching - Solvent Extraction - Electrowinning
- [tm 57, Knuutila 1997]
Outokumpu Harjavalta Metals Oy, Finland
Knuutila, K. 1997
Nickel electrolysis process
- [tm 58, Knuutila]
Outokumpu Harjavalta Metals Oy, Finland
Knuutila, K.; Hultholm, S.-E., Saxén, B.
New Nickel Process Increasing Production

[tm 59, Kojo]

Outokumpu Engineering Contractors Oy, Finland

Kojo, I.V.; Mäkinen, T.; Hanniala, P.

Direct Outokumpu Nickel Flash Smelting Process (DON)

[tm 60, Hanniala 1994]

Outokumpu Engineering Contractors Oy, Finland

Hanniala, P. 1994

Outokumpu Flash Technology for the Existing Copper Smelters

[tm 61, Kytö 1996]

Outokumpu Engineering Contractors Oy, Finland

Kytö, M.; Kojo, I.V.; Hanniala, P. 1996

Outokumpu Flash Technology Meeting the Environmental and Business Challenges of the Next Century

[tm 62, Hanniala 1996]

Outokumpu Engineering Contractors Oy, Finland

Hanniala, P. 1996

Advances in Copper Smelting Technology: Aconomic and Quality Considerations

[tm 63, Helle]

Outokumpu Engineering Contractors Oy, Finland

Helle, L.; Kojo, I.

Copper production by flash-converting technology: process and equipment

[tm 64, Kennecott 1995]

Mining Environmental Management

Kennecott's smelter and refinery modernisation

[tm 65, Hanniala 1996]

Outokumpu Engineering Contractors Oy, Finland

Hanniala, P. 1996

The Environmental and Economic Benefits of the Outokumpu Flash Smelting Technology for Different Kinds of Concentrates

[tm 66, Outokompu 1997]

Outokompu Harjavalta Metals Oy

Sulphur Dioxide Emissions

[tm 67, George 1995]

Copper 95 - International Conference

George, D.B.; Gottling, R.J.; Newman, C.J. 1995

Modernization of Kennecott Utah copper smelter

[tm 68, Hanniala 1989]

Outokumpu Engineering Contractors Oy, Finland

Hanniala, T.P.T.; Sulanto, J.S. 1989

The Development Trends of the Outokumpu Flash Smelting Process for the Year 2000

[tm 69, Hanniala 1995]

Outokumpu Engineering Contractors Oy, Finland

Hanniala, P.; Kojo, I.V. 1995

Utilization of Outokumpu Flash Technology to meet Environmental Requirements

[tm 70, Mercury Expert Group 1998]

Minas de Almadén y Arrayanes, S.A.

Metalurgia del Mercurio - Métodos de Producción de Mercurio

[tm 71, various 1974]
Conference Barcelona 6 - 10.5.74
various 1974

Congreso Internacional del Mercurio (Tomo I, II),

[tm 72, Ajima 1994]
Metallurgical Review of MMIJ, Vol.11, No.1
Ajima, S.; Hayashi, M.; Shimizu, T. 1994

Copper Smelting and Refining at Naoshima

[tm 73, Shibasaki 1993]
Mitsubishi Materials Corp., Japan
Shibasaki, T.; Hayashi, M.; Nishiyama, Y. 1993

Recent Operation at Naoshima with a larger Mitsubishi Furnace Line

[tm 74, Mitsubishi 1993]
Mitsubishi Materials Corporation, Japan

The Mitsubishi Process - Technical and Environmental Advantages

[tm 75, Theodore 1992]
ETS International, Inc (USA)
Theodore, L.; Buonicore, A. 1992

Air Pollution Control Equipment

[tm 76, Startin 1998]
Cerafil (Ceramic Filter Elements), UK
Startin, A. 1998

Solve your gas filtration problems

[tm 77, Al Expert Group 1998]
European Aluminium Association EAA
Nordheim, E. 1998

Minutes from IPPC BREF Notes - Aluminium Expert Group Meeting - Brussels 27 April 1998

[tm 78, Soud 1993]
IEA Coal Research
Soud 1993

Particulate control handbook for coal-fired plants

[tm 79, Soud,]
IEA Coal Research (UK)
Soud, H.N.

Developments in particulate control for coal combustion

[tm 80, Warner, 1998]
CIM/CMMI/MIGA Montréal 98
Warner, N.A. 1998

Copper and Nickel Smelting With Virtually Zero Gas Emission - A Vision for the Future

[tm 81, Warner 1998]
TMS, Annual Meeting
Warner, N.A. 1998

Gas Recirculation and Endothermic Dissociation of Sulphur Trioxide for Smelting high Energy Sulphides with Technically Pure Oxygen

[tm 82, Warner, 1998]

AusIMM 98 - The Mining Cycle

Warner, N.A. 1998

Refined Zinc Metal Production at the Minesite

[tm 83, Ministerium in NRW (D) 1997]

Ministerium Umwelt, Raumordnung u. Landwirtschaft

Ministerium in NRW (D) 1997

NE-Metallindustrie - Betreiberleitfaden für Anlagen zum Gießen in verlorenen Formen - Sandgußverfahren

[tm 84, Ministerium NRW (D) 1997]

Ministerium Umwelt, Raumordnung u. Landwirtschaft

Ministerium NRW (D) 1997

NE-Metallindustrie - Betreiberleitfaden für Anlagen zum Gießen in Dauerformen - Druckgußverfahren

[tm 85, NRW (D) 1997]

Ministerium Umwelt, Raumordnung u. Landwirtschaft

NRW (D) 1997

NE-Metallindustrie - Betreiberleitfaden für Anlagen zum Schmelzen von Schwermetallen

[tm 86, Ministerium NRW (D) 1997]

Ministerium Umwelt, Raumordnung u. Landwirtschaft

Ministerium NRW (D) 1997

NE-Metallindustrie - Betreiberleitfaden für Anlagen zum Schmelzen von Leitmetallen

[tm 87, Brueggemann 1998]

ASARCO Inc. (USA)

Brueggemann, M.; Caba, E. 1998

Operation of the Contop Process at the Asarco El Paso Smelter

[tm 88, Torres 1998]

Sulfide Smelting

Torres, W.E. 1998

Current Teniente Converter Practice at the SPL ILO Smelter

[tm 89, Arthur 1998]

ISASMELT

Arthur, P. 1998

MIM Process Technologies

[tm 90, Al Expert Group 1998]

EEA

Nordheim, E. 1998

Aluminium Expert Group Site Visits

[tm 91, OSPARCOM 1998]

Ospar Point Workshop

UBA (D) 1998

Revision of the Draft Decision on Limits for Emissions to the Atmosphere and Discharges into Water of Contaminants from the Primary Non-Ferrous Metal Industry

[tm 92, Copper Expert Group 1998]

Eurometaux (B)

Traulsen, H. 1998

Plant Information - Copper Industry (Draft)

- [tm 93, OSPARCOM 1992]
Paris Commission
Paris Commission 1992
BAT for the Preparation of Anodes in the Primary Aluminium Industry
- [tm 94, Ni Expert Group 1998]
Eurometaux
Laine, L. 1998
The Support of the Nickel and Cobalt Section of the BREF Note
- [tm 95, García-Agocheaga 1998]
ASER (E)
García-Agocheaga, B. 1998
Zinc Recovery Processes
- [tm 96, Laine, L. 1998]
Outokumpu (SF)
Laine, L. 1998
NI Production
- [tm 97, Ma, T.; Sarvinis, J. et al. 1998]
Hatch Associates ltd. (CAN)
Ma, T.; Sarvinis, J. et al. 1998
Recent Developments in D.C. Furnace Design
- [tm 98, Jones, R.T.; Curr, T.R. 1998]
Mintek (South Africa)
Jones, R.T.; Curr, T.R. 1998
Plasma Developments in Africa
- [tm 99, Bontoux, L.; Leone, F. 1997]
IPTS, European Commission
Bontoux, L.; Leone, F. 1997
The Legal Definition of Waste and it's Impact on Waste Management in Europe
- [tm 100, NL Al 1998]
V.R.O.M. (NL)
Lijftogt, J.A.; van Kuijk, A.H.J. et al 1998
Dutch Notes on BAT for the Production of Primary Aluminium
- [tm 101, NL Zn 1998]
V.R.O.M. (NL)
Lijftogt, J.A.; van Kuijk, A.H.J. et al 1998
Dutch Notes on BAT for the Production of Primary Zinc
- [tm 102, DFIU Lead 1998]
University Karlsruhe DFIU (D)
Hähre, S. 1998
Report on BAT in German Zinc and Lead Production (Draft)
- [tm 103, Rodermund 1997]
Metaleurop Weser Zink (D)
Rodermund, R. 1997
New Gas Cleaning Technology in the Solution Purification of a Zinc Smelter
- [tm 104, Various 1990]
Technology of Metalforming

[tm 105, PM Expert Group 1998]

Degussa (D)

Hasenpusch, W. 1998

Precious Metals

[tm 106, Farrell, 1998]

European IPPC Bureau

Farrell, F. 1998

Personal Discussions

[tm 107, Ullmann's 1996]

Ullmann's Encyclopedia

Ullmann's Encyclopedia of industrial chemistry

[tm 108, Winter 1992]

Umweltbundesamt (A)

Bericht über die Umweltsituation an ausgewählten langjährigen Industriestandorten

[tm 109, UNEP 1993]

UNEP

Raffinot, P.; Bozec, C. 1993

Environmental Management of Nickel Production

[tm 110, UNEP 1987]

United Nations Environment Programme (UNEP)

United Nations Environment Programme (UNEP) 1987

Environmental Aspects of Nickel Production

[tm 111, Salmon 1998]

Kennecott Utah Copper Corporation

Salmon, L. 1998

Emission Information

[tm 112, Various 1998]

European IPPC Bureau

Technical information from TWG -meeting presentations

[tm 113, Anthony 1997]

Minerals Industry International

Anthony, T.; Flett, D.S. 1997

Nichel Processing Technology: A Review

[tm 114, Shunan Denko, Japan 1998]

Shunan Denko, Japan

Shunan Denko, Japan 1998

High-Carbon Ferrochrome Smelting Process Cuts Electric Power Consumption

[tm 115, Outokumpu Oy (SF) 1998]

Outokumpu Oy (SF)

Outokumpu Oy (SF) 1998

Outokumpu oy Ferrochrome Process Results in Energy Savings

[tm 116, ALFED 1998]

ALFED (Aluminium Federation ltd) UK

ALFED (Aluminium Federation ltd) UK 1998

Secondary Aluminium Refining and Remelting

[tm 117, Copper Expert Group 1998]

Eurometaux

Eurometaux 1998

Fabrication of Semi-Finished Products from Copper and Copper Alloys

[tm 118, ETSU (UK) 1996]

ETSU (UK)

ETSU (UK) 1996

Waste heat recovery from high temperature gas streams

[tm 119, VDI 3467 1998]

VDI (D)

VDI (3467) 1998

Production of Carbon and Electrographite Materials

[tm 120, Lead and Zinc Expert Group 1999]

Eurometaux

Krüger, J. 1999

Proposal for a BREF-note for Pb, Zn, Cd, Sb (Part 1)

[tm 121, Hoogovens 1998]

Hoogovens (NL)

Laheye, R.; Burggraaf, D. 1998

Greenmelt: An Environmentally Sound Remelting Concept

[tm 122, McLellan 1998]

ETSU

McLellan 1998

Electromagnetic Pumping Improves the Efficiency of Melting Aluminium

[tm 123, McLellan 1998]

ETSU

McLellan 1998

Electromagnetic Pumping of Aluminium; Audit of Fluxless Melting Technology at Calder Aluminium Ltd., Wellington

[tm 124, DFIU Cu 1999]

University Karlsruhe (DFIU)

Rentz, O.; Krippner, M.; Hähre, S. 1999

Report on BAT in German Copper Production (Final Draft)

[tm 125, ETSU 1994]

Dept. of the Environment

ETSU 1994

Oxy-Fuel Melting of Secondary Aluminium

[tm 126, Robson 1998]

UK Environment Agency

Robson, T.G.; Coleman, J. 1998

A Review of the Industrial Uses of Continuous Monitoring Systems: Metals Industry Processes

[tm 127, ETSU 1994]

ETSU

ETSU 1994

Energy Efficiency in the Provision and Use of Industrial Gases

[tm 128, Euro Alliages (B) 1998]

Euro Alliages (B)

Euro Alliages (B) 1998

Ferromolybdenum Notes

[tm 129, Madelin 1991]

EMC '91: Non-Ferrous Metallurgy

Madelin, B; Ferquel, S.; Martin, J.L. 1991

Lead blast-furnace evolution: a new approach

[tm 130, Chadwick 1994]

Mining Magazine

Chadwick, J. 1994

Zaldivar Copper Mine

[tm 131, Davies 1998]

UK Environment Agency

Davies, N. 1998

Emissions from Carbon Fibre Production

[tm 132, Kola 1997]

XX International Mineral Processing Congress

Kola, R. et al 1997

Depuration and upgrading of waelz oxides in a new hydrometallurgical plant

[tm 133, Eurometaux Copper Industry 1998]

Eurometaux Copper Industry

Eurometaux Copper Industry 1998

Draft Report from IPPC BAT Copper Experts Group Meeting, Hamburg July 1998

[tm 134, Nordheim 1998]

European Aluminium Association

European Aluminium Association 1998

Aluminium BREF Note - Primary Aluminium Section on Spent Potlinings

[tm 135, Ahmadzai, H. 1994]

Swedish EPA

Ahmadzai, H. 1994

Survey and Trends Pertaining to Control Methodologies in the Primary Smelting Industry

[tm 136, Torfs 1996]

Iron Control in Hydrometallurgy

Torfs, K.J. 1996

The Union Minière Goethite Process: Plant Practice and Future Prospects

[tm 137, Copper Expert Group 1998]

Metallurgical Consulting Traulsen GmbH

Eurometaux, Copper Industry 1998

Technologies Applied Outside the EU and New Technologies (draft 2nd version)

[tm 138, Gershel 1998]

EMCI

Gershel, T. 1998

Copper and its Alloys

- [tm 139, Finland Zn 1999]
Finnish EPA
Fugleberg, S. 1999
Finnish Expert Report on BAT in Zinc Production
- [tm 140, Finland Cu 1999]
Finnish EPA
Riekkola-Vanhanen, M. 1999
Finnish Expert Report on BAT in Copper Production and By-Production of Precious Metals
- [tm 141, Niemelä, P. 1999]
Finnish EPA
Niemelä, P. 1999
Finnish Expert Report on BAT in Ferrochromium Production
- [tm 142, Finland Ni 1999]
Finnish EPA
Riekkola-Vanhanen, M. 1999
Finnish Expert Report on BAT in Nickel Production
- [tm 143, Ferro-Alloy-Expert-Group 1998]
Euroalliances (B)
Ferro-Alloy-Expert-Group 1998
BAT for Ferro-Alloy-Production
- [tm 144, Elkem Asa 1998]
Elkem Asa
Elkem Asa 1998
Company Profile Including Development in Stack Emission Filtration Technology
- [tm 145, Boin, U.; Linsmeyer, T.; Neubacher, F.; Winter, B. 1998]
UBA (A)
Boin, U.; Linsmeyer, T.; Neubacher, F.; Winter, B. 1998
Stand der Technik in der Sekundäraluminiumerzeugung im Hinblick auf die IPPC-Richtlinie
- [tm 146, Byrdziak 1998]
Environment & Innovation in Mining & Mineral Tech.
Byrdziak, H.; Dobrzanski, J.; Garbaczewski, J. 1998
Environmental Measures by the Polish Copper Industry
- [tm 147, Binder, F.; Ettmayer, P.; Schaschel, E. 1986]
Carl Hanser Verlag München Wien
Binder, F.; Ettmayer, P.; Schaschel, E. 1986
Chemische Technologie
- [tm 148, Dairymples, I. 1999]
EA Technology Ltd. Chester (UK)
Dairymples, I. 1999
Setting New Standards of Performance and Economy for Effluent Treatment and Heavy and Precious Metal Recovery
- [tm 149, Kemmer, F. N. 1988]
Nalco Chemical Company
Kemmer, F. N. 1988
The Nalco Water Handbook (second edition)

[tm 150, FL Smidth (DK) 1992]

FL Smidth (DK)

FL Smidth (DK) 1992

GSC Processing of Carbonate Rocks

[tm 151, Kolbeinsen, L. et al. 1995]

INFACON (N)

Kolbeinsen, L. et al. 1995

Energy Recovery in the Norwegian Ferro Alloy Industry

[tm 152, Schei, A.; Tuset, J.; Tveit, H. 1998]

Tapir Forlag, Trondheim (N)

Schei, A.; Tuset, J.; Tveit, H. 1998

Production of High Silicon Alloys

[tm 153, Wintersto, D.]

Elkem ASA (N)

Wintersto, D.

Company Profile Including Development in Stack Emission Filtration Technology

[tm 154, Nestaas, I.; Lindstad, T.; Kolbeinsen, L.]

DNV Industri Norge AS (N)

Nestaas, I.; Lindstad, T.; Kolbeinsen, L.

Results of a Comprehensive Survey of Emissions of Air Pollutants from Ferrosilicon and High Purity Silicon Metal Furnaces

[tm 155, Tveit, H.]

INFACON 8

Tveit, H.

Environmental Aspects of the Ferro Alloy Industry

[tm 156, Lindstad, T.]

INFACON 8

Lindstad, T.

CO₂-Emissions and the Ferroalloys Industry

[tm 157, Lindstad, T.; Kolbeinsen, L. 1994]

SINTEF, Trondheim (N)

Lindstad, T.; Kolbeinsen, L. 1994

10th International Ferro-Alloys Conference

[tm 158, Monsen, B.; Lindstad, T.; Tuset, J.K.]

SINEF, Trondheim (N)

Monsen, B.; Lindstad, T.; Tuset, J.K.

CO₂ Emissions from the Production of Ferrosilicon and Silicon metal in Norway

[tm 159, VDI 3478 1996]

VDI (D)

VDI 3478 (D) 1996

Biologische Abgasreinigung - Biowäscher und Rieselbettreaktoren Biological Waste Gas Purification - Bioscrubbers and Trickle Bed Reactors

[tm 160, Winter, B., Stubenvoll, J.; Wiesenberger, H. 1999]

UBA (A)

Winter, B., Stubenvoll, J.; Wiesenberger, H. 1999

Stand der Technik in der Sekundärkupfererzeugung im Hinblick auf die IPPC-Richtlinie

[tm 161, Petersen 1999]
Umweltbehörde, Hamburg (D)
Petersen, K. 1999

Determination of specific emission values (BAT)

[tm 162, Coulton, G. 1999]
London & Scandinavian Metallurgical Co. Ltd.
Coulton, G. 1999

IPPC BREF Notes- Refractory Metals (Chromium) and Ferro Alloys (Ferro Titanium)

[tm 163, Steudtner 1998]
TÜV Ecoplan, Umwelt GmbH, Mönchengladbach (D)
Steudtner 1998

Bericht über die Durchführung von Emissionsmessungen im Rahmen des Projektes RWO an den Dachreitern der Konverterhalle sowie des Nebenhaubenfilters (Esse 48) in der Rohhütte Werk Ost bei der Firma Norddeutsche Affinerie Hamburg

[tm 164, Bobeth 1999]
Sächsisches Landesamt für Umwelt und Geologie
Bobeth, A. 1999

Precious Metals

[tm 165, Waquier, G.; Bendixen, O.R. 1999]
Haldor Topsoe A/S (DK)
Waquier, G.; Bendixen, O.R. 1999

Topsoe WSA Technology for Desulphurization of Off-gas from Pb and Zn Smelters

[tm 166, Waquier, G.; Bendixen, O.R. 1996]
Haldor Topsoe A/S (DK)
Waquier, G.; Bendixen, O.R. 1996

Topsoe WSA Technology for Desulphurization of SO₂ Gas from PB Sintering Machine at Metaleurop, Noyelles-Godault, France

[tm 167, Bendixen, O. R. 1997]
TOPSOE Technologies (DK)
Bendixen, O. R. 1997

H₂SO₄ from Low Strength Gases

[tm 168, Neuhaus, W. 1999]
Global Symposium on Recycling, Waste Treatment etc
Neuhaus, W. 1999

Enforcement Programme Concerning Avoidance and Recycling of Waste at non-ferrous Metal Smelting Plants and Foundries in North-Rhine Westphalia

[tm 169, Clark, J.H. 1995]
Blackie Academic & Professional
Clark, J.H. 1995

Chemistry of Waste Minimization

[tm 170, U.S. Department of Commerce, Springfield (USA) 1995]
National Technical Information Service (NTIS)
U.S. Department of Commerce, Springfield (USA) 1995

Revitalize the US Silicon/Ferrosilicon Industry Through Energy-Efficient Technology, Final Report, Addendum Furnace Modeling

[tm 171, Steil 1999]
DFIU, University Karlsruhe (D)
Steil, H.U.; Hähre, S. 1999
Personal Communication

[tm 172, Cunningham, L.D. 1997]
U.S.G.S.
Cunningham, L.D. 1997
Columbium (Niobium) and Tantalum

[tm 173, Papp, J.F. 1997]
U.S.G.S.
Papp, J.F. 1997
Chromium

[tm 174, Jones, T.S. 1997]
U.S.G.S.
Jones, T.S. 1997
Manganese

[tm 175, Shedd, K.B. 1997]
U.S.G.S.
Shedd, K.B. 1997
Tungsten

[tm 176, Blossom, J.W. 1997]
U.S.G.S.
Blossom, J.W. 1997
Molybdenum

[tm 177, Gambogi, J. 1997]
U.S.G.S.
Gambogi, J. 1997
Titanium

[tm 178, Blossom, J.W. 1997]
U.S.G.S.
Blossom, J.W. 1997
Rhenium

[tm 179, Hedrick, J.B. 1997]
U.S.G.S.
Hedrick, J.B. 1997
Zirconium

[tm 180, Fenton, M. 1997]
U.S.G.S.
Fenton, M. 1997
Ferroalloys

[tm 181, Winter 1998]
UBA (A)
UBA (A) 1998
Emissionserklärung Treibacher Chemische Werke

[tm 182, International Tungsten Industry Association (UK) 1999]
International Tungsten Industry Association (UK)
International Tungsten Industry Association (UK) 1999
BREF Note for Tungsten

[tm 183, Encyclopaedia Britannica 1996]
Encyclopaedia Britannica
Encyclopaedia Britannica 1996
Extraction and Processing Industries

[tm 184, London & Scandinavian Metallurgical Co Ltd. 1999]
London & Scandinavian Metallurgical Co Ltd.
London & Scandinavian Metallurgical Co Ltd. 1999
Titanium Sware Degreasing Plant

[tm 185, London & Scandinavian Metallurgical Co Ltd. 1999]
London & Scandinavian Metallurgical Co Ltd.
London & Scandinavian Metallurgical Co Ltd. 1999
Production of Chromium Metal

[tm 186, ABB (S) 1999]
ABB (S)
ABB (S) 1999
Information on Systems for Pollution Control

[tm 187, Elkem (N) 1999]
Elkem (N)
Elkem (N) 1999
Energy recovery from hot gas in ferroalloy and silicon industry

[tm 188, SFPO (F) 1999]
SFPO (F)
SFPO (F) 1999
Energy balance

[tm 189, Kramer, D. 1997]
U.S.G.S.
Kramer, D. 1997
Magnesium

[tm 190, Ober, J.A. 1997]
U.S.G.S.
Ober, J.A. 1997
Lithium

[tm 191, Lurgi 1998]
Lurgi GmbH
Radial Flow Scrubber for Dedusting, Cooling, Gas Absorption

[tm 192, Lurgi 1998]
Lurgi GmbH
Electrostatic Precipitators

[tm 193, Lurgi 1998]
Lurgi GmbH
Corrosion-Proof Wet Precipitators

[tm 194, Lurgi 1997]

Lurgi GmbH

Low Pressure Pulse Technology

[tm 195, SFPO 1999]

SFPO

Dedusting Equipment of the Casting Area on BF Nr. 7 of SFPO

[tm 196, Elkem 1998]

Elkem-Spigerverket a/s, Oslo, Norway

Semi-Closed Furnace with waste Heat Boiler and Filter

[tm 197, Mezger 1999]

Ministerium für Umwelt und Verkehr Baden-Württemb.

Mezger, G. 1999

German Aluminium Expert Group

[tm 198, Lurgi AG, Frankfurt/M. (D) 1991]

Lurgi AG, Frankfurt/M. (D)

Lurgi AG, Frankfurt/M. (D) 1991

Cleaning of Process and Waste Gases

[tm 199, Finkeldei, L. 1999]

Finkeldei, L.

Finkeldei, L. 1999

Personal Discussions

[tm 200, Kantola, E. 1999]

Lapin Ympäristökeskus

Kantola, E. 1999

Dust emissions from closed electric arc furnaces for ferro-chrome production

[tm 201, Velten 1999]

Norddeutsche Affinerie

Velten 1999

Primary Smelter, Converter Secondary Hood System

[tm 202, EnviroSense 1995]

EnviroSense

Closed Ferro-Alloy Furnace with Dry Removal

[tm 203, Amundsen 1999]

Norsk Hydro ASA

Amundsen 1999

Primary magnesium production techniques

[tm 204, Amundsen 1999]

Norsk Hydro ASA

Amundsen 1999

Primary magnesium production techniques

[tm 205, Sadaci S.A. (B) 1999]

Sadaci S.A. (B)

Sadaci S.A. (B) 1999

Production of Sulphuric Acid with a WSA plant

[tm 206, TGI 1999]

Fundación Entorno, Empresa y Medio Ambiente
Tecnología y Gestión de la Innovación S.A. 1999
Metalurgia no Férrea, Epígrafes 2.5.a, 2.5b

[tm 207, TGI 1999]

Fundación Entorno, Empresa y Medio Ambiente (E)
Tecnología y Gestión de la Innovación S.A. (E) 1999
Fabricación de Carbono y Electrografito

tm 208, Alwast, H. et al. 1998]

Ministerium NRW (D)

Alwast, H. et al. 1998

Abschlußbericht zur Untersuchung der NE-Metall-Schmelzanlagen und NE-Metall-Gießereien

[tm 209, Stephens, R.L. 1999]

Journal of Metals

Stephens, R.L. 1999

Innovations in Smelter Gas Control

[tm 210, Copper Expert Group 1999]

Eurometaux Copper Industry Expert Group

Traulsen, H.

Information on the Copper Industry Section 6 and 7

[tm 211, Noyes 1994]

Robert Noyes

Unit Operations in Environmental Engineering

[tm 212, Noyes 1993]

Robert Noyes

Pollution Prevention Technology Handbook

[tm 213, PRAM 1999]

OSPARCOM

Progress Report 3-7 May 1999

[tm 214, Vaartjes 1999]

Chemisch 2 Weekblad 8

Jarosite Processing

[tm215, Mining Engineering 1999]

Newman, Probert, Weddick

Kennecott Utah Modernisation

[tm 216, Gryllia 1999]

Greek Directorate for the Environment

Olympias Project

[tm 217, VDI 2442 1987]

VDI (D)

VDI (2442) 1987

Waste gas treatment by Thermal Combustion

[tm 218, VDI 2443 1995]

VDI (D)

VDI (2443) 1995

Waste gas purification by oxidative gas scrubbing

[tm 219, VDI 3674 1998]

VDI (D)

VDI (3674) 1998

Waste gas treatment by adsorption

[tm 220, VDI 3476 1990]

VDI (D)

VDI (3476) 1990

Catalytic exhaust gas purification

[tm 221, VDI 3677 1997]

VDI (D)

VDI (3677) 1997

Filtering separators

[tm 222, VDI 3678 1998]

VDI (D)

VDI (3678) 1998

Electrostatic precipitators

[tm 223, VDI 3679 1998]

VDI (D)

VDI (3679) 1998

Wet separators for particle separation

[tm 224, VDI 3927 1998]

VDI (D)

VDI (3927) 1998

Abatement of halide, sulphur oxides and nitrogen oxides in off-gases from combustion processes

[tm 225, VDI 3460 1997]

VDI (D)

VDI (3460) 1997

Emission Control, Thermal treatment of waste

[tm 226, VDI 2102 1999]

VDI (D)

VDI (2102) 1999

Emission Control, secondary copper smelting and refining plants

ANEXO I DATOS ESPECÍFICOS DE COSTES PARA LA PRODUCCIÓN Y ELIMINACIÓN DE METALES

Este anexo recopila datos para permitir realizar evaluaciones de costes para algunas instalaciones de proceso y eliminación. Los datos indicados se centran en la planta de proceso y los datos de consumo principales. Se han eliminado en la medida de lo posible los factores de coste específicos del lugar. La información indica el orden de magnitud de los costes y permite una comparación limitada de los costes de las distintas técnicas. No existen datos disponibles para todos los grupos de metales, así que los datos se presentan en anexo para que algunos costes (ej. para altos hornos, eliminación, etc.) puedan ser consultados para estos grupos. Los costes se presentan principalmente sobre la base del coste por tonelada de producción al año. En los casos en los que es posible, se hace referencia al tamaño de la planta de proceso o eliminación, para que los datos puedan utilizarse para proporcionar estimaciones aproximadas de los sectores que pueden no estar representados.

Varias fuentes presentaron datos y todas indican el coste específico de la inversión por tonelada de metal producida al año. Los datos fueron indicados en una variedad de monedas efectivas en el momento de la adquisición. A efectos de comparación directa, dichas monedas han sido convertidas en Euros, según el cambio en vigor a 16 de junio de 1999: 1,06 \$ = 1 € (Euro). A continuación se relacionan los diferentes tipos de cambio operativos desde 1950 para que los costes originales puedan ser derivados, en caso necesario.

Tabla I.1: Algunos tipos de cambio de divisas

Año	DM / £	DM / US \$	US \$ / £	DM / ECU *	US \$ / ECU*
1950	11,76	4,20	2,80	—	—
1960	11,71	4,17	2,81	—	—
1970	8,74	3,65	2,40	—	—
1980	4,23	1,82	2,33	2,48	1,36
1990	2,88	1,62	1,79	2,07	1,26
1993	2,48	1,65	1,50	1,90	1,15
1996	2,35	1,50	1,56	1,90	1,27
1998	2,91	1,76	1,66	1,97	1,12

* sólo desde 1979.

Los datos de costes que figuran en este anexo son solo una indicación del orden de magnitud.

Algunas fuentes también presentaron costes financieros y de explotación de una instalación determinada. Pueden no ser aplicables a otras plantas dado que los costes de operaciones individuales incluirían un porcentaje sustancial de costes de costes específicos del lugar y de la empresa.

I.1 Influencia sobre Datos de Costes

Algunas de las influencias específicas del lugar sobre los costes mencionados arriba, se detallan a continuación:

- Transporte:
 - Costes de transporte de material de alimentación (efecto sobre su tratamiento y coste de refinado).
 - Costes de transporte para producto(s).

- Costes directos de explotación:
 - Legislación laboral, condiciones climáticas, estructura general de la planta (costes de transporte dentro de la planta), disponibilidad de energía, infraestructura disponible, requisitos especiales de protección ambiental.
- Costes de distribución:
 - Acceso a mercados, infraestructura, condiciones climáticas.
- Costes fijos:
 - Alternativas para el envío de material de alimentación, acceso a mercados y condiciones de mercado/venta de producto, estructura empresarial.
- Costes de inversión:
 - Condiciones climáticas, infraestructura disponible, energía y consumibles, requisitos especiales de protección ambiental local.

Los factores mencionados indican que es muy difícil dar datos fiables sobre costes, que puedan ser utilizados en un sentido más general, sin temor a resultados engañosos. Un cálculo económico/evaluación completos y fiables solo pueden realizarse para una inversión específica del lugar. Los datos de costes únicamente se hallan disponibles sobre esta base. Por ejemplo, los factores siguientes tienen una enorme influencia sobre la economía de un proyecto y no se puede evaluar siempre en este anexo:

- gastos de tratamiento y refinado para concentrado,
- gastos para concentrado, flujo, etc. y otras compras,
- precio de compra (después de deducciones) de materiales secundarios,
- precio de compra de material refinado,
- venta de subproductos como ácido sulfúrico o similar,
- el país seleccionado (impuestos, trabajo, costes de eliminación y energía, inflación),
- el lugar específico (transporte de materiales y productos puros),
- la infraestructura (disponibilidad de energía, agua, oxígeno, mantenimiento),
- la capacidad de la planta,
- tipo y composición del material de entrada,
- programa de ejecución y plazo de inversión,
- financiación de la inversión,
- gastos para construcción y instalación (ejecución interna).

Cuando se conocen exactamente, se han incluido los costes de unas instalaciones en particular aunque se indican por separado para poder tomar en cuenta las variaciones inherentes al lugar. También se han realizado comentarios en caso posible, para ilustrar como las variaciones de costes (costes eliminación de residuos) pueden representar una variación significativa de los costes.

I.2 Costes de Inversión Específica para Plantas de Proceso de Cobre

Según se explica más arriba, los costes de inversión de las plantas de cobre también están influenciados por una cantidad de factores específicos del lugar y no sólo por la tecnología de proceso y las técnicas de eliminación seleccionadas.

Las tablas siguientes ofrecen algunos datos relativos a tecnología.

Las tablas indican para plantas con distintivo verde:

- el año de inversión o determinación de coste;
- las secciones de planta clave que abarcan;

- la capacidad de producción relacionada con la indicación de coste.

Las técnicas normales de eliminación relativas a la planta están incluidas en la indicación de coste. Los Costes de inversión se indican como coste específico por tonelada de cobre. Los datos sobre costes que figuran deben ser entendidos como una indicación del orden de magnitud. El coste de terrenos, financiero, infraestructura interna y externa de la planta, costes del propietario durante la construcción y demás inversiones, que no están conectados directamente con las secciones de la planta mencionadas.

Tabla I.2: Fundiciones de cobre primarios / complejos con plantas ácidas

Año	Coste instalado € por capacidad de producción de t/a.	Producto fabricado y Capacidad proyectada en t/a	Secciones de planta incluidas
1977	2.250 – 2.450	Anodo de cobre 70.000 t/a	Manipulación/almacenamiento de material, <u>tostación parcial y fundición en horno eléctrico</u> , convertidor PS, planta anódica, limpieza de escoria EF, planta de ácido de doble catálisis
1980	2.450 – 2.650	Anodo de cobre, 150.000 –160.000 t/a	Manipulación/almacenamiento de material, <u>Outokumpu flash</u> , convertidor PS, planta anódica, limpieza de escoria EF, planta de ácido de doble catálisis.
1981	1.700 – 1.850	Anodo de cobre, 280.000 t/a	Manipulación/almacenamiento de material, <u>Outokumpu flash</u> , convertidor PS, planta anódica, limpieza de escoria EF, planta de ácido de doble catálisis.
1981	2.850 – 3.000	Anodo de cobre 100.000 t/a	Manipulación/almacenamiento de material, <u>fundición en continuo Mitsubishi</u> , planta anódica, planta de ácido de doble contacto.
1981	2.250 – 2.550	Anodo de cobre 120.000 t/a	Manipulación/almacenamiento de material, <u>Inco flash</u> , convertidor PS, planta anódica, planta de ácido de doble catálisis.
1992	2.150 – 2.250	Anodo de cobre 150.000 t/a	Manipulación/almacenamiento de material, <u>ISA Melt</u> , convertidor PS, planta anódica, limpieza de escoria EF, planta de ácido de doble catálisis.
1994	2.250 – 2.350	Anodo de cobre 285.000 t/a	Manipulación/almacenamiento de material, <u>Outokumpu fundición flash, convertidor flash</u> , planta anódica, planta de ácido de doble catálisis. Flotación de escoria no incluida.
1995	2.350 – 2.750	Anodo de cobre 120.000 t/a	Manipulación/almacenamiento de material, <u>Outokumpu flash</u> , convertidor PS, planta anódica, limpieza de escoria en HE, planta de ácido de doble catálisis
1997	1.950 - 2.150	Anodo de cobre 160.000 t/a	Manipulación/almacenamiento de material, <u>fundición en continuo Mitsubishi</u> , planta anódica, planta de ácido de doble contacto.
1998	2.550 – 2.650	Anodo de cobre 303.000 t/a	<u>Outokumpu fundición flash, convertidor Flash</u> , planta anódica, planta de ácido de doble catálisis.
1998	2.950 – 3.150	Anodo de cobre 200.000 t/a	Manipulación/almacenamiento de material, <u>fundición en continuo Mitsubishi</u> , planta anódica, planta de ácido de doble contacto.

Nota. * Las indicaciones de costes son por año indicado sin consideración de aumentos o ajustes. Los costes originales eran en \$ y han sido convertidos usando el cambio 1 € = 1,06\$.

Proyecto Ronnskar,**Descripción de componentes del Proyecto:**

- Extensión a muelle para descarga de materias primas.
- Transportadores encerrados para manipulación de materia prima.
- Planta mezcladora y transportadores.
- Horno de incandescencia de Outokumpu.
- Pasillo de convertidor con 3 convertidores Pierce-Smith de 250 t de capacidad.
- Ventilación sistema extracción de aire y filtro de tejido.
- Refinado por combustión y planta de fundición anódica - 45 t/h de capacidad adicional.
- 33% de aumento en electro-refinado de cobre, evaporador para la producción de sulfato de cobre.
- Restauración de plantas de ácido sulfúrico para manipulación de 280.000 Nm³/h. Etapa de eliminación de mercurio.
- Instrumentación de proceso.
- Costes de ingeniería técnica.

Datos operativos:

Existen datos recientes disponibles para la modernización de procesos específicos. En este caso, los costes publicados están indicados a continuación. Planta en construcción en 1999 – 100.000 t/a de producción adicional de cobre.

Economía:

Coste total proyecto - 2 billones de coronas suecas (224 millones €). Plazo de amortización previsto: 6,5 años.

Fuente – Boliden**Tabla I.3: Fundiciones de cobre secundarias**

Año	Coste instalado € por capacidad de producción de t/a.	Producto fabricado y Capacidad proyectada en t/a	Secciones de planta incluidas
1990	1.300 – 1.500	Anodo de cobre 50.000 t/a	Manipulación/almacenamiento de material, horno de cuba, convertidor, planta anódica.
1990	1.100 – 1.300	Anodo de cobre 80.000 – 100.000 t/a	Manipulación/almacenamiento de material, horno eléctrico, convertidor, planta anódica.
1991	1.250 – 1.400	Anodo de cobre 60.000 t/a	Manipulación/almacenamiento de material, horno TBR, planta anódica. *)

Nota. *) El concepto técnico es diferente del proceso usado actualmente en Metallo Chimique and Elmet. Las indicaciones de costes son por año indicado sin consideración de aumentos o ajustes! Los costes originales eran en \$ y han sido convertidos usando el cambio 1€ = 1,06\$. Fuente: Industria del cobre - tm 92, Copper Expert Group 1998.

Tabla I.4: Refinerías de cobre electrolítico
Fuente Industria del cobre – [tm 92, Copper Expert Group 1998]

Año	Coste instalado € por capacidad de producción de t/a.	Producto fabricado y Capacidad proyectada en t/a	Secciones de planta incluidas
1976	470	Cátodo de cobre 380.000 t/a	Concepto de proceso convencional con hojas de inicio y mecanización
1987	550 – 600	Cátodo de cobre 40.000 t/a	Concepto proceso ISA con cátodos permanentes.
1990	400 – 450	Cátodo de cobre 180.000 t/a	Concepto proceso ISA con cátodos permanentes.
1993	450 – 480	Cátodo de cobre 150.000 t/a	Concepto proceso ISA con cátodos permanentes.
1994	650	Cátodo de cobre 280.000 t/a	Actualización/expansión de una refinería existente basado en el concepto Kidd Creek con cátodos permanentes.
1996	400 – 450	Cátodo de cobre 200.000 t/a	Concepto proceso ISA con cátodos permanentes.

Nota. * Las indicaciones de costes son por año indicado sin consideración de aumentos o ajustes. Los costes originales eran en \$ y han sido convertidos usando el cambio 1€ = 1,06\$.

Tabla I.5: Plantas de alambrón de cobre
Fuente Industria del cobre – [tm 92, Copper Expert Group 1998]

Año	Coste instalado € por capacidad de producción de t/a.	Producto fabricado y Capacidad proyectada en t/a	Secciones de planta incluidas
1992	180 – 200	Alambrón de cobre 220.000 t/a	Línea de alambrón Southwire continua con horno de cuba para fundición.
1995	280 – 320	Alambrón de cobre 80.000 t/a	Línea de alambrón Southwire continua con horno de cuba para fundición.
1995	290 – 330	Alambrón de cobre 80.000 t/a	Línea de alambrón Contirod continua con horno de cuba para fundición.

Nota. * Las indicaciones de costes son por año indicado sin consideración de aumentos o ajustes. Los costes originales eran en \$ y han sido convertidos usando el cambio 1€ = 1,06\$.

I.3 Costes de Inversión Específicos para Procesos de Aluminio Primarios y Secundarios

Fundiciones de aluminio primarios

Los siguientes rangos de valores indican los costes de inversión para conversiones que se identifican como posibles opciones de modernización de plantas existentes o una planta nueva y moderna.

Precocción con Alimentación Lateral (SWPB) a Precocción con Alimentación por Puntos (CWPB-pf):	400 – 1000 €/tonelada de capacidad de producción anual
Precocción con Activación Central a Precocción con Alimentación por Puntos (CWPB-pf):	100 – 200 €/tonelada de capacidad de producción anual
Søderberg con Pernos Verticales (VSS) a Precocción con Alimentación por Puntos (CWPB-pf):	2500 - 4000 €/tonelada de capacidad de producción anual
VSS convencional a VSS modernizada:	100 - 250 €/tonelada de capacidad de producción anual
Nueva Precocción de Alimentación por Puntos (instalación verde):	4000 - 5000 €/tonelada de capacidad de producción anual

En la mayoría de los casos, la conversión de SWPB o VSS a Precocción con Alimentación por Puntos no podrá alcanzar nunca un estándar comparable a una planta PFBP totalmente nueva.

El coste operativo de una fundición primaria depende enteramente de los factores arriba indicados, y según los informes de varios consultores estará en torno a los 950 – 1500 €/tonelada, excluidos los costes de inversión.

Los costes de inversión para el equipo de eliminación dependerá una vez más de las condiciones específicas del lugar, que determinarán la cantidad de equipo adicional y trabajo necesarios, además de la instalación actual del equipo. Pueden indicarse los siguientes rangos:

Unidad de lavado en seco:	50 – 250 € por tonelada anual de producción
Lavador con agua de mar SO ₂ para gases de crisol:	40 – 70 € por tonelada anual de producción
Lavador alcalino de SO ₂ para gases de crisol:	100 – 200 € por tonelada anual de producción

Datos de costes para fundiciones secundarias

Costes de equipo de proceso:

Horno rotatorio:	15 – 60 € por tonelada anual
------------------	------------------------------

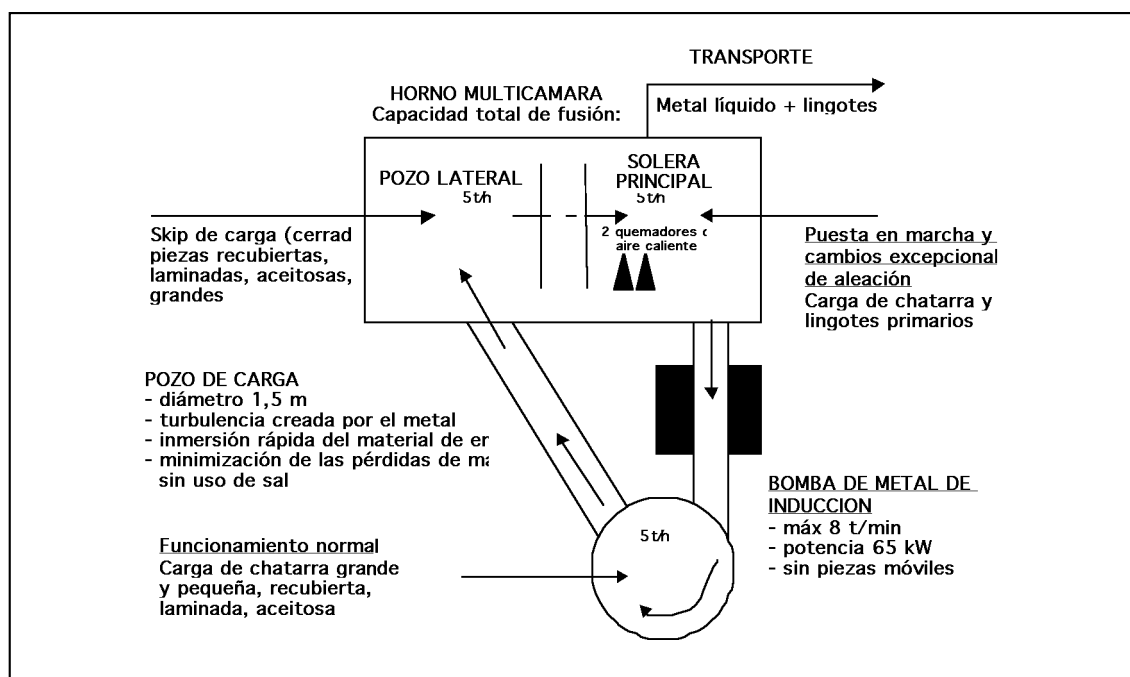
Costes de equipo de eliminación:

Sistema de filtro de bolsa:	30 – 75 € por tonelada anual
Sistema de filtro de cerámica:	< 30 € por tonelada anual

Uso de sistema de bombeo de metales en fundiciones secundarias.

Descripción:

Horno de reverbero con pozo lateral, pozo de carga y sistema de bombeo de metal.



Principales ventajas ambientales

Eliminación potencial de flujo de sal. Mayor gama de materias primas que en el horno simple de reverbero, mejora de captura de gases del horno.

Datos operativos:

Mejora en rendimiento de metal del 83 al 88%, reducción de costes energéticos.

Economía:

Coste (1997) de horno de 30 toneladas y sistema EMP •1.800.000 (2,73 millones €),

Ahorro estimado de coste (energía, mejora en rendimiento, ahorro flujo y ahorro sistema) •832.000 (1,26 millones €) al año.

Amortización 2,2 años.

Coste del sistema de bombeo y pozo de carga ~ •300.000 (456.000 €).

Aplicabilidad:

Hornos nuevos y mejorados.

Plantas ejemplo:

Bélgica y Gran Bretaña

Referencias bibliográficas:

[tm 123, ETSU 1998. tm 122, McLelan 1998].

1.4 Costes de Inversión Específicos para Procesos Pb-Zn

Las siguientes tablas dan algunos datos para fundiciones de plomo primarias y secundarias, para plantas de zinc electrolíticas así como hornos de Pb-Zn, para un horno Waelz, una planta de extracción de humos y plantas de H_2SO_4 .

Los costes están indicados en US\$ por t/a de metal producido. El cambio de \$USA a la moneda local es muy importante de nuevo, y en función del tiempo.

Los datos presentados incluyen:

- el año en que dichos costes fueron valorados.
- volumen entregado
- tamaño de la fundición
- costes de inversión específicos por tonelada de metal

En el caso de los hornos de cuba de Pb-Zn, los costes de inversión están relacionados con la producción de Zn solamente así como con la producción total de Zn + Pb. Los costes sólo muestran el orden de magnitud de dichas inversiones.

Tabla I.6: Procesos del plomo [tm 120, TU Aachen 1999]

Año	Coste instalado € por capacidad de producción de t/a.	Producto fabricado y Capacidad proyectada en t/a	Secciones de planta incluidas
1980	660	100.000 t/a Pb	Máquina de sinterización, horno de cuba, H ₂ SO ₄ , refinería de plomo
1990	400	60.000 t/a Pb	Separación de plásticos secundaria, fundición, refinería de plomo
1990	635	30.000 t/a Pb	Separación de plásticos, secundaria, fundición, refinería de plomo (mismo orden de magnitud para sistema de CX)
1997	625	100.000 t/a Pb	Planta de QSL, H ₂ SO ₄ , sin refinería de plomo (los procesos de Kivcet y TBRC deberían reflejar costes de inversión similares)
1997	330	30.000 t/a Pb	Horno de cuba secundario, refinería de plomo
1997	145	100.000 t/a Pb	Refinería de plomo

Tabla I.7: Procesos del zinc [tm 120, TU Aachen 1999]

Año	Coste instalado € por capacidad de producción de t/a.	Producto fabricado y Capacidad proyectada en t/a	Secciones de planta incluidas
1980	1.580	100.000 t/a Zn	Planta de tostación, lixiviación, purificación, electrólisis, H ₂ SO ₄ , fundición
1996	1.530	100.000 t/a Zn	Planta de tostación, lixiviación, purificación, electrólisis, H ₂ SO ₄ , fundición
1997	1.450	100.000 t/a Zn	Planta de tostación, lixiviación, purificación, electrólisis, H ₂ SO ₄ , fundición

Tabla I.8: Procesos del zinc y del plomo [tm 120, TU Aachen 1999]

Año	Coste instalado € por capacidad de producción de t/a.	Producto fabricado y Capacidad proyectada en t/a	Secciones de planta incluidas
1980	1.550	100.000 t/a Zn, 40.000 t/a Pb	Planta de sinterización-tostación, ISF, H ₂ SO ₄ , refinería de Zn
1996	1.380	100.000 t/a Zn, 40.000 t/a Pb	Planta de sinterización-tostación, ISF, H ₂ SO ₄ , refinería de Zn
1996	2.080	100.000 t/a Zn	Planta de sinterización-tostación, ISF, H ₂ SO ₄ , refinería de Zn
1997	1.790	100.000 t/a Zn, 40.000 t/a Pb	Planta de sinterización-tostación, ISF, H ₂ SO ₄ , refinería de Zn
1997	2.580	100.000 t/a Zn	Planta de sinterización-tostación, ISF, H ₂ SO ₄ , refinería de Zn
1994	2.800	85.000 t/a Zn, 35.000 t/a Pb	Planta de sinterización-tostación, ISF, H ₂ SO ₄ , refinería de Zn

Tabla I.9: Residuos de zinc [tm 120, TU Aachen 1999]

Año	Coste instalado € por capacidad de producción de t/a.	Producto fabricado y Capacidad proyectada en t/a	Secciones de planta incluidas
1980	480	21.000 t/a Waelz Oxide	Horno de Waelz, enfriador, filtro
1997	415	20.000 t/a escoria	Secado, extracción de humos, caldera de recuperación, PSA, filtro

I.5 Datos sobre Coste para Técnicas de Eliminación

I.5.1 Eliminación del aire en la industria del cobre

Las técnicas aplicadas a la limpieza de gases de salida y ventilación de gases de las operaciones del cobre están dirigidas a la eliminación de materias gaseosas y partículas, incluyendo SO₂ y SO₃.

A continuación se citan ejemplos de sistemas/equipo de limpieza de gases de amplia aplicación: Limpieza de gases secos: Precipitador electrostático (PE), filtros de tejido (filtros de bolsa), filtros tipo cartucho, filtros de cerámica, etc.

Los siguientes datos se dan para calderas de recuperación, PEs en caliente y húmedos, enfriamiento y limpieza de gases.

Los datos para plantas completas de ácido sulfúrico se dan más abajo.

Tabla I.10: Enfriamiento indirecto de Gas – Recuperación de Energía

Aplicación: Caldera de recuperación del Horno de fundición	
Base diseño:	
Temperatura gas:	
Entrada:	1.300 – 1.350 °C
Salida:	300 – 400 °C
Caudal de gas	100.000 Nm³/h
Producción vapor	35 t/h
Costes de instalación total:	
Millones de €	7,0 – 8,0

Tabla I.11: Limpieza de Gas con PE seco
Fuente: Lurgi Umwelt GmbH

Aplicación: Limpieza gas SO₂ en fundiciones		
	PE con Horno de incandescencia	PE con Horno de incandescencia
Base diseño:		
Temperatura operativa	300 – 400 °C	300 – 400 °C
Caudal gas	43.000 Nm³/h	61.000 Nm³/h
Entrada polvo	10 - 20 g/Nm³	10 – 15 g/Nm³
Salida polvo	150 - 200 mg/Nm³	200 - 300 mg/Nm³
Eficacia	99,9%	99,8%
Características EP:	4 campos, zona de recogida de 3.000 m², unidad simple.	3 campos, zona de recogida de 4800 m² unidad simple t
Coste suministro equipo:		
Total =		
Millones de €	1,0 *)	2,0 *)
Consumo principal:		
Electricidad	250 kW instalados	400 kW instalados

Nota *) Excluidos trabajos de ingeniería, construcción, etc.; para los costes de instalación, deberá añadirse 80 – 100% aprox.

Tabla I.12: Filtros de tejido [tm 92, Copper Expert Group 1998]

Filtro de bolsa, filtro de tejido			
Aplicación:	Horno de cuba, convertidor y horno anódico	TBRC	Enfriador y filtro de tejido
Base diseño:			
Temperatura operativa	~ 100 °C	~ 100 °C	~ 100 °C
Caudal gas	750.000 Nm³/h	730.000 Nm³/h	70.000 Nm³/h
Salida polvo	< 10 mg/Nm³	< 10 mg/Nm³	< 10 mg/Nm³
Coste total instalado:			
Millones de €	20 *)	14 **)	2 – 2,5 ***)
Consumo principal:			
Electricidad	2,5 - 3 kWh/1000 Nm³	2 – 3 kWh/1000 Nm³	1.5 – 4 kWh/1000 Nm³
Otros	1 g/Nm³ lime ****)		

Nota *) Incluidas conducciones y chimenea. ****) Excluidas conducciones y chimenea.**

*****)** Coste total instalado incluye enfriador gas y chimenea. ******)** Para corriente de gas de horno anódico.

Tabla I.13: Limpieza de Gas con PE húmedo
Fuente: Lurgi Umwelt GmbH

Precipitador electrostático húmedo para tratamiento de gas SO₂	
Tipo:	Dos PEs húmedos en línea
Aplicación:	Limpieza final gas SO ₂ gas para más tratamiento.
Base de diseño:	
Temperatura operativa	27 °C entrada
Caudal de gas	88,00 Nm ³ /h
Eficacia precipitación para:	
Polvo	99%
Arsénico	99%
H ₂ SO ₄	99%
Coste total suministro equipo:	
Millones de €	2,0 *)
Consumo principal:	
Electricidad	112 kW

Tabla I.14: Limpieza húmeda del gas de PE
Fuente: Lurgi Umwelt GmbH

Sistema de enfriamiento y limpieza de gases para gases de fundición SO₂		
Sistema:	Sistema de limpieza de gas para gases de fundición SO₂	Sección de enfriamiento y limpieza de gas para combinación del gases SO₂ del horno y convertidor
Equipo sistema:	1 lavador de flujo radial, 1 ventilador interior, 2 PEs húmedos en línea, PEs, con una zona de recogida total de 2.000 m ² , enfriador de ácido y bombas de circulación de ácido, 1 torre refrigeración, 900 m ³ /h circulación de medio refrigerante.	2 lavadores de flujo radial, 3 líneas con 2 PEs húmedos en línea, con una zona de recogida total de 7.000 m ² , enfriador de ácido y bombas de circulación de ácido, 2 torres refrigeración, 2.200 m ³ /h circulación medios enfriamiento.
Base de diseño:		
Temperatura operativa	390 °C entrada, 35 °C salida	370 °C entrada, 27 °C salida
Caudal de gas	96.000 Nm ³ /h	250.000 Nm ³ /h
Eficacia precipitación para:		
Polvo	96 – 97%	96 – 97%
Arsénico	99,0 %	99,0 %
Niebla	> 99,5%	> 99,5%
Coste suministro equipo:		
Millones de €	7,5 - 8 *)	16 - 17 **)
Consumo eléctrico:	828 kW	1250 kW

Nota *) Excluidos trabajos de ingeniería, construcción, etc.; para los costes de instalación deberá añadirse 80 – 100% aprox.

****) Excluidos trabajos de ingeniería, construcción, etc.; para los costes de instalación deberá añadirse 70 – 100% aprox.**

Los siguientes datos de costes se dan para sistemas de eliminación utilizados en procesos secundarios de cobre y suministrados por Austria. Los costes están indicados en Schillings austríacos (ATS) y en Euros (€), y se indica la inversión específica al lugar, los costes operativos y de desecho [tm 160, Winter Cu 1999].

Tabla I.15: Sistema postcombustión, reactor y filtro de tejido
Fuente: - Datos de costes austriacos en [tm 160, Winter Cu 1999]

Instalación de sistema de post-combustión regenerativo con reactor y filtro de bolsa para tratamiento de gases de escape en un horno de cuba.		
Datos de entrada: - Volumen de gas de escape de 20.000 Nm³/h.	Cantidad de metal producida 18.000 t/a Cobre negro Horas funcionamiento 6.300 h/a	
Datos de salida: - < 0,1 ng/Nm³ PCDD/F		
Descripción: Sistema de post-combustión regenerativo instalado después de un filtro de tejido para tratamiento de 20.000 Nm³/h de gases despolvados con una reducción de dioxinas de 98%.		Costes ATS/t metal (€/t metal)
Factores de entrada para gasto anual Costes de inversión (Millones de ATS) Número de años Tasa de interés (%) Amortización anual incl. intereses Millones de ATS/a) Costes de inversión proporcionales incl. intereses	12 +/-20% 15 6 1,24	68,64 (4,99 €/t)
Mantenimiento + desgaste (% de costes de inversión = 0,24 Millones de ATS/a)	2	13,33 (0,97 €/t)
Costes proporcionales Combustible de refuerzo MJ/t Consumo eléctrico (kWh/t) a 0,9 ATS/kWh	1.342 13,5	80,52 12,15
Coste total		~ 175 (12,72 €/t)

Tabla I.16: Sistema postcombustión
Fuente: - Datos de costes austriacos en [tm 160, Winter Cu 1999]

Sistema de post-combustión instalado entre un horno de cuba y una caldera de recuperación		
Datos de entrada: - Volumen de gas de escape de 20.000 Nm³/h.	Cantidad de metal producida 18.000 t/a Cobre negro Horas funcionamiento 6.300 h/a	
Descripción: 98% de eliminación de dioxinas	Costes ATS/t metal (€/t metal)	
Factores de entrada para gasto anual Costes de inversión (Millones de ATS) Número de años Tasa de interés (%) Amortización anual incl. intereses Millones de ATS/a) Costes de inversión proporcionales incl. intereses	8 +/-20% 15 6 0,82	45,76 (3,33 €/t)
Mantenimiento + desgaste (% de costes de inversión = 0,24 Millones de ATS/a)	2	8,89 (0,65 €/t)
Costes proporcionales Combustible de refuerzo MJ/t Consumo eléctrico (kWh/t) a 0,9 ATS/kWh	1.304 16,0	78,24 5,4
Coste total		~ 138 (10,03 €/t)

Tabla I.17 Desulfurización húmeda
Fuente: - Datos de costes austriacos en [tm 160, Winter Cu 1999]

Proceso de desulfurización húmeda para eliminar dióxidos de azufre de los gases de escape del convertidor de chatarra		
Datos de entrada: - Volumen de gas de escape de 35.000 Nm ³ /h. Entrada media SO ₂ ~23.000 mg/Nm ³ , máximo 4.000 mg/Nm ³	Cantidad de metal producida 12.000 t/a Cobre negro Horas funcionamiento 1200 h/a	
Datos de salida: - Media anual SO ₂ < 50 mg/Nm ³ , máximo > 200 mg/Nm ³		
Descripción: 98% de eliminación de dioxinas		Costes ATS/t metal (€/t metal)
Factores de entrada para gasto anual Costes de inversión (Millones de ATS) Número de años Tasa de interés (%) Amortización anual incl. intereses Millones de ATS/a) Costes de inversión proporcionales incl. intereses	25 15 6 2,54	214,51 (15,59 €/t)
Mantenimiento + desgaste (% de costes de inversión = 0,24 Millones de ATS/a)	2	41,67 (3,03 €/t)
Costes proporcionales Coste de CaO kg/t a 1 ATS/kg Coste de eliminación de yeso kg/t a 0.2 ATS/kg Consumo eléctrico (kWh/t) a 0,9 ATS/kWh	6,74 22,99 16,39	6,74 4,6 17,45
Coste total		~ 282 (20,49 €/t)

Tabla I.18: Lavador semiseco
Fuente: - Datos de costes austriacos en [tm 160, Winter Cu 1999]

Proceso de desulfurización húmeda para eliminar dióxidos de azufre de los gases de escape del convertidor de chatarra		
Datos de entrada: - Volumen de gas de escape de 80.000 Nm ³ /h. Caída de presión 20 mbar SO ₂ ~ 500 mg/Nm ³	Cantidad de metal producida 60.000 t/a Cobre negro Horas funcionamiento 7.000 h/a	
Datos de salida: - SO ₂ < 50 mg/Nm ³ , 95% reducción de PCDD/F		
Descripción:		Costes ATS/t metal (€/t metal)
Factores de entrada para gasto anual Costes de inversión (Millones de ATS) Número de años Tasa de interés (%) Amortización anual incl. intereses Millones de ATS/a) Costes de inversión proporcionales incl. intereses	30 +/- 20% 15 6 3,09	51,48 (3,74 €/t)
Mantenimiento + desgaste (% de costes de inversión)	3	15 (1,09 €/t)
Costes proporcionales Coste de CaO kg/t Cu Carbón kg/t Cu Aire de combustión Desecho kg/t Cu Consumo eléctrico (kWh/t)	7,35 1,87 23,33 13,42 14,08	7,35 6,53 3,97 26,83 12,67
Coste total		~ 124 (9,01 €/t)

Tabla I.19: Filtro de carbón activado
Fuente: - Datos de costes austriacos en [tm 160, Winter Cu 1999]

Filtro final de carbón activado para producción de cobre negro		
Datos de entrada: - Volumen de gas de escape de 20.000 Nm³/h. Caída presión 25 mbar	Cantidad de metal producida 18.000 t/a Cobre negro Horas funcionamiento 6.300 h/a	
Datos de salida: - PCDD/F < 0,1 ng/Nm³		
Descripción:		Costes ATS/t metal (€/t metal)
Factores de entrada para gasto anual Costes de inversión (Millones de ATS) Número de años Tasa de interés (%) Amortización anual incl. intereses Millones de ATS/a) Costes de inversión proporcionales incl. intereses	12 15 6 1,24	68,64 (4,99 €/t)
Mantenimiento + desgaste (% de costes de inversión)	3	13,33 (0,97 €/t)
Costes proporcionales Consumo de desecho de carbón activado kg/t at 6.5 ATS/kg Consumo eléctrico (kWh/t) a 0,9 ATS/kWh	1,4 17,51	9,1 15,76
Coste total		~ 107 (7,78 €/t)

Tabla I.20: RCS
Fuente: - Datos de costes austriacos en [tm 160, Winter Cu 1999]

Reducción Catalítica Selectiva para reducir óxidos de nitrógeno		
Datos de entrada: - Volumen de gas de escape de 20.000 Nm³/h.	Cantidad de metal producida 18.000 t/a Cobre negro Horas funcionamiento 6.300 h/a	
Datos de salida: - NO _x < 100 mg/Nm³, 98% reducción de PCDD/F		
Descripción:		Costes ATS/t metal (€/t metal)
Factores de entrada para gasto anual		
Costes de inversión (Millones de ATS)	10	
Número de años	15	
Tasa de interés (%)	6	
Amortización anual incl. intereses Millones de ATS/a)	1,03	
Costes de inversión proporcionales incl. intereses		57,2 (4,16 €/t)
Mantenimiento + desgaste (% de costes de inversión)	2	11,11 (0,81 €/t)
Costes proporcionales		
Coste de amoníaco kg/t at 1.8 ATS/kg	2,07	3,73
Catalizador sustitutivo m³/a at 200.000 ATS/m³	0,5	5,56
Energía para recalentar MJ/t at 60 ATS/GJ	284	17,01
Consumo eléctrico (kWh/t) a 0.9 ATS/kWh	19,03	17,13
Coste total		~ 112 (8,14 €/t)

1.5.2 Eliminación del aire – Industria de aluminio

Los siguientes datos de costes se dan para sistemas de eliminación utilizados en procesos secundarios de aluminio y suministrados por Austria. Los costes están indicados en Schillings austríacos (ATS) y en Euros (€), y se indica la inversión específica al lugar, los costes operativos y de desecho [tm 160, Winter Al 1998].

Proceso de inyección de flujo simple usando filtro de tejido

Tabla I.21: Lavador en seco y filtro de tejido
[tm 145, Winter Al 1998]

Proceso de inyección de flujo simple usando filtro de tejido		
Datos de entrada: - Volumen de gas de escape de 40.000 Nm ³ /h conteniendo ~ 600 mg/Nm ³ polvo, 500 mg SO ₂ /Nm ³ , 300 mg HCl/Nm ³ y 50 mg HF/Nm ³	Cantidad de metal producida 40.000 t/a Cobre negro Horas funcionamiento 5.500 h/a	
Datos de salida: - < 5 ng/Nm ³ polvo < 300 mg SO ₂ /Nm ³ , < 30 mg HCl/Nm ³ y < 5 mg HF/Nm ³		
Descripción:		Costes ATS/t metal (€/t metal)
Factores de entrada para gasto anual Costes de inversión (Millones de ATS) Número de años Tasa de interés (%) Amortización anual incl. intereses Millones de ATS/a) Costes de inversión proporcionales incl. intereses	15 15 6 1,54	38,61 (2,81 €/t)
Mantenimiento + desgaste (% de costes de inversión)	3	11,25 (0,82 €/t)
Costes proporcionales Consumo de CaO (kg/t metal) Consumo eléctrico (kWh/t)	22 102	22 14,03
Coste de tecnología		~ 86 (6,25 €/t)
Desecho de polvo del filtro (kg/t metal)	35 - 60	70 - 240 (5,09 - 17,44 €/t)
Coste total		~ 156 - 326 (11,34 - 23,69 €/t)

La magnitud de los costes totales está en función de la variabilidad del coste de desecho para el polvo de filtro. Este factor representará una variable significativa en los distintos países de la UE.

Tabla I.22: Lavador semiseco y filtro de tejido
[tm 145, Winter AI 1998]

Proceso de reducción semiseco usando absorbente de pulverización y recirculación de absorbente		
Datos de entrada: - Volumen de gas de escape de 40.000 Nm ³ /h conteniendo ~ 600 mg/Nm ³ polvo, 1.000 mg SO ₂ /Nm ³ , 300 mg HCl/Nm ³ y 50 mg HF/Nm ³		Cantidad de metal producida 40.000 t/a Cobre negro Horas funcionamiento 5.500 h/a
Datos de salida: - < 5 ng/Nm ³ polvo < 200 mg SO ₂ /Nm ³ , < 10 mg HCl/Nm ³ y < 1 mg HF/Nm ³ y < 0,1 ng PCDD/F/Nm ³		
Descripción:		Costes ATS/t metal (€/t metal)
Factores de entrada para gasto anual Costes de inversión (Millones de ATS) Número de años Tasa de interés (%) Amortización anual incl. intereses Millones de ATS/a) Costes de inversión proporcionales incl. intereses	20 15 6 2,06	51,48 (3,74 €/t)
Mantenimiento + desgaste (% de costes de inversión)	3	15 (1,09 €/t)
Costes proporcionales Consumo de CaO (kg/t metal) Consumo de carbón activado (kg/t metal) Consumo eléctrico (kWh/t)	22 1 110	22 3,5 15,13
Coste de tecnología		107,11 (7,78 €/t)
Desecho de polvo del filtro (kg/t metal)	35 - 60	70 - 240 (5,09 - 17,44 €/t)
Coste total		~ 180 - 350 (13,08 - 25,44 €/t)

La magnitud de los costes totales está en función de la variabilidad del coste de desecho para el polvo de filtro. Este factor representará una variable significativa en los distintos países de la UE.

Tabla I.23: Lavador semiseco y filtro de tejido
[tm 145, Winter AI 1998]

Proceso de reducción semiseco usando absorbente de pulverización y recirculación de absorbente para gas libre de dióxido de azufre		
Datos de entrada: - Volumen de gas de escape de 40.000 Nm ³ /h conteniendo ~ 600 mg/Nm ³ polvo	Cantidad de metal producida 40.000 t/a Cobre negro Horas funcionamiento 5.500 h/a	
Datos de salida: - < 5 ng/Nm ³ polvo, < 0,1 ng PCDD/F/Nm ³		
Descripción:		Costes ATS/t metal (€/t metal)
Factores de entrada para gasto anual Costes de inversión (Millones de ATS) Número de años Tasa de interés (%) Amortización anual incl. intereses Millones de ATS/a) Costes de inversión proporcionales incl. intereses	14 15 6 1,44	36,04 (2,62 €/t)
Mantenimiento + desgaste (% de costes de inversión)	3	10,5 (0,76 €/t)
Costes proporcionales Consumo de NaHCO ₃ (kg/t metal) a 3 ATS/kg Consumo eléctrico (kWh/t) a 1 ATS/kWh	12 110	36 15,13
Coste de tecnología		97,67 (7,1 €/t)
Desecho de polvo del filtro (kg/t metal)	35 - 60	15 - 30 (1,09 - 2,08 €/t)
Coste total		~ 110 - 130 (7,99 - 9,45 €/t)

La magnitud de los costes totales está en función de la variabilidad del coste de desecho para el polvo de filtro. Este factor representará una variable significativa en los distintos países de la UE. En este ejemplo, el polvo de filtro está basado en bicarbonato sódico y cloruro sódico y es apropiado para proceso de recuperación de sal.

Tabla I.24: Lavador húmedo y PE
[tm 145, Winter Al 1998]

Procesos húmedos usando precipitador electrostático y lavador		
Datos de entrada: - Volumen de gas de escape de 40.000 Nm ³ /h conteniendo ~ 600 mg polvo/Nm ³ , 1.000 mg SO ₂ /Nm ³ , 300 mg HCl/Nm ³ y 50 mg HF/Nm ³	Cantidad de metal producida 40.000 t/a Cobre negro Horas funcionamiento 5.500 h/a	
Datos de salida: - ~ 5 ng polvo/Nm ³ , < 50 mg SO ₂ /Nm ³ , < 5 mg HCl/Nm ³ y < 1 mg HF/Nm ³		
Descripción:		Costes ATS/t metal (€/t metal)
Factores de entrada para gasto anual Costes de inversión (Millones de ATS) Número de años Tasa de interés (%) Amortización anual incl. intereses Millones de ATS/a) Costes de inversión proporcionales incl. intereses	17 15 6 1,75	43,76 (3,18 €/t)
Mantenimiento + desgaste (% de costes de inversión)	2	8,5 (0,62 €/t)
Costes proporcionales Consumo agua (m ³ /t metal) y desecho de aguas residuales Consumo de CaO (kg/t metal) Consumo eléctrico (kWh/t)	0,3 11 90	1,5 - 9 11 12,38
Coste de tecnología		77,14 -- 84,64 (5,61 - 6,15 €/t)
Desecho de polvo del filtro (kg/t metal)	10 - 35	20 - 140 (1,45 - 10,17 €/t)
Desecho delodo de neutralización (kg/t metal)	15	22,5 - 45 (1,64 - 3,28 €/t)
Coste total		~ 120 - 270 (8,72 - 19,62 €/t)

La magnitud de los costes totales está en función de la variabilidad del coste de desecho para el polvo de filtro. Este factor representará una variable significativa en los distintos países de la UE.

Tabla I.25: Lavador semiseco y filtro de tejido
[tm 145, Winter Al 1998]

Procesos semiseco combinado con lavador en serie usando absorbente de pulverización y filtro de tejido		
Datos de entrada: - Volumen de gas de escape de 40.000 Nm ³ /h conteniendo ~ 600 mg polvo/Nm ³ , 1.000 mg SO ₂ /Nm ³ , 300 mg HCl/Nm ³ y 50 mg HF/Nm ³		Cantidad de metal producida 40.000 t/a Cobre negro Horas funcionamiento 5.500 h/a
Datos de salida: - ~ 5 ng polvo/Nm ³ , < 50 mg SO ₂ /Nm ³ , < 5 mg HCl/Nm ³ < 1 mg HF/Nm ³ y la reducción de dioxinas a menos de 0,1 ng/Nm ³		
Descripción:		Costes ATS/t metal (€/t metal)
Factores de entrada para gasto anual Costes de inversión (Millones de ATS) Número de años Tasa de interés (%) Amortización anual incl. intereses Millones de ATS/a) Costes de inversión proporcionales incl. intereses		22 15 6 2,27 56,63 (4,16 €/t)
Mantenimiento + desgaste (% de costes de inversión)		3 16,5 (1,2 €/t)
Costes proporcionales Consumo de CaO (kg/t metal) Consumo de carbón activado (kg/t metal) Consumo eléctrico (kWh/t)		11 1 160 11 3,5 22
Coste de tecnología		109,63 (7,97 €/t)
Desecho de polvo del filtro (kg/t metal)		25 - 50 50 - 200 (3,63 - 14,53 €/t)
Coste total		~ 160 - 310 (11,63 - 22,53 €/t)

La magnitud de los costes totales está en función de la variabilidad del coste de desecho para el polvo de filtro. Este factor representará una variable significativa en los distintos países de la UE.

1.5.3 Plantas de Ácido Sulfúrico

Tabla I.26: Plantas de Ácido Sulfúrico en Fundiciones de Cobre

Fuente: Industria cobre - tm 92, Copper Expert Group 1998

Sección de Enfriamiento y Limpieza de gas de una Planta de ácido sulfúrico de doble contacto, aplicada a la fundición del cobre		
Sistema de enfriamiento y limpieza de gas:	Sección de enfriamiento y limpieza de gas húmedo para combinación del gas SO ₂ del horno y de los gases del convertidor	Sección de enfriamiento y limpieza de gas húmedo para combinación del gas SO ₂ del horno y de los gases del convertidor
Equipo suministrado:	2 lavadores de flujo radial, 3 líneas con 2 PEs húmedos en línea, PEs, bombas de circulación de ácido y enfriamiento de ácido y, 2 torres de refrigeración, 2.200 m ³ /h circulación de medio refrigerante.	1 lavador a chorro inverso, 1 torre de refrigeración lavadores de flujo radial, 3 líneas con PEs húmedos en primera etapa, 2 líneas con PEs húmedos en segunda etapa, enfriador de ácido, desprendedor de SO ₂ bombas de circulación de ácido, 2 torres refrigeración, 6 – 24 m ³ /h de efluente de ácido diluido.
Planta de ácido de contacto:	Planta de ácido sulfúrico de doble catálisis	Planta de ácido sulfúrico de doble catálisis
Equipo suministrado:	Línea única, Convertidor de 4 pasos con absorción inter-pasos tras el 2º paso	Línea única, Convertidor de 5 pasos con absorción inter-pasos tras el 3º paso
Base diseño de limpieza de gas:		
Temperatura operativa	370 °C entrada, 27 °C salida	370 °C entrada, 27 °C salida
Caudal gas	91.000 – 123.000 Nm ³ /h	45.000 – 115.000 Nm ³ /h
Eficacia precipitación para polvo	96,7%	96,7%
Base de diseño planta de contacto:		
Caudal gas	91.000 – 123.000 Nm ³ /h	45.000 – 115.000 Nm ³ /h
SO ₂	10 – 15.1% (av.13%)	6 – 11,3%
Conversión SO ₂ /SO ₃	> 99,5%	> 99,5%
Producción H ₂ SO ₄	1.700 t/d	1350 t/d
Coste instalación:		
Millones de €	44 – 45	51 – 52
Consumo principal:	*)	*)
Electricidad		55 – 60 kWh/t ácido
Fuel oil	75 – 80 kWh/t ácido	2 – 3 kg/t ácido
Gas natural		
Catalizador	3 - 4 Nm ³ /t ácido	0,02 – 0,04 l/t ácido
Mano de obra	0,02 – 0,04 l/t ácido 0,1 h/t ácido	0,1 h/t ácido

*) referencia t ácido = producción nominal proyectada.

Tabla I.27: Plantas de ácido sulfúrico
Fuente: industria plomo/zinc - Tm 120, TU Aachen 1999

Plantas de ácido sulfúrico en fundiciones de Plomo/ Zinc			
Año	Componentes	Coste € per t/a de ácido	Producción de ácido
1995	Planta doble contacto	40	800.000 t/a ácido
1996	Planta doble contacto + eliminación Hg	155	100.000 t/a ácido
		120	200.000 t ácido
1997	Planta doble contacto + eliminación Hg	130	100.000 t/a ácido
		100	200.000 t ácido

1.5.4 Sistemas de tratamiento de efluentes

Tabla I.28: Acido diluido y neutralización

Neutralización de ácido diluido de una planta de ácido sulfúrico y otras aguas ácidas de proceso	
Equipo del sistema:	Espesadores, tanques, bombas, prensa filtrante
Aplicación:	Acido diluido resultante de caudal de gas SO ₂ de 200.000 Nm ³ /h
Base de diseño:	
Caudal	32 m ³ /h ácido diluido
Coste instalación:	
Millones €	2,5*)
Consumo principal:	
Electricidad	200 kW
Lechada de cal (10%)	15 m ³ /h
H ₂ SO ₄ (10%)	0,8 m ³ /h
FeSO ₄ ·7 H ₂ O	80 kg/h

Nota *) Excluidos trabajos de ingeniería, construcción, etc.; para los costes de instalación deberá añadirse 90 – 110% aprox.
FUENTE: Lurgi Umwelt GmbH

ANEXO II REGULACIÓN INTERNACIONAL (VISIÓN GENERAL)

En esta sección, se da una vista general de las principales normas internacionales que afectan a la industria de producción de cobre. Las normas y acuerdos internacionales han sido elaborados a distintos niveles. Aparte del nivel europeo, hay que mencionar los diversos comités internacionales de las Naciones Unidas, como la UNEP, UNCED, UNECE, WHO, IFCS, y tomar en consideración las implicaciones de los Protocolos de Kyoto y Montreal. Además, la OCDE está trabajando en el campo de la protección medioambiental. Algunas de las principales normas internacionales relativas a la polución de los distintos medios ambientales, son [tm 124, DFIU Cu 1999]:

II.1 Tratado de Largo Alcance sobre Contaminación Atmosférica (LRTAP)

En 1979, se llevaron a cabo esfuerzos internacionales para reducir los efectos adversos de la acidificación trans-fronteriza de los bosques, ecosistemas acuáticos, y la salud humana, mediante la reducción coordinada internacionalmente de emisiones. Convención de Largo Alcance sobre Contaminación Atmosférica Transfronteriza (LRTAP). Tras su entrada en vigor en 1983, la Convención del LRTAP fue aumentado con:

- (1) El protocolo de 1984 sobre financiación a largo plazo;
- (2) El protocolo de Helsinki de 1985 para la reducción de las emisiones de azufre o sus flujos trans-fronterizos en un 30% como mínimo;
- (3) El protocolo de Sofía de 1988 sobre la congelación de la emisión de óxidos de nitrógeno;
- (4) El protocolo de Ginebra de 1991 sobre el control de las emisiones de compuestos orgánicos volátiles; y
- (5) El protocolo de Oslo de 1994 sobre la reducción ulterior de las emisiones de dióxido de azufre.
- (6) Los protocolos de Aarhus de 1998 sobre Compuestos Orgánicos Persistentes (POPs) y Metales Pesados.

II.2 Convenciones de Basilea

Las convenciones de Basilea declaran responsables a los países de la OCDE del control de los movimientos trans-fronterizos de residuos peligrosos y su eliminación. Fueron adoptados en marzo 1989, y entraron en vigor en Mayo 1992. En 1996, más de 100 países, además de la UE, firmaron la Convención. Las convenciones incluyen las Directrices Técnicas para la gestión de residuos. En estas directrices, los materiales están divididos en sustancias con prohibición de exportación (lista A) y sustancias, que aún pueden ser exportadas a países fuera de la OCDE. Una decisión adoptada por los países en 1994 prohíbe, con efecto inmediato, la exportación desde los países de la OCDE de residuos peligrosos cuya eliminación final está destinada a países fuera de la OCDE. La decisión fue también eliminando progresivamente las exportaciones similares destinadas a las operaciones de reciclaje o recuperación, antes de prohibirlas totalmente el 31 diciembre 1997.

II.3 Decisión del Consejo de la OCDE sobre Movimientos Inter-fronterizos de Residuos Peligrosos

Como reacción a la "Convención de Basilea" de las Naciones Unidas, el Consejo de la OCDE ratificó la decisión del consejo C 88(90). Fue propuesto un sistema de tres etapas para delimitar los controles que se aplicarían a los movimientos trans-fronterizos: Los residuos destinados a operaciones de recuperación incluidas en la lista verde se moverían entre los países

miembros de la OCDE, hacia las operaciones de recuperación sujetas a todos los controles existentes que se aplican habitualmente a las transacciones comerciales. Habría un procedimiento de notificación para residuos destinados a operaciones de recuperación incluidas en la lista amarilla, mientras que los residuos destinados a operaciones de recuperación incluidas en la lista ámbar o la lista roja estarían sujetas a controles más estrictos o rigurosos.

II.4 Protección del Medio Ambiente Acuático

Existen varias actividades internacionales relativas a la protección del medio ambiente acuático. Las más importantes son la Comisión de Oslo-Paris (OSPARCOM) para la protección del medio ambiente marítimo en el Mar del Norte y Atlántico nordeste, y la Comisión de Helsinki de los países lindantes en el Mar del Este (HELCOM) para la protección de su medio ambiente marítimo.

Además, existen diversos acuerdos internacionales para la prevención de la contaminación en Europa de los principales mares (Nordseeschutzkonferenz), lagos (Bodensee) y ríos (e.g. Rin (IKSR), Elba (IKSE), Danubio (IKSD), Oder (IKSO)). Por ejemplo, existen dos acuerdos internacionales que datan de 1978 relativos a la prevención de la contaminación en el río Rin, que se refieren a la contaminación química y de cloruros.

II.5 Sistema de Control Global del Medio Ambiente (WHO/UNEP)

La PNUMA y la OMS emplean los GEMS (Global Environment Monitoring System, o Sistema de Monitorización Medioambiental Global), programas de monitorización de la contaminación para la calidad del aire urbano (AIR), la alimentación, lugar de evaluación de exposición humana (HEAL), y del agua. Los objetivos de GEMS tal como fueron determinados en su inicio, eran:

- Reforzar las capacidades de monitorización y evaluación en los países participantes;
- Aumentar la validez y comparabilidad de los datos medioambientales y la información;
- Producir evaluaciones globales/regionales en campos seleccionados y recopilar información medioambiental a nivel global.

II.6 Valores Límite de Emisiones de los Estados Miembros

Tabla II.1: Contaminación atmosférica – Límites de emisiones para polvo y contaminantes metálicos [tm 026, OSPARCOM 1998]

Contaminante	País	Industrias	Unidad	Valor límite ⁵⁾
Polvo	Bélgica	Pb	mg/Nm ³	10
		Otras no-férreas	mg/Nm ³	20
	Francia	Zn/Pb piro	mg/Nm ³	10
		Zn/Pb piro	kg/h	2,5
	Alemania	No-férreas	mg/Nm ³	20
		Pb	mg/Nm ³	10
	Holanda	Zn	mg/Nm ³	30,0
		Sn	mg/Nm ³	5
		Ind. General	mg/Nm ³	25
	Noruega	Zn	kg/h	50,0
		Cu, Ni	kg/h	2,0

Continúa en la página siguiente

Contaminante	País	Industrias	Unidad	Valor límite ⁵⁾
	España	Zn	mg/Nm ³	50
		Pb (general)	mg/Nm ³	50
		Pb (refinado)	mg/Nm ³	10
		Ind. General	mg/Nm ³	150
		Fundición Cu	mg/Nm ³	150
		Refinado Cu	mg/Nm ³	300
		Hidrometalurgia Cu	mg/Nm ³	300
	Suecia	Cu, Pb,Zn	mg/Nm ³	
		Cu, Pb,Zn	t/a	20
		Cr-Ni-Pb-Zn	kg/t	250
		Cr-Ni, Pb-Zn	mat.entrada t/a	0,1 7
Arsénico	Francia	Zn/Pb piyro	kg/h	0,01
	Alemania	Todas	mg/Nm ³	1 ¹⁾
	Suecia	Cu, Pb, Zn	t/a	8
Cadmio	Francia	Zn/Pb piro	kg/h	0,2
	Alemania	Todas	mg/Nm ³	0,1 ⁶⁾
	Holanda	No-férreas	mMg/Nm ³	0,2
	Noruega	Cu	kg/h	2,0
	España	No-férreas	mg/Nm ³	17,0
	Suecia	Zn, Cu, Pb	t/a	0,8
Cobalto	Alemania	Todas	mg/Nm ³	1 ¹⁾
Cromo	Alemania	Todas	mg/Nm ³	5 ¹⁾
Cobre	Alemania	Todas	mg/Nm ³	5 ^{3) 4)}
	España	No-férreas	mg/Nm ³	5
	Suecia	Fundición Cu	mg/Nm ³	150
		Refinado Cu	mg/Nm ³	300
		Hidrometalurgia Cu	mg/Nm ³	300
Mercurio	Francia	Zn/Pb piro	kg/h	0,01
		Todas	mg/Nm ³	0.2 ²⁾
	Suecia	Zn, Cu, Pb		
		Cr, Ni, Pb, Zn	t/a g/t de mat.entrada	0,35 0,4
Manganeso	Alemania	Todas	mg/Nm ³	5 ³⁾
Níquel	Alemania	Todas	mg/Nm ³	1 ¹⁾
Plomo	Francia	Zn/Pb piro	kg/h	0,5 ³⁾
		Zn/Pb piro	t/a	50
	Alemania	Todas	mg/Nm ³	5
	España	Pb (flujo < 300 m/min)	mg/Nm ³	80
		Pb(flujo > 300 m ³ /min)	mg/Nm ³	10
	Suecia	Zn, Cu, Pb	t/a	30
Antimonio	Alemania	Todas	mg/Nm ³	5 ³⁾
	Suecia	Zn, Cu, Pb	t/a	8
Selenio	Alemania	Todas	mg/Nm ³	1 ¹⁾
Estaño	Alemania	Todas	mg/Nm ³	5 ³⁾
	Holanda	No-Férreas	mg/Nm ³	5
Teluro	Alemania	Todas	mg/Nm ³	1 ¹⁾
Talio	Alemania	Todas		0,2 ²⁾
Zinc	Francia	Zn/Pb piro	kg/h	0,15
	Suecia	Zn, Cu, Pb	t/a	40

H En Alemania:

- 1) La suma de Arsénico, Cobalto, Níquel, Selenio, Cromo(VI) y Teluro (si el flujo de masa es de 5 g/h o más) no superará 1 mg/Nm³.
- 2) La suma de Cadmio, Mercurio y Talio (si el flujo de masa es de 1 g/h o más) no superará 0,2 mg/Nm³.
- 3) La suma de Plomo, Cromo (total), Manganeso, Cobre, Antimonio, Estaño, (y algunos más), (si el flujo de masa es de 25 g/h o más) no superará 5 mg/Nm³.
- 4) Fundición de cobre catódico en un horno de cuba: la emisión de cobre copper no superará 10 mg/Nm³.
- 5) Para el cumplimiento de los valores límites, se aplican las siguientes normas
 - a) Ninguna media diaria s superará el valor límite.
 - b) 97% de las medias semihorarias no superarán 120% del valor límite.
 - c) Ninguna media semihoraria superará 200% del valor límite.
- 6) El valor límite de emisión del cadmio y sus compuestos se redujo a 0,1 mg/Nm³ (si el flujo de masa es de 0,5 g/h o más) en la 37ª conferencia de los ministros de medio ambiente federales celebrada el 21-22 de noviembre 1991.

(Apéndice): Contaminación atmosférica – Niveles de emisión alcanzables para una planta nueva que usa MTD (GB) [tm 026, OSPARCOM 1998]

Contaminante	Industrias	Concentración emitida tras eliminación (mg/Nm ³)
Total materia en forma de partículas	Zn, Pb	10
	Ni (proceso carbonílico)	30
	Ni (otros procesos)	10
Pb	Zn, Pb	2
As + Se + Te	Zn, Pb	1
Sb + Cu + Sn	Zn, Pb	2
Cd + Hg + Tl	Zn, Pb	0,5

Apéndice 2 – Valores de Emisiones Límite de Austria

Componente		NE-Metallverordnung BGBl. II 1/1998 Concentración mg/Nm ³
Polvo		20
Total C.org		50
de los que		
Benzo(•) pireno		0,1
SO ₂		300 (1,2)
		500 (3)
CO		100 (1)
		175 (2)
		250 (3)
NO ₂		250 (1)
		350 (2)
		500 (3)
Emisión en forma de vapor o partículas	Pb, Zn, Cr (excepto Cr VI), Cu, Mn, V, Sn	5 en total
	Cu	10 (7)
	As, Co, Ni, CrVI, Se, Te	I en total
	Cd, Be, Hg, Tl	0,2 en total
	de los que:	
	Cd	0,05
	Be + Hg	0,1

Tabla II.2: Contaminación atmosférica – Límites de emisiones para contaminantes no metálicos [tm 026, OSPARCOM 1998]

Componente	País	Industrias	Unidad Límite ⁴⁾	Valor
Neblina de ácido sulfúrico	Noruega	Cu, Ni	kg/h	0,75
	España	No-férreas	mg/Nm³	150
	Suecia	Zn, Cu, Pb	t/a	40
Dióxido de azufre	Bélgica	No-férreas	mg/Nm³	800
	Francia	Zn/Pb piro Zn/Pb piro kg/t H₂SO₄	t/a	10000 10
	Holanda	Zn	mg/Nm³	1200
	Noruega	Cu, Ni	kg/h	32,5
	España	Cu	mg/Nm³	1500
		No-férreas	mg/Nm³	1425
	Suecia	Zn, Cu, Pb	t/a	5000
Trióxido de azufre Dióxido de azufre +	Holanda	Zn	mg/Nm³	100
	Alemania *	No-férreas Producción de metal bruto Todas las demás	mg/Nm³ mg/Nm³	800 ¹⁾ 500 ¹⁾
	Noruega	Zn	kg/h	10
Cloruro	Noruega	Cu, Ni	kg/h	1,5
Cloro	Alemania *	Fundiciones Al	mg/Nm³	3
		Todas las demás	mg/Nm³	5 ²⁾
Acido clorhídrico	Alemania *	General	mg/Nm³	30 ³⁾
	Noruega	Cu, Ni	kg/h	2,5
	España	Cu	mg/Nm³	300
No-férreas		mg/Nm³	460	
Oxidos de nitrógeno	Alemania *	Todas	mg/Nm³	500 ¹⁾
Sustancias carcinógenas	Alemania *	Todas ⁵⁾		
		Clase I	mg/Nm³	0,1 ⁶⁾
		Clase II	mg/Nm³	1 ⁷⁾
		Clase III	mg/Nm³	5 ⁸⁾
Sustancias orgánicas	Alemania*	Todas ⁵⁾		
		Clase I	mg/Nm³	20 ⁹⁾
		Clase II	mg/Nm³	100 ¹⁰⁾
		Clase III	mg/Nm³	150 ¹¹⁾

z* para Alemania: - 1) Si el flujo de masa es de 5 kg/h o más.

2) La suma de Bromo, Cloro, Flúor, (y sus compuestos), (si el flujo de masa es de 50 kg/h o más) no superarán 5 mg/Nm.

3) Si el flujo de masa es de 0.3 kg/h o más.

4) Para el cumplimiento de los valores límites, se aplican las siguientes normas:

a) Ninguna media diaria superará el valor límite.

b) 97% de las medias semi-horarias no superarán 120% del valor límite.

c) Ninguna media semi-horaria superará 200% del valor límite.

5) Según nocividad

6) Si el flujo de masa es de 0.5 g/h o más.

7) Si el flujo de masa es de 5 g/h o más.

8) Si el flujo de masa es de 25 g/h o más.

9) Si el flujo de masa es de 0.1 kg/h o más.

10) Si el flujo de masa es de 2 kg/h o más.

11) Si el flujo de masa es de 3 kg/h o más.

Tabla 2 (Apéndice): Contaminación atmosférica. Contaminantes no-metálicos – Niveles de emisión alcanzables para una nueva planta que usa MTD (GB) [tm 026, OSPARCOM 1998]

Contaminante	Industrias	Concentración emitida tras la eliminación
Oxidos de azufre (como SO ₂)	Zn, Pb	800
Oxidos de nitrógeno (como NO ₂)	Ni	300
Fluoruros (como HF)	Ni	5

Tabla II.3: Contaminación del agua – Valores límite para emisiones en agua [tm 026, OSPARCOM 1998]

Contaminante	País	Condiciones	Industrias	Unidad	Valor límite
Plata	Bélgica	Total	Todas	mg/l	0,1
	Alemania	Muestra aleatoria cualificada o muestra mixta de 2 horas	Pb, Cu, Zn	mg/l	0.1 ²⁾
Aluminio	Alemania	Muestra aleatoria cualificada o muestra mixta de 2 horas	Al ₂ O ₃	kg/t	0,009
			Fundiciones de Al	kg/t	0,02
Arsénico	Bélgica	Total	Todas	mg/l	1
	Alemania	Muestra aleatoria cualificada o muestra mixta de 2 horas	Todas	mg/l g/t ^(*)	0,1 ²⁾ 2 ²⁾ 2)
	Noruega	Media mensual	Cu, Ni	kg/d	4
	Suecia		Zn, Cu, Pb	t/a	20
			Cr-Ni-Pb-Zn	t/a	0,001
Cadmio	España		Todas Metales disueltos	mg/l	0,5
	Bélgica	Total plantas existentes. Media mensual, Plantas existentes.	Zn, Pb	mg/l	0,9
			Zn, Pb	mg/l	0,3
		Total, plantas nuevas Media mensual, Plantas nuevas Total	Zn, Pb	mg/l	0,5
			Zn, Pb	mg/l	0,2
			Cu, Ni, Sn	mg/l	1
		Francia		Zn	mg/l
Alemania		Muestra aleatoria cualificada o muestra mixta de 2 horas	Todas	mg/l g/t	0,2 ²⁾ 3 ²⁾ 2)
			Noruega	Media mensual	Cu, Ni
Tostación de Zn y producción H ₂ SO ₄		mg/l			0,2
Planta lixiviación		kg/d			0,03
Zn		mg/l			0,2
			Zn	kg/d	0,3
Suecia		Zn, Cu, Pb	t/a	0,4	
		Cr-Ni-Pb-Zn	t/a	0,001	
	España	Media mensual	Todas Metales disueltos	mg/l	0,2
		Media diaria		mg/l	0,4
Cobalto	Bélgica	Disuelto	Todas	mg/l	3
	Alemania	Muestra aleatoria cualificada o muestra mixta de 2 horas	Todas	mg/l	1 ²⁾
	Noruega	Media mensual	Cu, Ni	kg/d	2,5

¹ Los datos de Suecia son por planta.

Continúa en la página siguiente

Contaminante	País	Condiciones	Industrias	Unidad	Valor límite
Cromo	Bélgica	disuelto	Todas	mg/l	2
		total	Todas	mg/l	5
	Alemania	total	Pb, Cu, Zn	mg/l g/t	0,5 ²⁾ 10 ^{1) 2)}
	España	Cr (III)	Todas Metales disueltos	mg/l	2
	Bélgica	Cr (VI)	Todas	mg/l	0,2
	Alemania	Cr (VI)muestra aleatoria	Pb, Cu, Zn	mg/l	0,1 ³⁾
	Noruega	Cr (VI) media mensual	Cu, Ni	kg/d	0,01
	España	Cr (VI)	Todas Metales disueltos	mg/l	0,2
Cobre	Suecia		Cr-Ni-Pb-Zn	t/a	0,025
	Bélgica	disuelto	Zn Pb Ni	mg/l	2
		disuelto	Cu	mg/l	3
		total	Zn Pb Ni	mg/l	4
		total	Cu	mg/l	6
	Alemania	Muestra aleatoria cualificada o muestra mixta de 2 horas	Todas	mg/l g/t	0,5 ²⁾ 10 ^{1) 2)}
	Noruega	media mensual	Cu, Ni Tostación de Zn y producción H ₂ SO ₄ Planta lixiviación Zn	kg/d mg/l kg/d mg/l kg/d	10 0,2 0,03 0,2 0,3
	Suecia		Zn, Cu, Pb Cr-Ni-Pb-Zn	t/a t/a	2 0,04
	España		Todas Metales disueltos	mg/l	0,2
Cianuro no combinado	Alemania	Muestra aleatoria cualificada o muestra mixta de 2 horas	Todas	mg/l	0,1 ³⁾
Hidrocarburos	Alemania	Muestra aleatoria cualificada o muestra mixta de 2 horas	Fundición Al Moldeo Al y proceso de productos semi-acabados	kg/t kg/t	0,02 0,05
Hierro	Bélgica	disuelto	Todas	mg/l	2
		total	Todas	mg/l	20
	Alemania	Muestra aleatoria cualificada o muestra mixta de 2 horas	Todas	kg/t	0,1
	Noruega	media mensual	Cu, Ni	kg/d	40
	España		Todas Metales disueltos	mg/l	2

(*) kg/t en Alemania significa kilogramo de contaminante por tonelada de metal producida

Continúa en la página siguiente

Contaminante	País	Condiciones	Industrias	Unidad	Valor límite
Mercurio	Bélgica	total	Todas	mg/l	0,1
	Alemania	Muestra aleatoria cualificada o muestra mixta de 2 horas	Todas	mg/l g/t	0,05 ²⁾ 1,0 ^{1) 2)}
	Noruega	Media mensual	Cu, Ni Tostación de Zn y producción H ₂ SO ₄ Planta lixiviación Zn	kg/d mg/l kg/d mg/l kg/d	0,01 0,1 0,02 0,03 0,05
	Suecia		Zn, Cu, Pb Cr-Ni-Pb-Zn	t/a t/a	0,1 0,01
	España	Media mensual	Todas Metales disueltos	mg/l	0,05
		Media diaria	Todas	mg/l	0,10
Níquel	Bélgica	disuelto	Todas	mg/i	3
	Alemania	Muestra aleatoria cualificada o muestra mixta de 2 horas	Pb, Cu, Zn	mg/i g/t	0,5 ²⁾ 15 ^{1) 2)}
	Noruega	Media mensual	Cu, Ni	kg/d	15
	España		Todas Metales disueltos	mg/l	2
	Suecia		Cr-Ni-Pb-Zn	t/a	0,01
Plomo	Bélgica	total	Todas	mg/l	2
	Alemania	Muestra aleatoria cualificada o muestra mixta de 2 horas	Todas	mg/l g/t	0,5 ²⁾ 15 ^{1) 2)}
	Noruega	Media mensual	Cu, Ni	kg/d	1,0
	Suecia		Zn, Cu, Pb Cr-Ni-Pb-Zn	t/a t/a	2 0,01
		España	Muestra aleatoria	Toda/metales disueltos	mg/l 0,2
Cloro libre	Germany	Muestra aleatoria cualificada o muestra mixta de 2 horas	Al (agua residual del tratamiento del gas de escape tras refinado con cloro)	mg/l	0,5 ³⁾
Fluoruro	Francia		Zn	mg/l	10
Sulfuro (disuelto)	Alemania	Muestra aleatoria cualificada o muestra mixta de 2 horas	Fundiciones Al Moldeo y semi- producción de Al	kg/t kg/t	0,3 0,3
			Pb, Cu, Zn Toda Pb, Cu, Zn	mg/l	1 ²⁾
	Bélgica	disuelto	Todas Metales	mg/l	2 ²⁾
	Alemania	Muestra aleatoria cualificada o muestra mixta de 2 horas	Pb, Cu, Zn	mg/l	2
Estaño	España		Todos Metales disueltos	mg/l	10
Talio	Alemania	Muestra aleatoria cualificada o muestra mixta de 2 horas	Pb, Cu, Zn	mg/l	1

Continúa en la página siguiente

Contaminante	País	Condiciones	Industrias	Unidad	Valor límite
Zinc	Bélgica	disuelto total	Todas Todas	mg/l mg/l	3 7
	Francia	total	Zn	mg/l	1
	Alemania	Muestra aleatoria cualificada o muestra mixta de 2 horas	Pb, Cu, Zn	mg/l g/t	1 ²⁾ 30 ^{1) 2)}
	Noruega	Media mensual	Cu, Ni	kg/d	4
			Tostación de Zn y producción	mg/l kg/d	5 0,75
			H2SO4 Planta lixiviación Zn	mg/l kg/d	5 7,5
			Electrólisis y desecho de Zn	kg/d	30
	Suecia		Zn, Cu, Pb Cr-Ni-Pb-Zn	t/y t/y	8 0,1
	España		Todas Metales disueltos	mg/l	3
Cd+Zn+Cu+Fe + Cr+Ni	Francia		Zn	mg/l	10
Ni+Cr+Cu+As + Pb	Bélgica	disuelto	Todas	mg/l	8
pH	Noruega		Lixiviación de Zn	pH	9 - 11
	España			pH	5,5 – 9,5
Sólidos en suspensión	Francia		Zn	mg/l	30
	España		Todas	mg/l	80
Hexacloro benzeno	Alemania	Muestra aleatoria cualificada o muestra mixta de 2 horas	Al (agua residual del tratamiento del gas de escape tras refinado con cloro)	mg/l	0,003
Toxicidad para peces, como factor de dilución T _p	Alemania	Muestra aleatoria cualificada o muestra mixta de 2 horas	Pb, Cu, Zn		4
AOX	Alemania	Muestra aleatoria cualificada o muestra mixta de 2 horas	Al, Pb, Cu, Zn	mg/l	1
COD	Francia		Zn	mg/l	40
	Alemania	Muestra aleatoria cualificada o muestra mixta de 2 horas	Pb, Cu, Zn	kg/t	1,5
			Al ₂ O ₃		0,5
			Fundiciones Al Moldeo y semi- producción de Al		0,3 0,5
	España			mg/l	160

Para Alemania:

¹⁾ requisito adicional para una capacidad de producción > 10 t/d

²⁾ antes de su mezcla con otras aguas residuales,

³⁾ en el lugar de generación de las aguas residuales

Tabla 3 (Apéndice) - Contaminación del agua. Niveles de emisiones alcanzables para una nueva planta que usa MTD (GB) [tm 026, OSPARCOM 1998]

Contaminante	Industrias	Concentración emitida tras la eliminación (µg/litro)
Cadmio	Zn, Pb	100
Mercurio	Zn, Pb	20

Tabla II.4: Valores límite de emisiones alemanas para procesos de incineración

	Media diaria	Media semihoraria	Media del muestreo
Polvo total	10 mg/Nm ³	30 mg/Nm ³	
Materia orgánica	10 mg C/m ³	20 mg C/m ³	
CO	50 mg CO/m ³	100 mg CO/m ³	
Compuestos inorgánicos gaseosos del cloro	10 mg HCl/m ³	60 mg HCl/m ³	
Compuestos inorgánicos gaseosos de flúor	1 mg HF/m ³	mg HF/m ³	
SO ₂ and SO ₃	50 mg SO ₂ /m ³	200 mg SO ₂ /m ³	
NO and NO ₂	200 mg NO ₂ /m ³	400 mg NO ₂ /m ³	
Σ compuestos Cd, Tl			0,05 mg metal/m ³
Compuestos Hg	0.03 mg Hg/m ³	0,05 mg Hg/m ³	
Σ compuestos Sb, As, Pb, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, V, Sn			0,5 mg metal/m ³
ΣPCDD/F			0,1 ng TE/m ³

Generalmente, estos valores son aplicables a todas las instalaciones o partes de instalaciones que queman desechos. De allí que dichos valores límite se aplican parcialmente para el tratamiento térmico de material de entrada en varias sucursales de producción secundaria de metales no-ferreos (ej. plomo, metales preciosos, níquel). Si sólo se clasifica como residuo alguna parte del material de entrada de la instalación, los valores límite se calcularán tomando en cuenta los valores límite actuales, los valores límite para la producción de metal originada y el porcentaje de entrada de residuo.

GLOSARIO

Las emisiones asociadas a la atmósfera se indican como medias diarias basadas en una medición continua y condiciones estándar de 273 K, 101,3 kPa, contenido de oxígeno medido y gas seco sin dilución de los gases con aire. En casos en los que no sea practicable una medición continua, el valor será la media a lo largo del periodo de muestreo.

Las emisiones se indican como medias diarias, a menos que se indique lo contrario.

Los valores de las emisiones de carbono total a la atmósfera no incluyen monóxido de carbono (CO).

Las emisiones asociadas al agua están basadas en una muestra aleatoria cualificada o en una muestra compuesta de 24 horas.

ppm es partes por millón. Las concentraciones de metales u otras sustancias en agua o aguas residuales se indican como total de materias solubles e insolubles.

ppb es partes por billón.

Un sistema de postcombustión es una unidad de combustión adicional especialmente diseñada, con un sistema de quemador (que no se emplea necesariamente todo el tiempo) que proporciona el tiempo, la temperatura y la turbulencia con suficiente oxígeno para oxidar los compuestos orgánicos a dióxido de carbono. Las unidades pueden estar diseñadas para utilizar el contenido energético del gas bruto con el fin de suministrar la mayor parte del aporte calórico requerido mejorar la eficacia energética.

Por MD se entienden las MTD según el Artículo 2 (11) de la Directiva.

B(a)P es benzo(a)pireno, y se utiliza como indicador del contenido de HAPs.

Un alto horno es un horno vertical que utiliza toberas para insuflar aire caliente o frío en la carga del horno con el fin de fundir su contenido (también se denomina horno de cuba con solera u horno de cuba con circulación de agua)

CWPB es una célula de ánodos de precocción con alimentación central.

DEVS4 - Test de lixiviación según la norma alemana DIN 38 414.

Por dioxinas se entienden dibenzoparadioxinas y dibenzoparafuranos policlorados (PCDD y PCDF).

I-TEQ es el equivalente de toxicidad PCDD/F.

UE es la Unión Europea.

EFTA es la Zona de Libre Comercio Europea.

PR significa Precipitador Electrostático.

Emisiones fugitivas so emisiones no capturadas o difusas.

GWP es el potencial de efecto invernadero.

Material con contenido férreo (Al, Cu) es material que incluye componentes discretos de hierro.

"Si es necesario" significa si un contaminante está presente y tiene impacto medioambiental.

Artesa: Un medio usado para transportar escoria o metal fundido.

Licuación es una técnica de refinado que comporta el calentamiento de un metal fundido a una temperatura en la que la solubilidad de las impurezas disminuye, por lo que pueden separarse.

n.d. significa no disponible.

n.det. significa no detectable.

PFC significa hidrocarburos polifluorados.

Recuperación hace referencia a la recuperación de calor. En este sector, puede ser el uso del calor de proceso para precalentar materias primas, combustible o aire de combustión. Los quemadores recuperativos están diseñados para hacer circular los gases calientes dentro del sistema de combustión para conseguir este objetivo.

PB es ánodo precocido.

RCC es revestimiento de crisol consumido.

Semis son productos semiacabados, como alambrón, hilo, extrusiones, lingotes, etc., que se utilizan para la producción de otros productos acabados.

Horno de cuba es un horno vertical que se utiliza para fundir metal.

SWPB es es una célula anódica de precocción con alimentación lateral.

Sangrado es la apertura de la toma de un horno para extraer escoria o metal fundido.

VSS es una célula anódica de Søderberg de pernos verticales.

Unidades

µg	Microgramo	kg	Kilogramo	Nm ³	Metro cúbico normal (NTP) 273 °K (0° C) 101,3 kPa (1 atmósfera)
€	Euro				
a	Año	kWh	Kilowatio hora	ng	Nanogramo
cm	Centímetro	l	Litro	ppm	Partes por millón
Cts (US)	Centavos (EE.UU.)	lb	Libras de peso (avoirdupois)	Rpm	Revoluciones (rotaciones) por minuto
d	Día	m ³	Metro cúbico	t	Tonelada
DM	Marco Alemán	mg	Miligramo	Wt.-%	Tanto por ciento en peso
g	Gramo	mm	Milímetro	°C	Grados Centígrados o Celsius
GJ	Gigajulio	MJ	Megajulio	K	Temperatura Absoluta - Kelvin
h	Hora	MWh	Megawatio hora		

Símbolos Químicos

Ag	Plata	HCl	Cloruro de hidrógeno	Pb	Plomo
Al	Aluminio	HF	Fluoruro de hidrógeno	PbO	Oxido de plomo
Al ₂ O ₃	Oxido de aluminio	Hf	Hafnio	S	Azufre
As	Arsénico	Hg	Mercurio	SO ₂	Dióxido de azufre
Au	Oro	Ir	Iridio	SO ₃	Trióxido de azufre
B	Boro	H ₂ SO ₄	Acido sulfúrico	Se	Selenio
Be	Berilio	K	Potasio	Sn	Estaño
Bi	Bismuto	K ₂ O	Oxido de potasio	Sr	Estroncio
C	Carbono	Li	Litio	Sb	Antimonio
Ca	Calcio	Mg	Magnesio	Si	Silicio
CaO	Oxido cálcico, cal	MgO	Oxido de magnesio, Magnesia	SiO ₂	Sílice, óxido de silicio
Co	Cobalto	Mn	Manganeso	Ta	Tantalio
Cd	Cadmio	MnO	Oxido manganoso	Ti	Titanio
Cl	Cloro	Mo	Molybdeno	Tl	Teluro
Cr	Cromo	Na	Sodio	Re	Renio
Cs	Cesio	Nb	Niobio (columbio)	Rh	Todio
Cu	Cobre	NO ₂	Dióxido de nitrógeno	Ru	Rutenio
F	Flúor	Ni	Níquel	V	Vanadio
Fe	Hierro	NO _x	Suma de todos los óxidos de nitrógeno	W	Tungsteno
FeO	Oxido de hierro	Os	Osmio	Zn	Zinc
Ga	Galio	Pd	Paladio	ZnO	Oxido de zinc
Ge	Germanio	Pt	Platino	Zr	Zirconio

MPs son metales preciosos: - Ag, Au y MGP

MGP son metales del grupo del platino: Ir, Os, Pd, Pt, Rh, Ru

