

01177



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

7

2eq.

FACULTAD DE INGENIERIA
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO

"ALTERNATIVA DE RECUPERACION DEL ZINC Y PLOMO A PARTIR DE LOS RESIDUOS PELIGROSOS DEL HORNO DE ARCO ELECTRICO"

T E S I S

PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRIA EN INGENIERIA (OPCION. AMBIENTAL) QUE PRESENTA I.Q.A. GLORIA ANTONIETA CHONG MORALES



DIRIGIDA POR: M. EN C. MARGARITA GUTIERREZ RUIZ

CIUDAD UNIVERSITARIA

JUNIO 1998

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

263465



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

*“... Ningún hombre
podrá revelaros nada
que no yazga aletargado
en la aurora
de vuestro conocimiento ...”*

Gibrán Jalil Gibrán

AGRADECIMIENTOS

A Dios, porque siempre está conmigo.

A Ginny, por su confianza y enseñanza.

Al Ing. Julio de Paoli, por que sin su apoyo, su interés y su confianza hubiera sido imposible la realización del presente trabajo.

A Gustavo, por su amistad, su apoyo y su trabajo, sin los cuales el proyecto no hubiera sido mejor.

Al Laboratorio de Análisis Físicos y Químicos del Ambiente, Instituto de Geografía, UNAM: Pilar, Estela, Hilda, Arcadio, Paty, Irene, Paloma, Heriberto, Silke, Carlos, Elena, Alma, José, Ricardo, Maru y Toño, porque de alguna u otra forma hicieron más sencillo el desarrollo del proyecto .

A la GTZ, en especial, al Dr. Bertram Nagel.

Al Centro Experimental Tecamachalco del Consejo de Recursos Minerales, al Laboratorio de Metalurgia de la Facultad de Química (UNAM), al Laboratorio de Ingeniería Aeroespacial del Instituto de Ingeniería (UNAM), al Laboratorio de Peña Colorada, al Ing. Rufino Lozano del Laboratorio de Rayos X del Instituto de Geología (UNAM), al Laboratorio de Físico-Química y al Laboratorio de Química Marina (Q.F.B. Susana Santiago) del Instituto de Ciencias del Mar y Limnología, al Laboratorio del Posgrado de Ingeniería Ambiental, a Gabriela de la Paz de la Biblioteca Conjunta de la Facultad de Ingeniería (DEPFI, UNAM) y al Instituto de Geografía.

Por el tiempo dedicado y sus opiniones para la presentación correcta de mi tesis, a la Dra. Georgina Fernández, al M. en C. Constantino Gutiérrez y al M. en I. José Luis Martínez.

A mis amigos, Rosi, José Luis, Chivis y Germán que estuvieron conmigo en el tiempo preciso, además de Salem, que siempre estuvo a mi lado en la escritura del presente trabajo.

A Alejandra Aguayo, Antonio Ávalos, Arturo Fuentes y Juan Luis Morales por sus conocimientos.

Y a todos y cada uno de mis amigos que siempre estuvieron al tanto del seguimiento de mi trabajo con el interés de verlo finiquitado.

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN.....	1
I. ANTECEDENTES.....	5
1.1 GENERALIDADES DE LA PRODUCCIÓN DE ACERO	5
1.2 TECNOLOGÍAS ACTUALES PARA LA PRODUCCIÓN DE ACERO	7
1.3 MATERIA PRIMA Y COMBUSTIBLE DEL HORNO DE ARCO ELÉCTRICO (HAE)	10
1.3.1 <i>Chatarra</i>	10
1.3.2 <i>Coque</i>	11
1.3.3 <i>Oxígeno</i>	11
1.4 EMISIONES DEL HAE.....	12
1.4.1 <i>Escoria</i>	12
1.4.2 <i>Compuestos orgánicos volátiles</i>	13
1.4.3 <i>Monóxido y dióxido de carbono</i>	13
1.4.4 <i>Óxidos de nitrógeno</i>	13
1.4.5 <i>Dioxinas</i>	13
1.4.6 <i>Polvo</i>	14
1.5 SITUACIÓN ACTUAL DE LA INDUSTRIA GENERADORA DE POLVO DE HAE EN MÉXICO	16
1.6 TECNOLOGÍAS PARA EL MANEJO AMBIENTALMENTE SEGURO DEL POLVO RESIDUAL DE HAE.....	20
II. PARTE EXPERIMENTAL.....	27
2.1 CARACTERIZACIÓN	27
2.1.1 <i>Toma y preparación de las muestras</i>	27
2.1.2 <i>Análisis físicos</i>	28
2.1.3 <i>Análisis químicos</i>	35
2.1.4 <i>Análisis de toxicidad de acuerdo a la NOM-053-ECOL-1993</i>	39
2.1.5 <i>Análisis de la escoria</i>	40
2.2. TRATAMIENTO DEL POLVO DE HAE	41
2.2.1 <i>Lixiviación</i>	42
2.2.2 <i>Desarrollo experimental</i>	46
2.3 ANÁLISIS DE RESULTADOS	53
2.3.1 <i>Lixiviación ácida</i>	53
2.3.2 <i>Lixiviación básica y separación magnética</i>	54
2.3.3 <i>Prelavado</i>	57
2.3.4 <i>Cementación</i>	58
2.3.5 <i>Lavado</i>	58
2.3.6 <i>Fusión</i>	59
2.3.7 <i>Toxicidad del residuo</i>	60
2.4 ANÁLISIS ESTADÍSTICO DEL TRATAMIENTO DE LIXIVIACIÓN BÁSICA	61
2.5 DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	64
III. EVALUACIÓN ECONÓMICA DEL TRATAMIENTO DE RECUPERACIÓN	68
IV. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	79
BIBLIOGRAFÍA.....	81

APÉNDICES	88
APÉNDICE A: MÉTODOS ANALÍTICOS	88
<i>Análisis físicos</i>	88
<i>Análisis químicos</i>	90
APÉNDICE B: MÉTODO ESTADÍSTICO PARA EL TRATAMIENTO	97
<i>Modelo de efectos fijos</i>	97
ANOVA.....	98
<i>Método de la Mínima Diferencia Significativa</i>	98
APÉNDICE C: CÁLCULOS DE LA EVALUACIÓN ECONÓMICA	99
<i>Inversión de capital total</i>	99
<i>Costo total de producción</i>	100
<i>Valor presente</i>	101
<i>Valor presente neto</i>	101
APÉNDICE D: INFORMACIÓN COMPLEMENTARIA SOBRE LA CHATARRA, EL ZINC Y EL PLOMO	102
<i>Clasificación de la chatarra</i>	102
<i>Importancia del zinc</i>	104
<i>Importancia del plomo</i>	106
APÉNDICE E: FACTORES DE SALUD (TOXICOLOGÍA) Y AMBIENTALES.....	107

ÍNDICE DE CUADROS

		Página
Cuadro 1.1	Origen de algunos elementos de importancia en el polvo de HAE para su recuperación y para el ambiente.	15
Cuadro 1.2	Producción anual de acero en el HAE en México (toneladas).	16
Cuadro 1.3	Composición promedio del polvo reportado por las acerías mexicanas con HAE.	19
Cuadro 1.4	Resumen de los resultados de las pruebas de toxicidad del polvo de HAE en México (mg/L).	19
Cuadro 1.5	Disposición del polvo de HAE en México.	20
Cuadro 1.6	Procesos High-Temperature Metals Recovery (HTMR).	21
Cuadro 1.7	Procesos hidrometalúrgicos complementados con los procesos electrometalúrgicos.	23
Cuadro 1.8	Procesos híbridos.	23
Cuadro 1.9	Procesos de estabilización (física y química).	24
Cuadro 1.10	Procesos de vitrificación.	24
Cuadro 1.11	Características técnicas y económicas de los tratamientos más utilizados para el polvo de HAE.	25
Cuadro 1.12	Porcentaje promedio de uso de los tratamientos para el polvo de HAE a nivel mundial.	25
Cuadro 1.13	Costos de operación por tonelada de zinc producido (\$ USA).	26
Cuadro 2.1	Peso específico del polvo de HAE.	28
Cuadro 2.2	Densidad del polvo de HAE.	28
Cuadro 2.3	Contenido de humedad en el polvo de HAE.	29
Cuadro 2.4	pH en agua del polvo de HAE.	29
Cuadro 2.5	pH en CaCl ₂ del polvo de HAE.	30
Cuadro 2.6	Conductividad del polvo de HAE.	30
Cuadro 2.7	Tamaño de partícula del polvo de HAE.	31
Cuadro 2.8	Separación magnética del polvo de HAE.	34
Cuadro 2.9	Separación magnética en húmedo del polvo de HAE.	34
Cuadro 2.10	Estructuras de los compuestos del polvo de HAE.	35
Cuadro 2.11	Fluorescencia de rayos X del polvo de HAE.	36
Cuadro 2.12	Contenido de metales en el polvo de HAE.	38
Cuadro 2.13	Concentración de aniones en el polvo de HAE.	37

	Página	
Cuadro 2.14	Prueba de toxicidad (NOM-053-ECOL-1993) del polvo de HAE.	39
Cuadro 2.15	Composición de la escoria del HAE.	40
Cuadro 2.16	Toxicidad de la escoria según la NOM-053-ECOL-1993.	40
Cuadro 2.17	Solubilidad de los metales en la lixiviación ácida con H ₂ SO ₄ .	53
Cuadro 2.18	Recuperación de los elementos en la lixiviación ácida (por ciento).	54
Cuadro 2.19	Condiciones de cada muestra en la lixiviación básica.	54
Cuadro 2.20	Solubilidad de los metales en sosa cáustica.	55
Cuadro 2.21	Recuperación del polvo de HAE en la lixiviación básica (por ciento).	57
Cuadro 2.22	Solubilidad de los elementos en el prelavado.	57
Cuadro 2.23	Recuperación de cada metal en el cemento (por ciento).	58
Cuadro 2.24	Concentración presente de los metales en las diferentes etapas del lavado.	59
Cuadro 2.25	Elementos presentes en el residuo sólido respecto de la concentración del polvo de HAE (por ciento).	59
Cuadro 2.26	Toxicidad del residuo del tratamiento de lixiviación con sosa.	60
Cuadro 2.27	Porcentaje de recuperación de zinc, análisis estadístico.	61
Cuadro 2.28	Análisis de varianza de la recuperación del zinc.	61
Cuadro 2.29	Porcentaje de recuperación del plomo, análisis estadístico.	62
Cuadro 2.30	Análisis de varianza de la recuperación del plomo.	62
Cuadro 2.31	Comparación de la concentración del polvo internacional respecto a la obtenida en el actual trabajo (% en peso).	65
Cuadro 3.1	Capacidad y costos de los equipos.	68
Cuadro 3.2	Equipo y tiempos de trabajo.	69
Cuadro 3.3	Requerimientos por tonelada de polvo alimentado.	69
Cuadro 3.4	Inversión de capital total.	70
Cuadro 3.5	Costo total de producción diaria en el año 1997.	72
Cuadro 3.6.a	Flujo de efectivo considerando constante el precio del zinc.	74
Cuadro 3.6.b	Flujo de efectivo con incremento en el precio del zinc.	75

	Página	
Cuadro 3.6.c	Flujo de efectivo con incremento en el precio del zinc y la asociación de las acerías del mismo municipio.	76
Cuadro 3.7	Costos de otras alternativas para el manejo del polvo de HAE.	78
Cuadro A.1	Fluorescencia de rayos X.	90
Cuadro B.1	Análisis de varianza.	98
Cuadro D.1	Clasificación de la chatarra según la DGN-B-318-1968.	103
Cuadro D.2	Composiciones de los grados comerciales del zinc, %.	104
Cuadro E.1	Toxicidad de los principales elementos de interés en el polvo de HAE.	108

ÍNDICE DE FIGURAS

		Página
Figura 1.1	Horno de arco eléctrico.	8
Figura 1.2	Ubicación de plantas productoras de acero en HAE a partir de chatarra.	17
Figura 2.1	Casa de bolsas (sistema de captación de polvos).	27
Figura 2.2	Distribución de tamaño de partícula.	31
Figura 2.3	Diagrama de flujo de la lixiviación básica.	48
Figura 2.4	Solubilidad del zinc.	55
Figura 2.5	Solubilidad del plomo.	56
Figura 2.6	Solubilidad del cadmio.	56
Figura 3.1	Variación del precio del zinc (LME).	73
Figura 3.2	Variación del precio del plomo (LME).	73
Fotografía 1	Partículas esféricas.	32
Fotografía 2	Conglomerados esponjosos.	32
Fotografía 3	Partículas de tamaño menor a 10.0 μm .	33
Fotografía 4	Porosidad de las partículas (esferas huecas).	33

RESUMEN

Se analizó física y químicamente el polvo residual, considerado por la legislación ambiental vigente como peligroso por su contenido de plomo y cadmio, principalmente, generado por el horno de arco eléctrico utilizado para producir acero al carbón a partir de chatarra de una industria mexicana mediana de acería en México.

El polvo se forma durante la fusión de la chatarra (1,600°C) cuando parte de los componentes presentes se combinan con el aire. Las partículas del polvo son esféricas menores a 11 μm que se agrupan formando conglomerados. Se compone de estructuras complejas (ferritas) y óxidos de los elementos presentes en la chatarra. Contiene casi todos los metales conocidos incluyendo los denominados tierras raras, pero en mayor concentración están presentes el hierro (28%), el zinc (25%) y el plomo (13%). Cada aglomerado está formado por una parte de óxidos insolubles y óxidos de elementos potencialmente tóxicos solubles en medio ligeramente ácido.

Debido a la alta concentración de zinc en el polvo y dado que en México sólo existe un tratamiento de recuperación del zinc mediante un proceso pirometalúrgico que por su alto costo muy pocas acerías mexicanas medianas y pequeñas lo utilizan, se investigó la posibilidad de recuperar el zinc y el plomo a través de un proceso hidrometalúrgico utilizando NaOH. Con lo cual se logró una máxima recuperación de zinc del 51% y del plomo de 19% utilizando una concentración de sosa de 450 g/L, a 95°C durante 4 horas.

Con base en los precios de 1997 (US\$1,322.77/ton Zn y US\$623.91/ton Pb), el costo estimado del tratamiento por tonelada de zinc recuperado es de \$12,355.05 al día considerando una recuperación mayor del 42% (240 g de sosa por litro) y para el caso del plomo es de \$148.48 por kg producido al día con una recuperación del 18%, lo que no resulta rentable considerando que el costo total de producción al día es de \$30,050.93 y las ventas son de \$25,641.09. Por lo que la asociación de acerías a nivel regional sería lo más apropiado para hacer rentable la recuperación del zinc y del plomo.

INTRODUCCIÓN

La normatividad ambiental adoptada en la actualidad por la gran mayoría de los países, incluyendo a México, ha impuesto restricciones en la regulación de las emisiones contaminantes al aire, al agua y al suelo, así como en la generación de ruido y de residuos. Estas restricciones han provocado que muchas industrias modifiquen sus procesos y la forma de administrar sus empresas. Las regulaciones establecen límites máximos de contaminantes presentes en las emisiones de aire y en las descargas de agua, así como la clasificación y posible forma de disposición de los residuos. Sin embargo, el objetivo deseable específico sería que las emisiones de aire estuvieran libres de gases dañinos y partículas, las descargas de agua deberían tener calidad de reúso y los residuos deberían ser reducidos, minimizados, reusados o reciclados, así como restaurar los sitios de disposición de residuos. Las presiones gubernamentales y sociales a las industrias son motivos para establecer en un tiempo razonable soluciones que ofrezcan incentivos económicos y deudas limitadas a las mismas empresas [INE, 1996, Iannazzo, 1997].

El presente estudio se enfoca al polvo, residuo industrial peligroso, que genera la industria del acero en México cuyo equipo principal de proceso sea el horno de arco eléctrico (HAE).

La industria del acero en México que utiliza HAE ha tenido un desarrollo muy importante en la capacidad de producción en las últimas décadas. Por ejemplo, en 1996 alcanzó la cantidad de 5.1 millones de toneladas y sigue una tendencia de crecimiento [INE, 1996], lo que representa aproximadamente el 39% de la producción nacional de acero [Sánchez, C., 1997].

A las empresas que utilizan HAE generalmente se les conoce como “mini-siderúrgicas”. Estos hornos inicialmente entraron al mercado en los segmentos de productos de acero especial. Con el paso del tiempo, gracias a los bajos costos de operación, las pequeñas siderúrgicas comenzaron a crecer y competir en líneas de productos hasta ese momento exclusivas de las grandes acerías (siderúrgicas integradas). El desarrollo comenzó con la fabricación de barras para después generar platos, varillas, tubos, rieles y luego vigas y hojas estructurales. Para finales de 1997, la capacidad de producción de los HAE de hojas planas alcanzó los 20 millones de toneladas a nivel mundial [Iannazzo, 1997].

La industria del acero que utiliza HAE recicla o funde varios millones de toneladas de productos usados de acero (chatarra) como fuente de hierro que, de otra manera, serían desechados como basura [INE, 1996] y los rellenos sanitarios estarían ocupados por lo menos un tercio más. La cantidad de chatarra ferrosa

utilizada en la industria del acero calificó a esta industria como la número uno en el reciclaje [Crawford, 1990, Collins, 1997].

En comparación con el mineral de hierro, la composición de la chatarra es altamente variable porque los productos de acero frecuentemente son recubiertos, unidos o combinados con otros materiales o compuestos no ferrosos. De esta forma la chatarra se convierte en una mezcla altamente "contaminada" por muchos elementos y compuestos ajenos al proceso de producción de acero. Los procesadores de chatarra y las acerías pueden eliminar algunos de los componentes no ferrosos antes de la fundición en el HAE. Sin embargo, el horno en sí mismo juega un gran papel de separación y purificación. Las altas temperaturas que se alcanzan en el horno provocan la volatilización de muchos contaminantes (metales) captados en un sistema colector de gases y polvos (casa de bolsas). La formación del polvo se debe a una rápida condensación de los metales más volátiles, como el zinc y el plomo, que al entrar rápidamente en contacto con el aire forman sus respectivos óxidos [Lloyd *et al.*, 1978, Iannazzo, 1997, Collins, 1997].

El estudio de las propiedades físicas y químicas del polvo es de gran importancia, porque a partir de dicha información se ha podido determinar el manejo adecuado para tratar el residuo y aplicar opciones de manejo efectivas a bajos costos en países como E.E.U.U.A., Canadá, España, Francia y Alemania.

El polvo se puede definir como un conjunto de aglomerados de partículas microfinas complejas que contienen diferentes proporciones de una gran variedad de componentes químicos. Su composición depende de la chatarra utilizada, del acero a producir y de las condiciones y procedimientos de operación. Presentando mayor cantidad de hierro, zinc y plomo, en términos generales [Eacott *et al.*, 1984, Xia *et al.*, 1997].

Dicho polvo es un residuo industrial peligroso porque al exponerlo inapropiadamente en el ambiente o en un relleno sanitario el plomo, el cadmio, el níquel y el cromo hexavalente, entre otros, presentes en menor o mayor grado pueden ser lixiviados por la lluvia y ser arrastrados hasta los mantos freáticos.

En 1996 se generaron en México 91,800 toneladas de polvo y la producción a nivel mundial fue de 3.5 millones de toneladas. Esperando un aumento en la generación del polvo en los próximos años dado al crecimiento en la producción de acero [INE, 1996, Iannazzo, 1997].

En la actualidad se siguen evaluando los aspectos económicos y ambientales de disponer el polvo o de producir subproductos que puedan ser reciclados o reusados [Collins, 1997]. Para lo cuál, se están tomando en cuenta criterios económicos (mínimo costo de capital y de operación), riesgos de operación

(porcentajes de recuperación, productos con un alto valor agregado), riesgos ambientales (cambios en la legislación ambiental, tecnologías disponibles) y facilidad de implementación (simplicidad del manejo) [Southwick, 1997].

Los altos costos de confinamiento han provocado un incremento en el desarrollo de las tecnologías de reciclaje para disminuir los residuos tóxicos y para generar subproductos valiosos.

Los procesos de vitrificación y los que involucran la recuperación de metales a través de la volatilización utilizan una gran cantidad de energía intensiva (temperatura y presión) y resultan caros. Los procesos HTMR (High Temperature Metals Recovery) son técnicamente viables, pero no económicos, y menos aún cuando no existen grandes cantidades de metales recuperables, sin embargo, son los más utilizados actualmente [Rehmann, 1996].

Entre los tratamientos más baratos se encuentran la estabilización, la concentración y la hidrometalurgia [IISI, 1995].

Es importante señalar que para desarrollar y establecer una nueva tecnología se debe definir el producto final. Por lo que, en el caso particular del zinc, se considera a la hidrometalurgia como el único proceso que tiene la capacidad de recuperarlo con una alta pureza a través de la electrólisis y obtener así un proceso económico [Cook, 1997].

El estudio del tratamiento evaluado en el presente trabajo se realiza a nivel laboratorio y se limita al proceso de lixiviación, como un paso de la investigación para poder establecer los requerimientos técnicos principales del proceso en la recuperación de zinc y de plomo, para optimizar *a posteriori* las etapas de operación involucradas y desarrollar la planta piloto como una etapa siguiente al presente proyecto.

Asimismo, considerando que la generación de productos con valor agregado minimizan los costos, es necesario tomar en cuenta el aspecto económico ya que es lo que dicta el rumbo respecto a la disposición o a la recuperación del residuo.

La información citada establece los objetivos del presente trabajo:

1. Caracterizar física y químicamente el polvo generado por el horno de arco eléctrico de una acería mexicana.
2. Evaluar un tratamiento de recuperación de metales con base en la caracterización realizada.
3. Evaluar la factibilidad de aplicación del tratamiento estudiado desde el punto de vista económico.

Es importante considerar que el presente trabajo es un procedimiento de aplicación en cuanto a la caracterización y a la recuperación de metales a partir del polvo de HAE desde el punto de vista ambiental y económico. Además de que es necesario el seguimiento de otros estudios para conseguir una opción más económica y eficiente para el manejo de este residuo peligroso acorde con la situación económica y técnica de las empresas mexicanas de la producción del acero a partir de horno de arco eléctrico.

I. ANTECEDENTES

1.1 Generalidades de la producción de acero

El acero involucra una enorme variedad de aleaciones en las cuales el principal componente es el hierro, con un contenido superior al 50%. Al impartir al acero las propiedades que requiere para generar los diferentes productos, se adicionan ciertos elementos de aleación en cantidades diversas; como es el caso del carbono que se considera el más importante, ya que la mayor parte de los aceros lo contienen, así como el manganeso, el tungsteno, el cromo, el níquel, el vanadio y el silicio, entre otros [Lyman, 1970].

De acuerdo a la concentración de carbono -proporciona dureza al hierro- las aleaciones se clasifican en: hierros (abajo del 0.03% en peso de C), hierros fundidos o colados (arriba del 1.5% en peso de C) y en arrabio o hierro en lingotes (0.03-1.5% en peso de C). Desde el punto de vista comercial se clasifican como: aceros al carbón, aceros de baja aleación (hierro dulce) y aceros de alta aleación (acero inoxidable). Los aceros al carbón se utilizan para la fabricación de carrocerías de autos, maquinaria, barcos, contenedores, para construir estructuras de edificios, etc.; mientras que los aceros de baja aleación se usan en aplicaciones con propiedades especiales, como la fabricación de partes para maquinarias sometidas a altas tensiones, tren de aterrizaje de los aviones, herramientas de mano, engranes y aceros estructurales con alta resistencia. Los aceros de alta aleación son resistentes a la corrosión y a la oxidación, y también poseen una buena apariencia, por lo que se usan para producir partes de jets, equipos químicos, recubrimientos de mesa, utensilios de cocina y herramientas de cortado [McGannon, 1971].

Existen testimonios de que la producción de aleaciones de hierro ya se realizaba desde hace 5,000 años en China, India, Egipto y Grecia, pero probablemente su descubrimiento se remonta a épocas anteriores. Es posible, que el hierro se descubriera por accidente cuando se colocaban piedras que contenían minerales de hierro en una fogata y quedaban expuestas al carbón vegetal caliente. Bajo estas condiciones, el carbón reduce al hierro contenido en los minerales, produciendo piezas esponjosas de este elemento que pueden ser recuperadas del residuo del fuego. Los minerales más importantes de hierro que pudieron estar disponibles para el hombre primitivo son: magnetita (Fe_3O_4), hematita (Fe_2O_3), carbonato (FeCO_3) y piritita (FeS_2), mientras que las fuentes de hierro metálico se limitaban al hierro contenido en los meteoritos, el hierro nativo contenido en la roca basáltica y los metales ferrosos hechos por el hombre [McGannon, 1971, Collins, 1997, Apraiz, s.f.].

El desarrollo de la industria del acero continuó: perfeccionamiento de los hornos, sustitución de combustibles, creación de diferentes tipos de acero, introducción de diversos metales (aleaciones), mejoramiento en la calidad del acero (protección) y la creación de eficientes procesos de producción [Jackson, 1966, McGannon, 1971, Sánchez, C., 1997].

El desarrollo ha continuado dada la necesidad económica de producir acero por medio del proceso de reducción directa, sin tener que obtener primero arrabio a partir del mineral para luego transformarlo en acero líquido, a partir de lo cual se crean realmente procesos para la fabricación en gran escala [Jackson, 1966, McGannon, 1971, Apraiz, s.f.]:

- El procedimiento Bessemer ácido o neumático (1856) utilizaba hierro líquido fundido de bajo contenido en fósforo y azufre, porque solamente contemplaba la eliminación de las impurezas mayores del hierro como silicio, manganeso y carbono mediante su oxidación. Para evitar la generación de un acero desproporcionado y alcanzar un calentamiento suficiente, así como la desoxidación parcial del acero, se adicionaba manganeso después de la inducción de aire.
- El procedimiento Bessemer básico (1876) podía utilizar arrabio con alto contenido en fósforo, ya que se agregaba cal para que la escoria formada absorbiera al fósforo del metal fundido.
- En el procedimiento Martin-Siemens o de "Hogar abierto" (1856) el oxígeno para la combustión se toma del aire o se infiltra en el horno desde la atmósfera gracias a la ayuda de la máquina de vapor, donde el sistema de fundición se basa en un sistema regenerativo que consistía en precalentar el aire proporcionado al horno para alcanzar temperaturas muy altas, eliminando al fósforo del baño; lo cual favorece la utilización de la chatarra para la fabricación de acero de la mejor calidad y con diferentes composiciones.

El desarrollo del dínamo favoreció que la electricidad se convirtiera en una fuente de energía para la producción de acero y marcó el inicio de la era del "Horno de arco eléctrico" (HAE). El primer HAE fue diseñado por Wilhelm von Siemens en 1878, quien construyó un horno con dos electrodos insertados horizontalmente a través de la pared de crisol creando un arco sobre la carga y calentándola por radiación. El Dr. Paul Heroult, en 1899, operó exitosamente en forma comercial el primer horno de arco eléctrico para la producción de acero, cuya producción solo consistía de aceros especiales de alta calidad (aleaciones) [McGannon, 1971]. Este horno ha resultado tan versátil que su producción ha llegado a ser de la misma calidad que la de los aceros Martin-Siemens ordinarios con carga íntegramente de chatarra [Jackson, 1966]. Este horno comenzó a utilizarse en México en 1948 [Sánchez, C., 1997].

En 1937 se desarrolló en Alemania el proceso para extraer el oxígeno del aire, a partir de lo cuál se creó, en 1949, el "Horno básico de oxígeno" que produce aceros al carbón equivalentes en calidad al acero del horno de "Hogar abierto básico" porque el oxígeno puro cumple la función de refinación del arrabio líquido al acero [Jackson, 1966].

El "Horno básico de oxígeno (BOF, Basic Oxygen Furnace)" sustituye rápidamente al "Horno de hogar abierto" debido a que la oxidación del baño se realizaba por el oxígeno del aire o por el que contienen los minerales de hierro o la chatarra. Mientras que en el BOF el suministro del oxígeno de alta pureza es por la parte superior del horno a gran velocidad sobre la superficie del baño a través de un tubo vertical o lanceta [Jackson, 1966, McGannon, 1971, Apraiz, s.f.].

El HAE sustituye gradualmente a los hornos de "Hogar abierto" y al "Básico de oxígeno" debido a que tiene la capacidad de generar el calor necesario, utilizar chatarra como materia prima, producir toda clase de acero y su instalación es sencilla y menos costosa [Edgar, 1985, Collins, 1997, Apraiz, s.f.].

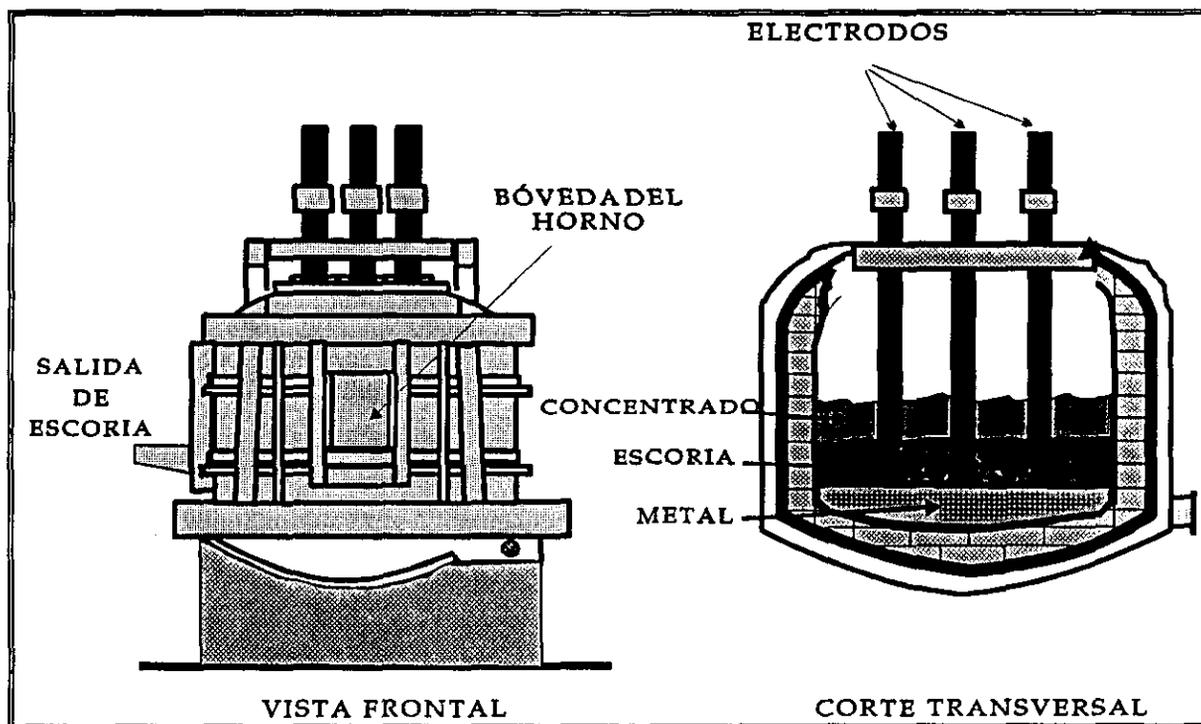
1.2 Tecnologías actuales para la producción de acero

Son tres los hornos que en la actualidad se utilizan en gran escala para la producción de acero. Su uso depende de la materia prima, de los combustibles utilizados (las temperaturas necesarias para la fundición del acero se alcanzan mediante el uso de combustibles fósiles, de energía eléctrica o de una combinación de ambos) y de los costos de operación y mantenimiento. Dichos hornos se describen someramente a continuación:

1. Horno de hogar abierto o Martin-Siemens. El hogar rectangular, amplio y poco profundo contiene al metal y a la escoria flotando en su superficie. El calor es proporcionado mediante una flama luminosa grande que opera sobre la superficie de la escoria. Permite controlar el contenido de azufre y evitar la presencia de nitrógeno en el acero. Acepta en su carga chatarra, caliza, mineral y/o metal caliente. Con este procedimiento se producen rieles de acero, tubos soldados, tubos sin costura, productos enrollados, barras, alambre, hierro colado o fundidos y metal soplado para el proceso duplex [INE, 1996, McGannon, 1971].
2. Horno básico de oxígeno. Es un horno cilíndrico largo de proceso neumático que involucra un soplado potente de oxígeno de alta pureza en la superficie del baño del acero fundido. El calor requerido se obtiene por la oxidación de los elementos en la carga (preferentemente caliente y con un contenido de chatarra inferior al 40%) [McGannon, 1971].

3. Horno de arco eléctrico. La materia prima -chatarra de acero, hierro esponja o una mezcla de ambos- se funde por el calor que se genera cuando la corriente eléctrica pasa entre dos electrodos de carbono o grafito que generan un arco eléctrico. Para alcanzar el intervalo de temperatura necesaria (1,400-1,620###C) no solamente se llega a utilizar el arco suministrando energía eléctrica, sino que se introduce al horno una corriente de oxígeno y, en ocasiones, de gas natural (figura 1.1). El HAE es flexible, mantiene un excelente control de la temperatura y las pérdidas de elementos de aleación caros son mínimas. Produce todo tipo de aceros especiales, al carbón y de aleaciones [McGannon, 1971, INE, 1996, Collins, 1997].

Figura 1.1 Horno de arco eléctrico.



Actualmente, el HAE es el más competitivo en el mundo por su alta eficiencia y porque genera un bajo nivel de residuos [Collins, 1997]. Presenta varias ventajas importantes con respecto a los otros tipos de hornos [INE, 1996]:

1. Puede utilizar hasta 100% de chatarra como carga para el horno.
2. Reduce el costo de inversión ya que para procesar la chatarra solamente se requiere un horno de arco eléctrico.
3. Produce grados de acero con muy bajo contenido de fósforo.
4. La ausencia de una fuente de calor oxidante permite que la carga, que ha sido "desoxidada", no se vuelva a oxidar rápidamente.
5. Puede operar con una mínima presencia de escoria y se puede ajustar y controlar fácil y rápidamente.

6. El control de la composición de la escoria también permite el control de la composición del acero. Este hecho conforma la base de la versatilidad y, posiblemente, el éxito de los HAE. Mediante un manejo apropiado de la escoria se puede lograr una alta eficiencia en la recuperación de elementos oxidables de la chatarra, como cromo, manganeso y los elementos indeseables, como el azufre, pueden eliminarse eficientemente después de que la escoria oxidante es reemplazada por la escoria reductiva.
7. Proporciona un buen control del contenido de carbón durante la fundición.
8. Las cargas del horno pueden volverse a fundir con el objeto de desulfurar el acero.

El desarrollo del HAE inicia en 1920 cuando se empiezan a utilizar los electrodos de grafito, en vez de carbón, logrando una sustancial reducción en su consumo. En 1926, Snyder construyó una entrada por la parte superior del horno para realizar la carga, en vez de utilizar una puerta lateral, con la ayuda de unos "baldes". En 1939 se utilizó por primera vez el control remoto de los electrodos. La potencia eléctrica es suministrada a través de un bajo voltaje especial y generadores de alta corriente. El revestimiento o refractario utilizado para resistir las altas temperaturas [Baker *et al.*, 1985]) se construyó de ladrillo de sílica (SiO_2) hasta finales de la década de los 40's, a partir de entonces se utiliza material con alto contenido de aluminio para el techo y materiales ácidos para el hogar y las paredes. Los materiales básicos son utilizados en hornos que utilizan alto poder de energía eléctrica para la producción de lingotes. A partir de 1953 se empezaron a hacer pruebas para utilizar el oxígeno como suplemento de energía (descarburación y reducción de la cantidad de energía eléctrica utilizada) [Edgar, 1985].

En 1970 los HAE comenzaron a tener un gran auge debido a que el criterio predominante fue el de alta productividad para reducir los costos fijos: disminución del tiempo de colada de entre cuatro y ocho horas a una hora, disminución del consumo de energía, incremento en la capacidad del transformador y mejora de la calidad de los electrodos de grafito, de los paneles de agua de enfriamiento, de los quemadores de oxígeno, de los inyectores de oxígeno y carbón/cal, del tapado de la escoria libre, de la escoria espumosa, de los brazos de corriente al electrodo, del enfriamiento atomizado (*spray*) al electrodo y de la automatización del proceso [Jones, 1995].

A partir de 1980 el HAE logró una mayor penetración comercial con productos de alta calidad y alto valor agregado, como las barras de acero especial, las estructuras pesadas y las hojas planas enrolladas. El énfasis en la productividad siguió el siguiente criterio [Jones, 1995]:

- dar mayor flexibilidad al proceso considerando la materia prima y la energía disponible;
- incrementar la productividad al mismo tiempo que mejorar la eficiencia de energía;
- mejorar la calidad del acero terminado, y;
- llevar a cabo los requerimientos ambientales a un costo mínimo.

Las mejoras en el HAE continúan y dentro de las últimas se encuentran los hornos de ultra gran poder, los hornos de cazo (reducción del volumen del polvo generado e incremento en la concentración de zinc) y el gran uso del oxígeno [IISI, 1995, Collins, 1997]. Por otra parte, las tecnologías mejoradas del quemador *oxyfuel*, de la escoria espumosa y de la post-combustión han ayudado a una oxidación eficiente del monóxido de carbono y a una formación límite de los óxidos de nitrógeno (NOx), así como a reducir el consumo de energía eléctrica más del 30% [Grieshaber *et al.*, 1996].

“La industria del acero en los países industrializados ha ido disminuyendo rápidamente su dependencia de las siderúrgicas integradas¹. El reemplazo de los altos hornos y de oxígeno que utilizan minerales de hierro como materia prima por el horno de arco eléctrico que utiliza chatarra, es una consecuencia natural de la madurez industrial. Un tercio del acero producido en 1996 estuvo en manos de los HAE en todo el mundo”, Iannazzo (1997).

1.3 Materia prima y combustible del horno de arco eléctrico (HAE)

La materia prima que utiliza el HAE es la chatarra de hierro y acero. El combustible y el oxidante son el coque y el oxígeno, respectivamente. Sus características principales se mencionan a continuación:

1.3.1 Chatarra

La chatarra comenzó a tener gran importancia como fuente de hierro después de la Segunda Guerra Mundial. Su condición física y composición varían enormemente, por lo que de acuerdo a su origen se puede clasificar en (apéndice D) [McGannon, 1971, INE, 1996]:

¹ La industria siderúrgica conocida como integrada es aquella que contiene los cinco procesos de conversión: preparación de los minerales de hierro, producción del coque, obtención del hierro, obtención del acero, y laminado y acabado [INE, 1996].

- chatarra circulante o de retornos
- chatarra de proceso o industrial y
- chatarra de capital o recuperada.

La chatarra circulante, la de proceso y la de capital de gran tamaño contienen un bajo porcentaje de contaminantes. En cambio, la que proviene del equipo de capital de "corta duración" está contaminada con diversos materiales que producen impurezas en el acero y la generación de una gran cantidad de desechos (escoria, polvo y humo).

Asimismo, la chatarra es una fuente secundaria de zinc, ya que este metal se utiliza desde finales de los años 40's para proteger al acero de la corrosión, pudiéndose recuperar en forma de metal, polvo o compuesto químico.

1.3.2 Coque

El coque o el grafito es la fuente de carbono que se debe añadir en un exceso del 0.25 al 0.5% respecto al porcentaje final deseable en el acero (aproximadamente 0.1%) después de la fase oxidante, para favorecer el "hervido" del baño ocasionado por el desprendimiento de monóxido de carbono. Asimismo, ayuda a la formación de la escoria, necesaria para la refinación del acero [McGannon, 1971, Apraiz, s.f.].

1.3.3 Oxígeno²

Su finalidad es oxidar (reacciones de refinación) ciertas impurezas de la chatarra como el silicio, el carbono y el fósforo. Las materias oxidadas pasan a formar parte de la escoria o escapan en estado gaseoso. Debido a que el hierro y el manganeso también se oxidan, es importante alcanzar las condiciones de trabajo que reduzcan al mínimo la oxidación del hierro al tiempo que eliminan las impurezas indeseables. Así pues, mejora el rendimiento térmico, acelera la etapa de fusión, reduce el consumo de energía eléctrica, aumenta el consumo de electrodos sensiblemente y acorta la operación.

Las principales fuentes de oxígeno son: aire, oxígeno puro, mineral bruto de hierro, caliza, y la humedad y herrumbre que contiene la chatarra. En la actualidad, lo más común es utilizar oxígeno puro suministrado por plantas criogénicas, en lugar del aire atmosférico. Esto se debe, principalmente, a que el

² McGannon, 1971, Apraiz, s.f.

nitrógeno del aire absorbe grandes cantidades de calor y puede impedir que ciertas reacciones de oxidación se lleven a cabo.

1.4 Emisiones del HAE

El impacto ambiental producido por la industria siderúrgica merece atención por el elevado consumo de energía y materias primas, los efluentes gaseosos, líquidos y sólidos que produce (algunos de relevancia por la cantidad y otros por el contenido de sustancias tóxicas) y el impacto que dichos efluentes pueden producir en el ambiente, de no ser controlados satisfactoriamente [INE, 1996].

Durante el proceso de fundición de la chatarra metálica en los HAE se generan materiales secundarios (escoria, gases y polvo) ricos en metales y subproductos que pueden ser recuperados para su reuso y para reducir su impacto.

1.4.1 Escoria

Herty, en 1934, caracterizó a la escoria de la siguiente manera:

“Las escorias son líquidos complejos que consisten principalmente de silicatos de calcio con varios compuestos y óxidos en solución o suspensión. Las escorias básicas son aquellas en las que predomina la cal y la magnesia (MgO); las escorias ácidas son aquellas en las que predomina la sílice y también existe un amplio rango de escorias intermedias que pueden ser débilmente básicas o débilmente ácidas. En estas escorias, el óxido de hierro puede estar en solución o combinado y el grado de oxidación de la escoria depende de la cantidad de óxido de hierro libre contenido y de las características físicas que permiten que el óxido de hierro se disuelva en el metal” [Edgar, 1985].

La escoria se forma a través de la adición de mezclas de óxidos y de fundentes (caliza, cal y espatofluor) o por las inevitables y a veces deseables reacciones [Edgar, 1985]. Proporciona información acerca del control del proceso de la producción de acero, de la limpieza del acero, de la durabilidad del refractario, del consumo de energía, de la composición química del acero y de la velocidad de la producción del acero [Conejo *et al.*, 1989].

1.4.2 Compuestos orgánicos volátiles

Los compuestos orgánicos volátiles (COV) pueden provenir de la grasa o el aceite contenido en la chatarra o del carbón o coque. En el HAE los COV se generan en la zona del plasma alrededor de los electrodos por medio de la vaporización y rompimiento de las uniones, y a través de reacciones químicas involucradas en estas uniones. Se considera que la cantidad de cloro presente en el horno influye en la cantidad total de emisiones de los hidrocarburos [Geddis, 1992, Jones, 1995].

1.4.3 Monóxido y dióxido de carbono

Cuando el oxígeno es inyectado por la lanceta al horno reacciona con el carbono para producir monóxido de carbono (CO). Si, además, el carbón inyectado hace contacto con el óxido ferroso (FeO), se produce una mayor cantidad de CO. En consecuencia, el mineral se reduce a hierro metálico cuando el oxígeno en el óxido de hierro se combina con algo del monóxido de carbono para formar dióxido de carbono (CO₂). Típicamente, arriba del 10% del CO no quemado en el horno entra al sistema de captación secundario durante el término de la fundición. Es importante señalar que una alta relación de CO/CO₂ indica que la combustión no se ha completado en el HAE [McGannon, 1971, Jones, 1995, Alchalabi *et al.*, 1996].

1.4.4 Óxidos de nitrógeno

Los óxidos de nitrógeno (NO_x) se forman cuando el nitrógeno del aire pasa a través del arco formado entre los electrodos. Algunos NO_x son generados por los quemadores del HAE [Jones, 1995].

Cuando existen bajas relaciones CO/CO₂, se genera una alta concentración de NO_x. La formación de los NO_x es dominado por la fijación térmica del nitrógeno atmosférico a través del mecanismo Zeldovich ($N_2 + O \rightarrow NO + N$). Un ambiente reductor puede inducir al NO regresar a N₂ ($NO + N \rightarrow N_2 + O$) [Alchalabi *et al.*, 1996].

1.4.5 Dioxinas

Las dioxinas son subproductos de los procesos de incineración y su control depende fuertemente del control del proceso. Se forman durante la oxidación de combustibles, especialmente de materiales que contienen cloro. El mayor

contribuyente de dioxinas es el PVC que cubre la chatarra seguido por la chatarra aceitosa. Las dioxinas se capturan en la casa de bolsas. En la formación de dioxinas se ha encontrado que varios factores tienen un efecto [Jones, 1995]:

- las concentraciones altas de carbono y cloro favorecen la formación de dioxinas
- el carbono actúa como sorbente para compuestos precursores de la formación de dioxinas
- el vapor de agua ayuda a inhibir al cloro y a reducir la formación de dioxinas
- el cobre actúa como un fuerte catalizador para la formación de dioxinas
- la alúmina (Al_2O_3) incrementa la efectividad del cobre como catalizador de la reacción
- el hierro, el zinc, el manganeso y el cobre, así como sus respectivos óxidos, ayudan a catalizar la formación de las dioxinas
- la inyección de amoníaco en el gas de salida del sistema ayuda a inhibir la formación de dioxinas
- el carbón activado puede ser utilizado para eliminar las dioxinas del flujo de gas.

Actualmente se han creado sistemas sofisticados para el control no sólo de las partículas sino también de los gases tóxicos (CO , NO_x y COV), minimizando su formación y asegurando que otros sean destruidos antes de salir del sistema. En todos los casos donde se utiliza menor cantidad de energía eléctrica, las emisiones netas de CO , CO_2 y NO_x son reducidas en términos generales debido a que gran parte de la electricidad se produce a través del quemado de combustibles fósiles [Jones, 1995]. Una forma de reducir las emisiones de CO y NO_x es con cámaras de post-combustión [Alchalabi *et al.*, 1996].

1.4.6 Polvo

El polvo de HAE se produce cuando el vapor generado por la fusión de la chatarra se condensa al salir del horno [Eacott *et al.*, 1984].

El polvo contiene óxidos de elementos potencialmente tóxicos (EPT), especialmente de plomo y de cadmio, y en mínima proporción, que no es el caso de México, de cromo, de níquel y de otros elementos, como arsénico y/o selenio, que pueden solubilizarse bajo las condiciones ambientales, el cuadro 1.1 presenta la fuente de algunos de estos elementos. El tamaño de las partículas del polvo (0.1 a 10 μm) corresponde a la fracción respirable, lo que aumenta el riesgo de toxicidad durante su generación, transporte y manejo [INE, 1996]. Consiste principalmente de zincferrita, magnetita, hierro metálico, carbón, y cloruros de sodio y potasio. Contiene aproximadamente hasta un 6% de humedad [Wu *et al.*, s.f.].

Este residuo es catalogado en la Legislación Ambiental Mexicana como INE RP2.7/03, con la clave K061 en E.E.U.U.A., NA9380 en Canadá y 312 15 en Alemania [INE, 1996].

Cuadro 1.1 Origen de algunos elementos de importancia en el polvo de HAE para su recuperación y para el ambiente.

Elemento	Origen
Zinc	Chatarra galvanizada, material de construcción.
Plomo	Llantas, soldaduras, pinturas base para autos, aleaciones bajas, carbón.
Cadmio	Pinturas base para autos, aleaciones bajas, carbón.
Cromo	Pinturas base para autos, aleaciones altas, producción de acero inoxidable.
Níquel	Aleaciones altas, producción de acero inoxidable.

[INE, 1996]

La cantidad de polvo que se genera por tonelada de chatarra introducida al HAE depende, básicamente, del porcentaje de hierro oxidado. La calidad del polvo depende de la carga de material (chatarra) que entra al HAE y de las aleaciones utilizadas [Stockham, 1990, INE, 1996, Kunes, s.f.].

El proceso químico involucrado en la generación del polvo de HAE se describe a continuación [Chung-Lee y Ming-Shing, 1993]:

“Los procesos de difusión y las reacciones en los límites de las fases oxidan al metal fundido durante la transferencia del oxígeno a la interfase metal-escoria en formación en el siguiente orden: Fe_2O_3 , Fe_3O_4 y FeO . Al mismo tiempo, la formación de CO en el baño, que ayuda a la ebullición del mismo, puede ser el causante de la estructura porosa de las partículas gruesas; burbujas que son atacadas por gotas de óxido de hierro líquido y/o metal líquido, oxidándolo en varios grados mientras solidifican y enfrían, produciendo polvos de óxido de hierro. El manganeso, elemento de aleación, es parcialmente oxidado y pasa a la interfase metal-escoria, mientras que los otros elementos de aleación (como Cu, Ni, Sn, Mo, Co, As y W) permanecen en el líquido fundido.

El zinc metálico generalmente no es usado como elemento aleante en el acero inoxidable, pero el hierro y el acero usualmente son recubiertos con este elemento para protegerlos de la corrosión. El proceso de galvanizado recubre el metal con una cubierta de zinc que consta de tres capas diferentes. La porción interior representa una sección de la base del acero, mientras que la capa exterior es considerada como puro zinc. La fase intermedia es una capa de aleación que puede dividirse en dos aleaciones diferentes de hierro y zinc ($FeZn_3$ y $FeZn_7$). Al fundir chatarra de hierro o acero galvanizado en un HAE, el zinc metálico se vaporiza fácilmente por su relativamente bajo punto de ebullición (907°C). Cuando

se funden las aleaciones del hierro (FeZn_3 y FeZn_7) o de la chatarra, se forman metales líquidos en el proceso de fundido. El manganeso y el zinc metálicos del acero líquido se oxidan a sus correspondientes óxidos (MnO y ZnO) cuando están en contacto FeO u oxígeno, con su subsecuente elevación a la interfase metal-escoria. A altas temperaturas, cuando el ZnO está en contacto con Fe_2O_3 o Fe_3O_4 se forma muy rápidamente una solución de ZnFe_2O_4 , que resulta inmisible con el FeO . Por el otro lado, el MnO es inmisible con los óxidos de hierro como el Fe_2O_3 , Fe_3O_4 y FeO , formando rápidamente soluciones sólidas de MnFe_2O_4 , $(\text{Mn,Fe})\text{Fe}_2\text{O}_4$ y $(\text{Mn,Fe})\text{O}$, respectivamente. Desde la superficie hacia el interior del líquido se forman: $(\text{Mn,Fe})\text{Fe}_2\text{O}_4$, $(\text{Mn,Fe})\text{Fe}_2\text{O}_4\text{-Fe}_3\text{O}_4$, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-(Mn,Fe)O}$ y $(\text{Mn,Fe})\text{O}$. En el punto en el cual el carbono se separa y sale, estas capas de óxidos pueden ser atomizadas por el CO saliente, produciendo polvo de ferritas (espinelas), tanto $(\text{Mn,Zn})\text{Fe}_2\text{O}_4$ como $(\text{Mn,Zn})\text{Fe}_2\text{O}_4\text{-Fe}_3\text{O}_4$, al solidificar y enfriarse las gotas".

1.5 Situación actual de la industria generadora de polvo de HAE en México

De acuerdo a la investigación realizada en 1996 por el Instituto Nacional de Ecología (INE), existen en México 21 empresas que utilizan el horno de arco eléctrico para la producción de acero a partir de chatarra. Dichas industrias están clasificadas como "fundición y laminación de hierro y acero" por el Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática (INEGI) y son denominadas semi-integradas. La capacidad instalada total es de 9,660,900 ton/año y su distribución geográfica en la República Mexicana se presenta en la figura 1.2, mostrando también el tamaño de las empresas.

El HAE es una tecnología con gran aceptación en México debido a que la materia prima (chatarra) resulta barata y la operación es relativamente sencilla.

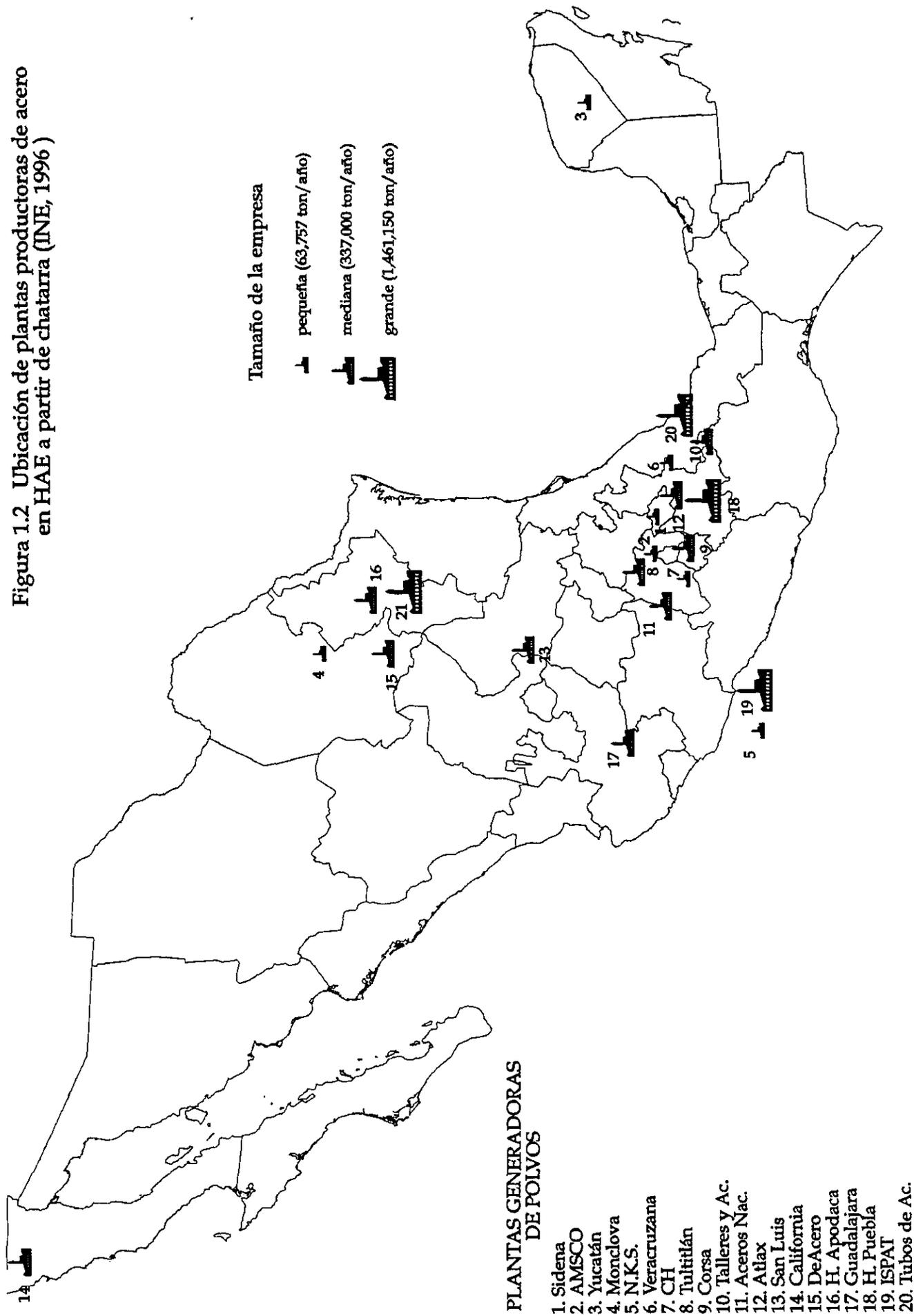
Algunas empresas utilizan hierro esponja y chatarra como materia prima, y otras solamente chatarra; en total se generaron 6,390,595 toneladas de acero a partir de chatarra del HAE en 1994. La producción se muestra en el cuadro 1.2.

Cuadro 1.2 Producción anual de acero en el HAE en México (toneladas).

Año	1990	1991	1992	1993	1994
A partir de hierro esponja	1,779,963	1,757,120	2,084,175	2,388,442	2,759,723
A partir de chatarra	1,821,482	1,770,667	2,046,446	2,572,476	3,630,872
Total	3,601,445	3,527,787	4,130,621	4,960,918	6,390,595

[INE, 1996]

Figura 1.2 Ubicación de plantas productoras de acero en HAE a partir de chatarra (INE, 1996)



La producción de acero en HAE aumentó de 1990 a 1994 un 56.4%. Por otra parte, la producción de acero, a partir de chatarra, sufrió un incremento del 50.2%.

Con la información proporcionada en el cuadro 1.2, se estimó un incremento a partir de chatarra del 16% de producción total en el HAE para 1996.

Las principales materias primas utilizadas a nivel nacional son: chatarra, hierro esponja, cal, grafito, cal dolomítica, ferromanganeso, sílice-manganeso, ferrofósforo, sílice-calcio, aluminio y ferrosilicio. Los energéticos empleados son: electricidad, gas natural y oxígeno.

Las empresas grandes utilizan chatarra de primera y de segunda (apéndice D), mientras que las medianas y pequeñas de todo tipo. En el caso particular del presente estudio se utiliza chatarra de 2ª y 3ª, sucia, rebabas, carrocerías y electrodomésticos, tipo I-grado b y c, tipo III-grado b y tipo IV-grado d.

Con respecto a la supervisión del tipo de materia prima utilizada, sólo un 66.6% realizan algún tipo de control previo al fundido especialmente inspección visual, mientras que el resto no aplica ningún control de calidad a su materia prima. Por otra parte, solamente el 50% de las empresas miden el nivel de radiación de la chatarra que emplean y el 85.7% la pretratan. Los métodos más utilizados de pretratamiento son el ajuste mecánico del tamaño, el precalentamiento y la oxidación.

Con relación al polvo residual del HAE, actualmente, sólo tres empresas no cuentan con sistema de captación de polvos, y de las acerías restantes se estimó una generación de 68,800.7 ton de polvo en 1994. Además, se obtuvo un factor de generación de 18 kg de polvo por tonelada de acero producido a nivel nacional. Por otra parte, se consideró una generación de polvo aproximadamente del 1.2% con respecto a la carga. En el centro y noreste del país se generan las mayores cantidades de polvo (21.3 y 25.7%, respectivamente). Con base al factor 18 y a la producción esperada de acero para 1996, se estimó una generación de 91,800 ton de polvo; no obstante, este valor puede llegar a ser mayor pues existe una gran demanda a nivel internacional de aceros especiales producidos en los países en vías de desarrollo, ya que los países industrializados tratan de reducir las fuentes potenciales de dispersión de los metales en el ambiente.

También se realizó un promedio de la composición del polvo generado a partir de datos reportados por algunas empresas del país (cuadro 1.3) y de la concentración de elementos tóxicos de acuerdo a la prueba de toxicidad mexicana NOM-053-ECOL-1993 (cuadro 1.4).

Cuadro 1.3 Composición promedio del polvo reportado por las acerías mexicanas con HAE.

Elemento	% en polvo
Al	0.49
As	0.01
Ba	0.10
Ca	4.00
Cd	0.51
Cl	2.45
Cr	0.14
Fe	33.90
Hg	0.01
K	1.80
Mg	3.00
Mn	4.96
Na	1.90
Ni	0.03
Pb	2.24
S	0.62
Se	0.04
Si	3.90
Zn	16.30

[INE, 1996]

El 33.3% del polvo generado por algunas acerías mexicanas con HAE resultó peligroso debido a las concentraciones de cadmio en el lixiviado y el 69.2% por el contenido de plomo. Ninguno resultó peligroso por su contenido de cromo. Un total de 66.7% resultaron peligrosos debido al cadmio y plomo.

Cuadro 1.4 Resumen de los resultados de las pruebas de toxicidad del polvo de HAE en México (mg/L).

Elemento	Límite establecido (%)	Medida
Cadmio	1.0	4.57
Cromo	5.0	1.32
Plomo	5.0	23.83

[INE, 1996]

Por otra parte, aproximadamente el 50% del polvo generado en México se dispone en tiraderos municipales y/o propios, o simplemente en zonas aledañas a la

planta. De las empresas que lo confinan en vertederos propios, sólo dos lo hacen en forma de peletizado. En cuanto a las que lo destinan a plantas para reproceso, generalmente lo canalizan a cementeras y los que lo envían para la recuperación del zinc lo hacen a la empresa mexicana denominada Zinc Nacional, S.A. de C.V. (cuadro 1.5). Esta última recupera óxido de zinc y el sulfato de zinc, el primero se utiliza para ganado y el segundo se utiliza en la minería para la flotación de los minerales, en la producción de cerámicas y, además, cumple con el grado agrícola.

Cuadro 1.5 Disposición del polvo de HAE en México.

Método de disposición	Porcentaje
Confinamiento en tiradero público	26
Confinamiento en tiradero propio	26
Venta a reprocesadores	11
Envío a planta recuperadora de zinc	15
Envío ocasional a planta recuperadora de zinc	3.6
Reciclado en el propio horno	7.4
Ningún tipo de disposición	11

[INE, 1996]

1.6 Tecnologías para el manejo ambientalmente seguro del polvo residual de HAE

Existen industrias que solo almacenan el polvo para luego disponerlo y otras que lo utilizan como materia prima, tal es el caso de la industria de la cerámica, la producción de ladrillos y cemento, la construcción de caminos (pavimentos) y la producción de fertilizantes y micronutrientes [INE, 1996, Southwick, 1997]. Sin embargo, también existen tecnologías para la recuperación de metales, como zinc y plomo, siendo las más utilizadas los tratamientos metalúrgicos (pirometalurgia³ e hidrometalurgia - ver subcapítulo 2.2 -).

Los procesos más utilizados actualmente para la recuperación de zinc a alta temperatura (HTMR, High-Temperature Metals Recovery)⁴ se muestran en el cuadro 1.6, enunciando el producto de zinc obtenido, otros productos y un breve comentario de importancia. Es importante señalar que el requerimiento esencial de un proceso térmico para el polvo es crear subproductos que cumplan estrictamente con las especificaciones ambientales. El segundo requerimiento es la recuperación de la mayor cantidad de metales valiosos. Estos tratamientos involucran en su mayoría la utilización de un condensador "splash" para recuperar el zinc y

³ La pirometalurgia fue el primer intento de tratamiento para el polvo de HAE.

⁴ Reconocido por la EPA como la "mejor tecnología disponible demostrada (BDAT)".

calcinado para el óxido, removiendo óxidos de plomo y cadmio, haluros y algunos álcalis [Stockham y McGee, 1990].

Cuadro 1.6 Procesos High-Temperature Metals Recovery (HTMR).

Proceso	Producto de zinc	Otros productos	Comentarios
Horno rotatorio Waelz	ZnO crudo	Cloruro de Pb/Cd. Material rico en hierro. Escoria rica en hierro.	Reciclado del hierro. Los halógenos se remueven por el lavado. Comercial.
Zia technology (IRRS, Inclined Rotary Process System)	ZnO crudo. Zn grado PW ⁵ . Aleación de Zn (83% Zn, 0.1% Pb).	Solución de sal. <i>Ferrolime</i> (ferrocal). Aleación de plomo (2% Zn, 67% Pb).	Los halógenos se remueven por el lavado.
Proceso SKF Plasmadust	Lodo rico en zinc (óxido)	Aleación de hierro. Escoria.	Trata polvos de aleación. Comercial.
Proceso de Reducción Directa (INMETCO)	ZnO crudo	Aleación de hierro. Escoria (<i>Ferrolime</i>). Solución de sal.	Trata polvos de aleación. Comercial.
Reactor de flama HRD	ZnO crudo (90% Zn)	Escoria rica en hierro (97% Pb, 99% Cd)	Comercial
ISP (Imperial Smelting Process)	Metal de zinc	Metal de plomo	Comercial
Laciede	Metal de zinc grado PW (59% Zn)	Hierro metalizado (2.5% Zn, 69% Pb)	Modificación del diseño Elkem
Proceso de horno MS Half-Shaft	ZnO crudo	Escoria	---
Enviroplas	Metal de zinc grado PW (97% Zn)	Plomo crudo. Escoria. Aleación de hierro.	Piloto: investigación de opciones de pretratamiento
Plasma Ausmelt	ZnO crudo	Escoria	Piloto: Comercial para la recuperación de otros metales

⁵ Ver apéndice D.

Continuación cuadro 1.6

Procesos	Procedimiento de zinc	Otros productos	Comentarios
ESI-MetWool	ZnO crudo	Lingote de hierro. Escoria.	Estudio piloto terminado
Shaft Furnace	ZnO crudo	Lingote de hierro. Escoria.	Planta de demostración (1997)
IMS-Tetronics	Zn grado PW	Metal de plomo. Escoria inerte. Aleación de hierro.	Comercial
Hiplas	Metal de zinc	Material reciclado de hierro. Escoria inerte. Metal de plomo.	Comercial
AllMet	Metal de zinc (98% Zn, 0.05%-1.5%)	Hi-Carbon DRI (75-85% Fe, 90% metalizado, 4-6% carbón, 2-6% CaO, 1-3% MgO y 1-3% SiO ₂) Metal de plomo (98% Pb, 2% Zn). Sales de cloruros de sodio y potasio (60-80% NaCl, 20-40% KCl, <1 ppm Pb, <1 ppm Zn).	Operación

[Labee, 1990, Litz, 1991, INE, 1996, Burnham *et al.*, 1997, Iannazzo, 1997, Southwick, 1997, Xia *et al.*, 1997]

Asimismo, se enuncian en los siguientes cuadros (1.7 a 1.10) otros tratamientos utilizados para la recuperación del zinc, de otros elementos y de otros materiales.

Los subproductos de hierro se pueden reciclar haciendo una mezcla previa con *coke breeze*, ya que los óxidos se reducen, por lo que las zincferritas se pueden convertir a óxidos [Cook, 1997].

Los metales no son destruidos por los tratamientos de estabilización (cuadro 1.9), sólo son atrapados o encapsulados, por lo que existe una degradación latente de la matriz y por tanto una lixiviación de los metales pesados atrapados. Es una opción a corto plazo. Los materiales utilizados para formar las matrices son cal, cemento, aluminosilicatos y materiales *pozzolónicos* [Cook, 1997].

Cuadro 1.7 Procesos hidrometalúrgicos complementados con los procesos electrometalúrgicos.

Proceso	Producto principal	Otros productos	Comentarios
Ezinex	Metal de zinc	Residuo de hierro reciclable al HAE. Cemento de Pb-Cu-Cd.	Comercial
MRT	ZnO	Metal de Pb. Metal de Cd (>95%). Material rico en hierro.	En vías de comercialización
Lixiviación a presión	Sulfato de Pb/Zn	Hematita (Fe ₂ O ₃)	Estudios piloto terminados
Modificación del proceso Zincex	Metal de Zn	Cemento Pb/Cd. Residuo de FeO.	Piloto
Cashman	ZnO	Cemento Pb/Cd. Óxido de hierro reciclable.	Planta de demostración
Cebedeau	Polvo de zinc metálico	Metal de plomo. Material rico en hierro.	Operación

[Frenay *et al.*, 1986, Burnham y Walsh, 1997, Myerson, 1997, Southwick, 1997, Xia y Pickles, 1997]

Cuadro 1.8 Procesos híbridos.

Proceso	Producto principal	Otros productos	Comentarios
Horno Waelz con calcinado	ZnO crudo	Cloruro y óxido de Pb/Cd. Escoria rica en hierro.	Reciclaje del material rico en hierro. Comercial.
MRT (horno de hogar rotatorio)	ZnO (intención grado farmacéutico)	DRI. Metal de plomo. Metal de cadmio. Material rico en hierro.	Comisionado
Pro-Tech	Metal de zinc	DRI. Chatarra grado plomo Solución de sal.	En construcción, trata todos los residuos
IBDR-ZIPP	Metal de zinc y ZnO	Lingote de hierro. Escoria.	Comercializado

Continuación cuadro 1.8

Proceso	Producto de zinc	Otros productos	Comentarios
Ezinex (NH ₄ Cl) (BDAT)	Metal de zinc, grado PW o HG	Residuo de hierro reciclable al HAE. Cemento de Pb-Cu-Cd.	Comercial

[Burnham y Walsh, 1997, Southwick, 1997, Xia y Pickles, 1997]

Cuadro 1.9 Procesos de estabilización (física y química).

Proceso	Producto de zinc	Otros productos	Comentarios
Super Detox	-	Polvo estabilizado	Comercial, autorizado para deslistar al polvo como residuo peligroso
CALX-BRIQ (reúso)	-	Mezcla de cal	Comercial

[Burnham y Walsh, 1997]

Cuadro 1.10 Procesos de vitrificación.

Proceso	Producto de zinc	Otros productos	Comentarios
Vitrificación	-	Vidrio Fnt. Vidrio cerámico.	Sin éxito
Reciclaje inorgánico	-	Vidrio Fnt. Vidrio cerámico.	Expansión

[Burnham y Walsh, 1997]

Como última elección de tratamiento una vez estabilizado o eliminado de la lista de residuos peligrosos el polvo de HAE, se considera disponerlo en un confinamiento controlado o en un relleno sanitario donde se corre el riesgo de la generación de lixiviado, además de que es costosa.

El cuadro 1.11 muestra una comparación de los tratamientos más utilizados, HTMR e hidrometalurgia, tomando en cuenta costos y factibilidad técnica.

Por otra parte, en el cuadro 1.12 se muestra cómo se han utilizado las diversas opciones de tratamientos desde 1990, cambiando su porcentaje de uso por las presiones ambientales y gubernamentales impuestas, así como por la cuestión económica.

Cuadro 1.11 Características técnicas y económicas de los tratamientos más utilizados para el polvo de HAE.

Reoxidación de los elementos	Difícil de disolver el zinc de las zinc ferritas
Producto de calidad	Interfieren impurezas en el proceso de recuperación
Implica operaciones propias de un horno (economía de escala, gases ⁶)	Complejidad (el solvente debe ser muy selectivo, recuperable, barato, no tóxico ni corrosivo)
Transportación del polvo (problemático por ser un material ultrafino y costoso)	Sensible a la composición de entrada
Costoso	Menos costoso

[Burnham y Walsh, 1997]

Cuadro 1.12 Porcentaje promedio de uso de los tratamientos para el polvo de HAE a nivel mundial.

1990		1997		1997 (estimado)	
Relleno sanitario	72	Horno Waelz	82.48	Horno Waelz	72.5
Recuperación del zinc	14.5	Relleno sanitario	12.51	Relleno sanitario	29.63
Fertilizante	8.9	Fertilizante	2.42	Estabilización	22.5
		Misceláneos, deslistado	1.48	Otros, recuperación del zinc	7.5
				Fertilizante	< 2%

[McAloon, 1990, citado por Hepworth *et al.*, 1993, Burnham y Walsh, 1997, Southwick, 1997]

Cómo se ha mencionado, el factor económico es de importancia para la elección de un tratamiento, por lo que en el cuadro 1.13 se muestran los costos principales involucrados de ciertos tratamientos que pueden ser implementados en el sitio de generación.

⁶ Las operaciones de fundición y tostación generan polvo y gases que deben ser capturados y limpiados. Las casas de bolsa lo hacen, pero aunque la eficiencia llegue a ser del 99.5% significa que 4.5 kilogramos de polvo no son capturados por cada tonelada de material [Cook, 1997].

Cuadro 1.13 Costos de operación por ton de Zn producido (\$ USA).

Proceso	Costo de operación de aplicación	Costo de transporte de material	Costo de transporte de energía
Ezinex	450	198	54
RLE (fundición electrolítica)	532	154	143
ISP (Imperial Smelting Process)	776	62	178
Electrotérmico	530	80	58
Sosa cáustica y electrólisis	1090	92	-

[Eacott *et al.*, 1984, Cook, 1997]

No existen opciones para el manejo de los polvos que sean aplicables a todo el universo de empresas, por lo que se considera necesario establecer diferentes alternativas, dependiendo de las características de cada empresa acería generadora del polvo de HAE, así como del polvo mismo. Se considera que, a pesar de la oposición de las organizaciones ecologistas no gubernamentales, el reúso de los polvos conforma la mejor opción, al menos mientras la sociedad industrial basada en el uso del acero prevalezca y, por lo tanto, se produzca chatarra [INE, 1996].

Por lo expuesto, se presenta en el siguiente capítulo la caracterización del polvo de HAE para evaluar sus propiedades y el uso o recuperación subsecuente que se puede dar al residuo.

Para seleccionar la tecnología adecuada se deben considerar los siguientes aspectos: costos de inversión y producción, mercado del zinc u óxido de zinc, subproductos, sensibilidad al costo de energía, dificultades operativas asociadas a la escala y su "amabilidad" con el ambiente [INE, 1996].

II. PARTE EXPERIMENTAL

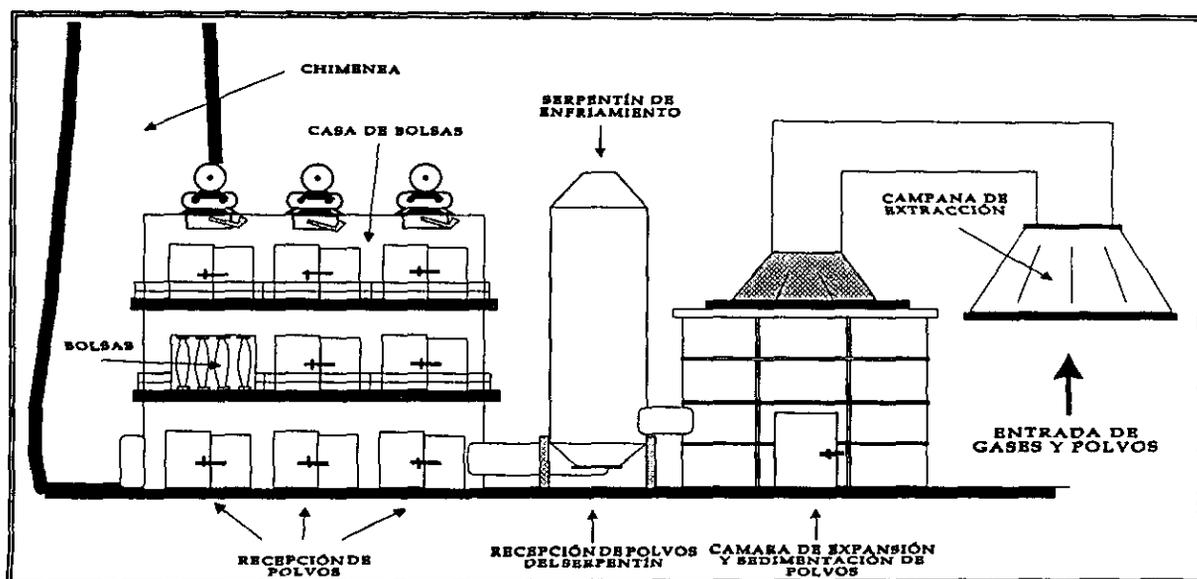
2.1 Caracterización

2.1.1 Toma y preparación de las muestras

Se colectó aproximadamente 1.5 kilogramos del polvo por día en bolsas de polietileno con cremallera integrada durante una semana de producción en el mismo punto de muestreo a partir de un depósito de concreto que recolecta los polvos provenientes del sistema de captación, casa de bolsas (figura 2.1) para transportarse ese mismo día al laboratorio. Lo anterior se basó en la consideración de que el proceso de producción de acero a partir del horno de arco eléctrico de la empresa en estudio (mediana) es un proceso intermitente, con la misma producción de acero al día. Además de que no se contó con la participación de otras acerías, el tiempo necesario para un mayor número de muestras y el material suficiente de análisis.

Las partículas del polvo son menores a $11 \mu\text{m}$ (p. 30), por lo que el molido no fue necesario y se prepararon directamente las muestras compuestas. Se tomaron 500 g de cada una de las seis muestras y fueron pasadas tres veces por un cuarteador de cono. Posteriormente, se mezclaron en un muestreador Jones del cual se extrajo la muestra compuesta de 500 g para realizar los análisis subsecuentes.

Figura 2.1 Casa de bolsas (sistema de captación de polvos).



2.1.2 Análisis físicos⁷

◆ Densidad

Esta propiedad resulta de importancia para conocer la masa del polvo de HAE con respecto al volumen. Primero se obtiene el peso específico (cuadro 2.1) con respecto al alcohol isopropílico, dado que sus características humectantes son superiores a las del agua para el polvo de HAE (con el agua se forman lamas provocando interferencias en el análisis).

Cuadro 2.1 Peso específico del polvo de HAE.

Muestra	Peso específico
1	4.0226
2	4.1444
3	4.3345
promedio	4.1672

El promedio en el cuadro 2.1 significa que la densidad del polvo de HAE es 4.1672 veces mayor que la densidad del alcohol isopropílico a una temperatura de 20°C (cuadro 2.2).

Cuadro 2.2 Densidad del polvo de HAE.

Muestra	Densidad (g/ml)
1	3.1603
2	3.2560
3	3.4052
promedio	3.2738

Si bien las densidades de los principales constituyentes del polvo de HAE son todas superiores a 5.0 (por ej., magnetita 5.18, óxido de hierro (II) 5.7, óxido de plomo (II) 9.53, zincferrita 5.33 y zincita 5.61; (p. 35), la presencia de constituyentes menos densos como calcita, carbón (2.27) y dolomita (2.85) ocasiona una disminución de la densidad observada. También la naturaleza de esferas huecas de muchas de las partículas del polvo de HAE, como se observa en las fotografías obtenidas por microscopía de barrido (p. 32), contribuye a disminuir la densidad por el aire encapsulado.

⁷ Los procedimientos para determinar cada propiedad física se encuentran en el apéndice A.

♦ Humedad

La humedad del polvo ayuda a determinar cual sería el manejo apropiado del mismo, tanto para el almacenamiento como para el transporte. El cuadro 2.3 muestra una baja concentración real de vapor de agua en el polvo de HAE, lo que indica que el polvo es seco.

Cuadro 2.3 Contenido de humedad en el polvo de HAE.

Muestra	% humedad
1	0.89
2	0.86
3	0.85
promedio	0.866

♦ pH

Se utilizan dos métodos de medición para el pH, ya que es importante determinar si se aplica un tratamiento básico o ácido en la posible recuperación de metales a partir del polvo, o simplemente una estabilización.

- pH en relación 1:5 (polvo-agua)

Cuadro 2.4 pH en agua del polvo de HAE.

Muestra	pH
1	9.88
2	9.90
3	9.92
promedio	9.90

- pH en relación 1:2 polvo-CaCl₂ 0.01 M

Al sustituir el agua de la suspensión con la solución de cloruro de calcio (CaCl₂) se atenúa el efecto salino, ya que la concentración salina se uniformiza y el pH resulta independiente de la proporción en que se diluye la muestra.

Cuadro 2.5 pH en CaCl₂ del polvo de HAE.

Muestra	pH
1	10.02
2	10.00
3	10.15
promedio	10.06

♦ Conductividad

El cuadro 2.6 muestra la conductividad del polvo, a partir de la cual se puede determinar la concentración de sales y de cationes.

Cuadro 2.6 Conductividad del polvo de HAE.

Muestra	Conductividad (µmhos/cm)
1	14.7
2	14.9
3	14.5
promedio	14.7

Concentración de sales = $640 \times 14.7 = 9\,408$ mg NaCl/L

Concentración total de cationes = $10 \times 14.7 = 147.0$ meq/L

Lo que implica que el polvo de HAE tiene un contenido de sales solubles relativamente alto, situación que se complementa en el análisis cuantitativo respecto al sodio presente (p. 38).

♦ Tamaño de partícula

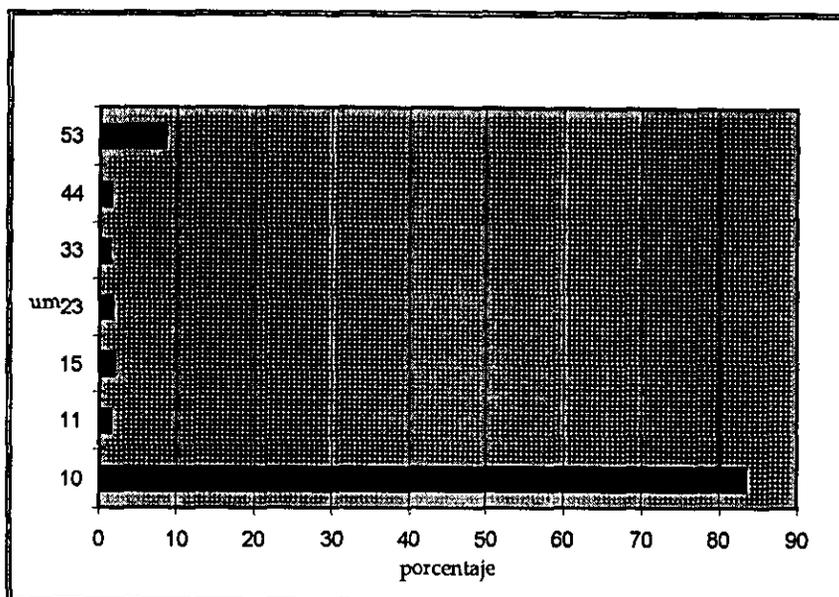
El cuadro 2.7 y la figura 2.2 presentan la distribución por sedimentación de las partículas de acuerdo a su tamaño por la influencia de un campo eléctrico (Ley de Stokes) [Bird *et al.*, 1960].

La mayoría de las partículas (84%) presentaron un tamaño inferior a 11 µm. La carga superficial, los posibles enlaces moleculares y las propiedades magnéticas provocan aglomeración de las partículas en tamaños mayores a 15 µm [Law *et al.*, 1983]. Las partículas mayores a 53 µm están formadas por materiales de alto punto de fusión, como la franklinita y la magnetita (p. 35) que son arrastrados junto con los compuestos volátiles como el ZnO, MnO, FeO, PbO, etc.

Cuadro 2.7 Tamaño de partícula del polvo de HAE.

Tamaño (μm)	Peso muestra (g)	Porcentaje
mayor a 53	3.4774	8.48
44 \pm 2	0.6146	1.50
33 \pm 1	0.5450	1.33
23 \pm 1	0.7206	1.76
15 \pm 1	0.8156	1.99
11 \pm 1	0.6094	1.49
menor a 11	34.2068	83.45

Figura 2.2 Distribución de tamaño de partícula.



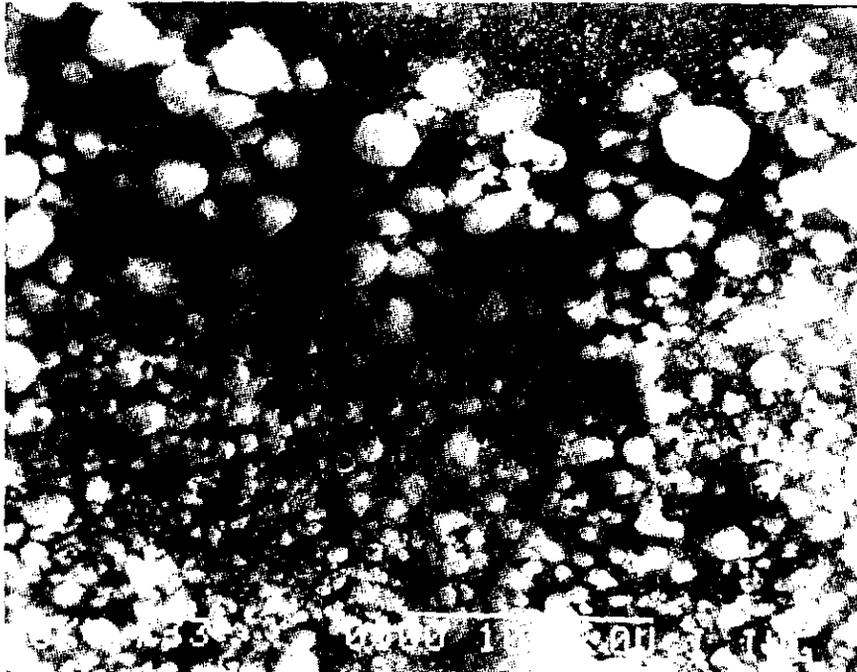
♦ Morfología de partícula

En el microscopio de barrido electrónico⁸ se identificó el tamaño y la forma de las partículas del polvo. Se encontró que la mayoría de estas partículas son esféricas (fotografía 1), en forma de conglomerados esponjosos (fotografía 2), de tamaño inferior a 10 μm (fotografía 3) y, huecas y porosas (fotografía 4). La forma esférica se debe al aumento en el contenido de Fe^{2+} [Andrés-Vergés, 1993]. La porosidad y estructura hueca se deben a las formaciones gaseosas de CO y CO_2 a partir del carbono que se agrega como elemento de aleación en el proceso del acero.

⁸ Modelo JEOL35C de microsonda de energía dispersiva de rayos X.

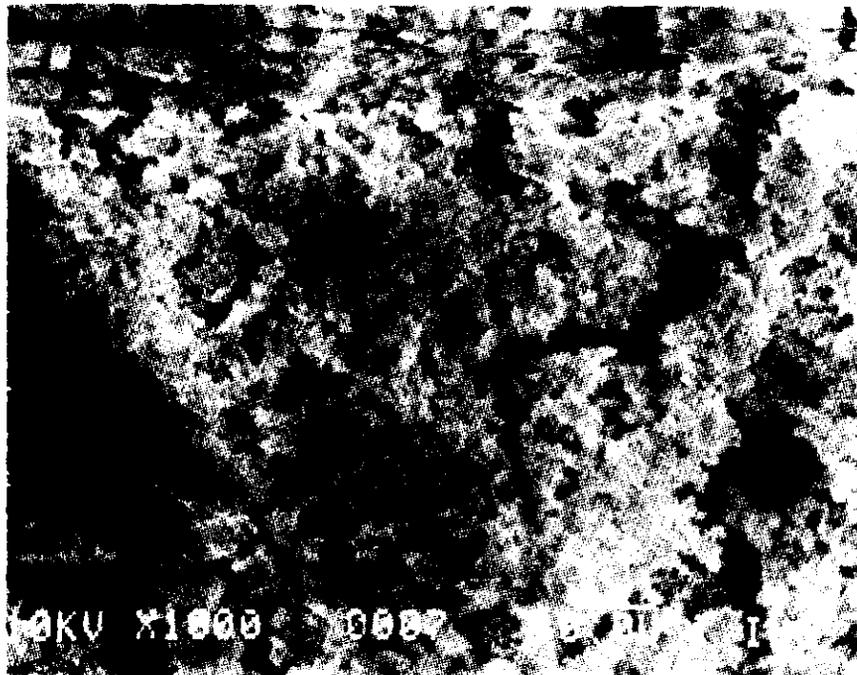
Fotografía 1

Partículas esféricas.



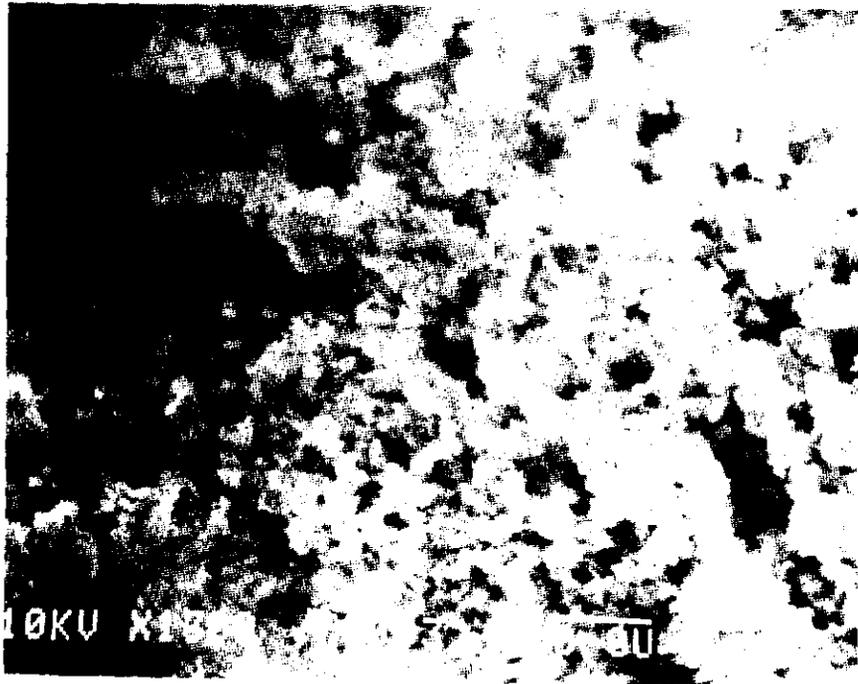
Fotografía 2

Conglomerados esponjosos.



Fotografía 3

Partículas de tamaño menor a $10.0 \mu\text{m}$.



Fotografía 4

Porosidad de las partículas (esferas huecas).



♦ Magnetismo

Se determinó el porcentaje de ferritas (fracción magnética, cuadro 2.8) en el polvo de HAE para evaluar la posibilidad de una separación magnética con el fin de reducir el volumen de polvo en el proceso de recuperación.

Cuadro 2.8 Separación magnética del polvo de HAE⁹.

Determinación	Porcentaje
Prueba de tubo bas a 5,600 Gauss	16.10%
Hierro magnético	19.30%
Material magnético	26.67%
Hierro total	26.20%

En una segunda prueba de separación magnética en húmedo se obtienen los resultados del cuadro 2.9.

Cuadro 2.9 Separación magnética en húmedo del polvo de HAE.

Voltaje (V)	Intensidad (Gauss)	Porcentaje
--	700	20.9
5	1500	13.2
15	3500	13.6
40	7800	12.7
110	11000	13.6
No magnética		26.0

Como se observa, esta separación no es lo que se esperaba porque la fracción no-magnética presenta características magnéticas y viceversa, ya que las partículas contienen ambas fracciones en diferentes proporciones.

⁹ Realizado por el laboratorio de P.C.

2.1.3 Análisis químicos¹⁰

♦ Determinación cualitativa

Mediante la técnica de difracción de rayos X¹¹ (cuadro 2.10) se pudo determinar la estructura de los compuestos presentes en el polvo.

Cuadro 2.10 Estructuras de los compuestos del polvo de HAE.

Nombre del compuesto	Fórmula
Franklinita	$(Zn,Mn;Fe).(Fe,Mn)_2O_4$
Zincferrita	$ZnFe_2O_4$
Magnetita	$FeO.Fe_2O_3$
Zincita	ZnO
Magnesioferrita	$MgFe_2O_4$
Hematita	$\alpha-Fe_2O_3$
Manganeso, magnesio, óxido de hierro	$(Mn,Mg).(Mn,Fe)_2O_4$

Las ferritas están en forma de espinelas que varían en su composición debido al grado de oxidación y enfriamiento de las partículas. Asimismo, la formación de la zincita depende de la cantidad de zinc presente.

El análisis de la fracción magnética (700 Gauss) y de la fracción no magnética (p. 34) indican que:

- la fracción no magnética contiene los mismos compuestos que la fracción magnética, pero una mayor cantidad de ZnO (compuesto no magnético)
- la hematita sólo se observa en la fracción magnética.

El análisis de las fracciones según tamaño de partícula (p. 30) indica que:

- la fracción de tamaño inferior a 11 μm contiene magnetita, zincita y cuarzo
- la fracción mayor a 44 μm no presenta los picos característicos del ZnO, pero sí los de la zincferrita, de la hematita y de la magnetita
- en la fracción fina del polvo se observa un ligero aumento en el contenido de zinc y manganeso, pero decrece el contenido de hierro
- las lamelas (partículas microfinas del polvo) contienen magnetita, zincita y material no cristalino.

¹⁰ Los procedimientos para determinar las propiedades químicas se encuentran en el Apéndice A.

¹¹ Difractómetro Philips PW 1050.

♦ Determinación semicuantitativa

Se realizó el análisis de fluorescencia de rayos X¹² para identificar las concentraciones aproximadas de los elementos presentes como una guía para los análisis cuantitativos subsecuentes. El cuadro 2.11 muestra el promedio de las diferentes técnicas aplicadas para la determinación de dichas concentraciones (apéndice A).

Cuadro 2.11 Fluorescencia de rayos X del polvo de HAE.

Elemento	% en peso ¹³	Elemento	% en peso
Ag	0.021	N	< 0.836
Al	0.208	Na	3.923
As	0.033	Nb	0.005
Au	0.026	Nd	0.040
Ba	0.022	Ni	0.042
Bi	< 0.010	O	14.517
Br	0.020	P	0.061
C	3.052	Pb	5.303
Ca	1.396	Pd	< 0.014
Cd	0.030	Pr	< 0.006
Ce	0.034	Pt	< 0.030
Cl	2.717	Rb	0.012
Co	0.015	Re	< 0.606
Cr	0.277	Rh	< 0.012
Cs	< 0.025	Ru	0.022
Cu	0.248	S	0.542
Dy	0.065	Sb	< 0.030
Er	< 0.047	Sc	< 0.003
Eu	< 0.046	Si	1.217
F	< 0.154	Se	< 0.004
Fe	34.363	Sm	< 0.061
Ga	< 0.010	Sn	0.076
Ge	0.007	Sr	< 0.004
Gd	0.046	Ta	0.035
Hf	< 0.048	Tb	< 0.027
Hg	0.026	Te	0.027
Ho	< 0.025	Th	0.013
I	< 0.0854	Ti	0.0797
In	0.0149	Tl	< 0.0097

¹² Se realizó por el Instituto de Geología, UNAM.

¹³ % en peso = 1×10^4 ppm (mg/kg)

Continuación cuadro 2.11

Elemento	en peso	Elemento	en peso
Ir	< 0.0381	U	0.0174
K	1.524	V	< 0.006
La	< 0.037	W	< 0.030
Lu	< 0.034	Y	< 0.003
Mg	1.373	Yb	< 0.036
Mn	3.167	Zn	21.300
Mo	0.006	Zr	0.010
		Total	98.20

Los elementos reportados como no detectados fueron: B, Be, Tm y Gs.

♦ **Determinación cuantitativa**

Para la determinación cuantitativa de ciertos elementos es imprescindible utilizar la espectroscopia de absorción atómica, sin embargo, por ser un medio sólido el que se analiza, es necesario digerir en primera instancia la muestra. Los resultados obtenidos se encuentran en el cuadro 2.12.

A partir de las digestiones realizadas también se determinó el porcentaje en peso del sodio y del potasio¹⁴ por espectroscopía de flama (cuadro 2.12).

Se aplicó una técnica gravimétrica¹⁵ para determinar la cantidad de azufre y carbono presentes en el polvo (cuadro 2.12).

Por medio de la espectrometría UV visible¹⁶, se determinó la concentración de los cloruros, bromuros, fosfatos, nitratos y sulfatos (cuadro 2.13).

Cuadro 2.13 Concentración de aniones en el polvo de HAE.

B ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ⁻³	SO ₄ ⁻²
0.094 %	2.41 %	11 ppm	0.08 ppm	23.5 ppm

¹⁴ Flamómetro Corning 400.

¹⁵ Se llevó a cabo por el Centro Experimental Tecamachalco del Consejo de Recursos Minerales.

¹⁶ Espectrómetro HACH.

Cuadro 2.12 Contenido de metales en el polvo de HAE.

Elemento	* en peso
Fe	28.30
Zn	24.63
Pb	13.16
C	7.22
Mn	2.79
Ca	2.44
Mg	2.44
Na	1.62
S	1.62
K	1.38
Si	1.52
Ni	0.99
Al	0.59
Ba	0.31
Cu	0.25
Cr	0.21
Sn	0.12
Cd	0.088
Ag	0.0063
As	0.0035
Hg	0.0003

La caracterización mostró el contenido de los metales y la estructura química y física presente en el polvo, ayudando con ello a determinar la factibilidad de recuperación del zinc y plomo, principalmente, por encontrarse en mayor cantidad. Por esto, en el siguiente capítulo se desarrolla y discute la factibilidad de recuperación de estos metales por medio de un tratamiento hidrometalúrgico.

2.1.4 Análisis de toxicidad de acuerdo a la NOM-053-ECOL-1993

Según las pruebas señaladas por la NOM-052-ECOL-1993, el polvo de HAE no resulta corrosivo, reactivo, explosivo ni inflamable. Sin embargo, al realizar la prueba de extracción para determinar la toxicidad (NOM-053-ECOL-1993), el polvo resulta con niveles de cadmio y plomo superiores a los permisibles por la norma (cuadro 2.14).

Cuadro 2.14 Prueba de toxicidad (NOM-053-ECOL-1993) del polvo de HAE.

Elemento	Contenido (mg/L)	Límite (mg/L)
Ag	0.01	5.0
As	N.D.	5.0
Ba	2.12	100.0
Cd	5.75	1.0
Cr (VI)	0.04	5.0
Hg	N.D.	0.2
Ni	0.17	5.0
Pb	34.97	5.0
Se	< 0.0001	1.0

N.D.: No Detectable, valor por debajo del límite de detección.

2.1.5 Análisis de la escoria¹⁷

Las muestras fueron tomadas durante el mismo periodo que el polvo, pero fueron sometidas a un proceso de trituración y molienda dada su textura y tamaño¹⁸.

Después del molido apropiado de la escoria, se procedió a digerirla del mismo modo que al polvo. El análisis se realizó mediante espectroscopia de absorción atómica de flama y los resultados se muestran en el cuadro 2.15. El pH de la escoria fue de 10.79.

El cuadro 2.16 muestra que la escoria de este proceso no es un residuo peligroso.

Cuadro 2.15 Composición de la escoria del HAE.

Compuesto	% en peso	Compuesto	% en peso
Al ₂ O ₃	6.0737	MnO ₂	0.006
CaO	17.973	NiO	0.074
CdO	0.007	P ₂ O ₅	0.222
Cr ₂ O ₃	0.203	PbO	0.249
FeO	36.022	SiO ₂	5.875
MgO	8.177	ZnO	0.277

Cuadro 2.16 Toxicidad de la escoria según la NOM-053-ECOL-1993.

Elemento	Contenido (mg/L)	Límite(mg/L)
Ag	0.07	5.0
As	N.D.	5.0
Ba	11.50	100.0
Cd	N.D.	1.0
Cr (VI)	N.D.	5.0
Hg	N.D.	0.2
Ni	0.27	5.0
Pb	0.01	5.0
Se	N.D.	1.0

N.D. = No Detectable

¹⁷ LAFQA, 1997.

¹⁸ Quebradora de quijada 2"x4" y pulverizador Braun.

2.2. Tratamiento del polvo de HAE

En de la industria metalúrgica los procesos de recuperación de metales se clasifican en hidrometalúrgicos y pirometalúrgicos. La pirometalurgia involucra la tostación o fundición directa del mineral o metal deseado. La hidrometalurgia consiste en la disolución del metal deseado, concentración o procesamiento del metal en una solución acuosa para subsecuentemente, precipitarlo o aislarlo del mineral a ser extraído de una forma relativamente pura. La hidrometalurgia se ha utilizado para la recuperación de metales a partir de minerales y a partir de residuos con alto contenido metálico, principalmente [Moore, 1990, Ray y Ghosh, 1991, Hayes, s.f.]. Además, resulta ambientalmente más limpia que la pirometalurgia y los procesos de fundición, ya que elimina el manejo de gases sucios (contaminantes) [Peters, 1992]. Asimismo, los costos ambientales del tratamiento de aguas con respecto al control de las emisiones gaseosas de la pirometalurgia favorecen su uso [Ray y Ghosh, 1991].

Es preciso señalar que en comparación con la pirometalurgia, la hidrometalurgia puede diseñarse a pequeña escala y expandirse de acuerdo a las necesidades requeridas, sin resultar costoso y ser un proceso *on site* [Xia *et al.*, 1997]. Los problemas de corrosión son relativamente leves en comparación con el deterioro de las cubiertas refractarias que requieren un cambio periódico en los procesos pirometalúrgicos [Ray y Ghosh, 1991].

La hidrometalurgia se prefiere sobre la pirometalurgia cuando esta última es imposible o impráctica, por ejemplo, cuando el metal a extraerse es más reactivo que las impurezas a ser removidas o cuando el grado del mineral es muy bajo y puede ser obtenido por beneficio físico. Un proceso hidrometalúrgico viable es aquél que recupera el metal con la pureza deseada y tiene un costo aceptable [Ray y Ghosh, 1991].

Por otra parte, el equipo para los procesos hidrometalúrgicos es más estandarizado, lo que minimiza los costos unitarios y las reacciones químicas son más selectivas que en los tratamientos pirometalúrgicos. Además, las velocidades de reacción usualmente se llevan a cabo a temperaturas menores a los 100°C [Hayes, s.f.].

La pirometalurgia tiene más de 15 años de uso exitoso porque se basa en tecnología establecida. Sin embargo, requiere que su capacidad se utilice al 100% para mantener las economías de escala y de operación, manteniendo contratos y buscando nuevos clientes para un mejor precio y servicio, así como contar con un mercado emergente. Los residuos de hierro y escoria representan un problema de disposición ya que su reúso es limitado [Southwick, 1997].

Debido a que en la hidrometalurgia se utilizan soluciones acuosas generalmente muy diluidas para obtener pequeñas cantidades de metal, se necesitan amplios espacios para el manejo de la solución, lo que representa una capacidad de producción menor en comparación con la pirometalurgia. Otra de las desventajas de la hidrometalurgia es que algunos agentes de lixiviación son caros y deben ser reciclados o regenerados para mantener los costos bajos [Ray y Ghosh, 1991].

En general, existen más ventajas que desventajas de la hidrometalurgia en comparación con la pirometalurgia, sobre todo, en la obtención de los metales no ferrosos. Asimismo, la disminución en el grado y el incremento en la complejidad natural de los minerales disponibles y la necesidad de productos metálicos de alta pureza han favorecido el desarrollo de la hidrometalurgia [Ray y Ghosh, 1991].

Las etapas involucradas en los procesos hidrometalúrgicos son [Ray y Ghosh, 1991, Moore, 1990]:

1. Lixiviación: los elementos deseados son selectivamente disueltos en un solvente apropiado (agente de lixiviación).
2. Selección del licor de lixiviación: separación Sólido:Líquido (S:L) por sedimentación, compresión, filtración, lavado, etc.
3. Purificación: recuperación del metal deseado a partir del licor de lixiviación por evaporación, destilación, precipitación, cementación, electrólisis, intercambio iónico, extracción del solvente, ósmosis inversa, etc.
4. Refinación: recuperación del agente de lixiviación (los procesos involucrados pueden ser paralelos a la purificación).

2.2.1 Lixiviación

La lixiviación es la etapa del proceso de hidrometalurgia más relevante, ya que de ella se deriva la eficiencia de recuperación de los metales deseados. Los aspectos esenciales para cumplir tales propósitos y obtener costos mínimos son [Moore, 1990, Hayes, s.f.]:

- a. identificar las especies que pueden ser disueltas;
- b. el metal deseado debe ser soluble en un solvente económico;
- c. el metal debe ser económicamente recuperable de la solución, y;
- d. cualquier impureza que sea extraída junto con el metal deseado debe poder separarse de la solución.

Los aspectos deseables son los siguientes:

- e. las impurezas de los materiales no deben consumir una gran cantidad de reactivo;
- f. el solvente debería ser capaz de regenerarse para su reutilización;
- g. el material debe estar libre de arcillas, y;
- h. el material debe ser poroso para permitir el paso directo del solvente y que entre en contacto con la fase a disolver, teniendo una gran área de contacto de reacción con la masa del material.

La disolución que se lleva a cabo ocurre en la interfase entre el sólido y la solución, su rapidez depende de la velocidad de transporte del agente de lixiviación de la solución al sólido y de la rapidez de la reacción química. Esta disolución depende de los siguientes factores [Moore, 1990]:

- concentración del agente lixivante
- temperatura de la solución
- extensa área de contacto
- buena agitación.

♦ Técnicas de lixiviación¹⁹

Las técnicas de lixiviación varían según el tipo de reacción y las características del material. Se clasifican de la siguiente manera:

- a. In situ. Se emplea agua para circularla a través de los cuerpos minerales y colectar la solución. Se realiza en superficies inclinadas y la rapidez de recuperación es lenta.
- b. Montones. Se realiza sobre el nivel del suelo en grandes montones expuestos a la humedad atmosférica, lluvia o atomizado (*sprays*) de agua, formando percolados a través del mineral. El intervalo de tamaño del material debe ser de 0.1 a 1 m de diámetro.
- c. Percolación. En un tanque de base falsa cubierta con un medio filtrante, el solvente se percola a través de la cama del mineral. Se utiliza para materiales de 5 a 20 mm de diámetro.
- d. Agitación. Se utiliza para partículas finas menores de 0.4 mm de diámetro que no pueden ser manejadas por el método de percolación. Las partículas son suspendidas en la solución lixivante y agitadas por medios mecánicos o con aire comprimido. Es el método más rápido y eficiente. Los equipos utilizados son: tanque Pachuca, agitadores de baja velocidad y agitadores de alta velocidad.

¹⁹ Ray y Ghosh, 1991, Moore, 1990.

- e. Presión y altas temperaturas. Se enfoca a minerales que son difíciles de lixiviar a presión atmosférica. En ciertos casos evita la disolución de impurezas. Se realiza en autoclaves.
- f. Bacterial (biohidrometalurgia). Incrementa la velocidad de lixiviación de sulfuros por un factor de 10 a 100.

♦ **Aplicación de la lixiviación**

Existen tres diferentes materiales a los que se aplica el proceso de lixiviación, los cuales son:

a. Minerales. Producto de la extracción de un yacimiento natural.

- óxidos metálicos
- sulfuros metálicos
- sulfatos metálicos
- metales

b. Productos intermedios. Producidos en diferentes procesos metalúrgicos en los cuales ya se separaron algunos metales.

- partículas finas
- soluciones acuosas
- precipitados o residuos
- material fundido
- compuestos metálicos o intermetálicos
- humos o gases

c. Residuos. Materiales desechados de algún proceso industrial para el cual ya no tienen valor, pero que pueden constituir la materia prima de otro proceso.

- polvos
- chatarras
- escorias
- aleaciones metálicas

Con respecto a los materiales anteriores, se debe mencionar que existen ciertas ventajas de los residuos respecto a los minerales:

- se encuentran más concentrados y con menos impurezas
- frecuentemente están en estado metálico y sólo requieren refinación
- el tratamiento requiere menos consumo de energía comparado con los minerales primarios, e
- implican preservación de recursos y protección al ambiente.

Es importante cumplir con cualquiera de las características mencionadas para favorecer el sistema de lixiviación y mantener los bajos costos del proceso.

♦ Características del agente de disolución

Elegir un agente lixivante depende de [Moore, 1990, Ray y Ghosh, 1991]:

- las características físicas o químicas del material a ser lixiviado
- el costo (barato y recuperable para optimizar los costos)
- la corrosión del agente y de los materiales de construcción requeridos
- la selectividad del agente lixivante para recuperar el metal deseado (concentración, temperatura y tiempo de contacto) y que no haya un consumo innecesario, y
- su capacidad para ser regenerado.

Existen cuatro categorías de agentes lixivantes [Ray y Ghosh, 1991]:

a. Agua

- Disuelve muchos compuestos de metales alcalinotérreos, así como sulfatos y cloruros.
- El aumento en la temperatura acelera la velocidad de lixiviación.

b. Ácido

- El mineral es atacado en mayor grado cuando el ácido está caliente y concentrado.
- Presenta ventajas si el metal es recuperado por electrólisis, ya que el ácido consumido se regenera.
- Es más rápida; pero si el material a tratar es básico resulta económicamente impráctica.
- Los ácidos más utilizados son el sulfúrico, clorhídrico y nítrico. Con el H_2SO_4 en presencia de hierro se forma sulfato ferroso, problemático para su disposición ya que neutralizarlo o cristalizarlo y descomponerlo resulta costoso. Además de generar vapores con efectos para la salud y de corrosión en los procesos electrolíticos, también disuelve impurezas como cloruros y fluoruros [Cook, 1997] y no se puede regenerar. El HCl y el HNO_3 son costosos e involucran

también problemas de corrosión. El HCl tiene la ventaja de que puede ser regenerado [Borsellino, 1997].

c. Básico

- Útil cuando el material es básico.
- Disuelve los óxidos metálicos más no las impurezas.
- Los más utilizados son el hidróxido de sodio, el hidróxido de amonio y el carbonato de sodio.
- Los ahorros de energía durante la lixiviación y la electrólisis son atractivos. Es un sistema eficiente en comparación con el H₂SO₄ [Cook, 1997].

d. Soluciones salinas

- Los cianuros de sodio o potasio disuelven oro y plata.
- Las sales férricas y cúpricas tienen su uso con fuentes sulfurosas.

2.2.2 Desarrollo experimental

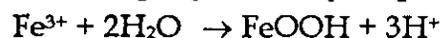
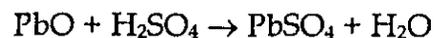
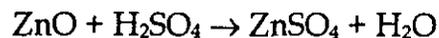
♦ Lixiviación ácida

El ácido sulfúrico (H₂SO₄) es el lixivante más utilizado para la recuperación de zinc a partir de los minerales, por lo que resultaría lógico el recuperar zinc del polvo de HAE con este reactivo.

Se utilizó H₂SO₄ grado analítico (10 mL) y agua desionizada (140 mL), los cuales se mezclaron con el polvo (10.034 g) formando una solución con un pH de 1.5 que se mantuvo en reflujo a 90°C durante 4 horas.

Características de la lixiviación ácida

Las reacciones involucradas en el proceso se describen a continuación [Xia *et al.*, 1997]:



Si la temperatura de lixiviación es alta (200 - 270°C), se puede obtener al hierro en forma de hematita y ser reciclado en el HAE:



La recuperación del zinc se puede realizar por la electrólisis aplicada en la extracción del zinc por los minerales. Sin embargo, el plomo permanece en el residuo, por lo que necesita de un medio básico para ser recuperado o se necesitaría de un tratamiento físico para aglomerar al residuo.

La alta temperatura, una presión mayor a la atmosférica y un ácido extremadamente fuerte ayudan a que las zincferritas sean solubles y que la recuperación de zinc sea alta.

Es importante mencionar que la concentración del ácido sulfúrico no debe ser tan alta de tal forma que se disuelva tanto el hierro como el zinc, ya que el hierro representa una impureza en el proceso electrolítico [Jha y Duyvesteyn, 1981].

♦ Lixiviación básica

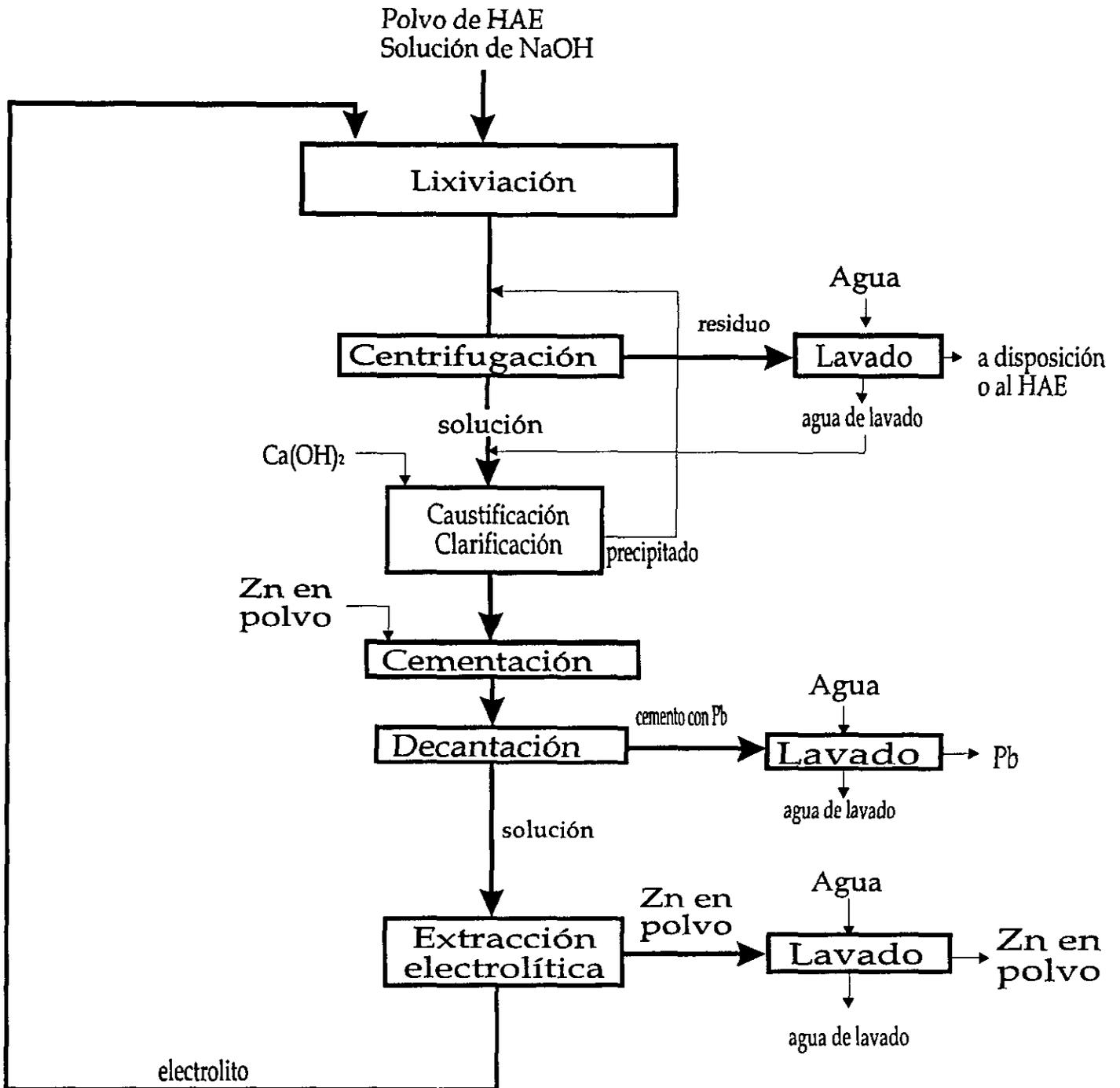
Se utilizó como agente de lixiviación el NaOH (sosa cáustica), debido al potencial de disolución para con el plomo y el zinc, principalmente, porque son los elementos que se presentan en mayor cantidad en el polvo de HAE [Eacott *et al.*, 1984, Castro, 1992].

Características de la lixiviación básica

Las etapas (figura 2.3) y las reacciones involucradas en el proceso de recuperación del plomo y del zinc son [Eacott *et al.*, 1984, Frenay *et al.*, 1984, Frenay *et al.*, 1986]:

Lixiviación	<p>Formación de zincato y plumbato solubles.</p> $\text{ZnO} + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{ZnO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{ZnFe}_2\text{O}_4 + 2\text{NaOH} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{ZnO}_2 + 2\text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow$ $\text{PbO} + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{PbO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ <p>Disolución de parte de la sílice.</p> $\text{SiO}_2 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
Separación S:L	Centrifugación.
Lavado	Los residuos se lavan con agua y, eventualmente, los sólidos pueden ser reciclados al HAE.
Caustificación	<p>Purificación de la sílice disuelta para luego reciclar el electrolito a la lixiviación cuando es necesario una clarificación de la solución (regeneración de sosa cáustica). Limita la solubilidad de la sílice y el fluoruro.</p> $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CaSiO}_3 \downarrow + 2\text{NaOH}$

Figura 2.3 Diagrama de flujo del proceso de lixiviación básica.



Cementación Recuperación del Pb con polvo de Zn.
Se eliminan sustancias que son dañinas para la electrólisis.
 $\text{Na}_2\text{PbO}_2 + \text{Zn} \rightarrow \text{Na}_2\text{ZnO}_2 + \text{Pb}\downarrow$

Electrólisis La sosa cáustica se regenera y se recupera el Zn (polvo).
Global: $\text{Na}_2\text{ZnO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Zn}\downarrow + 2\text{NaOH} + \frac{1}{2}\text{O}_2\uparrow$
Cátodo: $\text{Na}_2\text{ZnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{Zn}\downarrow + 2\text{NaOH} + 2\text{OH}^-$
Ánodo: $2\text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2\uparrow + 2e^-$

Las reacciones involucradas en la lixiviación básica muestran claramente la recuperación del zinc y del plomo en un solo proceso, lo que no sucede con la lixiviación ácida, donde sólo se recupera el zinc y el hierro, pero con condiciones de temperatura muy altas. El hierro no se solubiliza con el NaOH, por lo que permanece en el residuo sin causar interferencia alguna en el proceso y poder ser reciclado al HAE sin tratamientos extras.

Pruebas de tratabilidad.

Las pruebas de tratabilidad involucran la optimización de la lixiviación básica, esto es, evaluar la concentración de sosa cáustica adecuada, así como el tiempo de lixiviación.

De acuerdo a la información documental (Eacott *et al.*, 1984, Frenay *et al.*, 1984, Frenay *et al.*, 1986) se debe considerar lo siguiente:

- el lavado con agua (prelavado) del polvo sirve para eliminar el potasio, sodio y calcio presentes
- la separación magnética a baja intensidad sirve para segregar los óxidos de zinc, plomo, hierro y cadmio de las ferritas, que no son tóxicas y pueden reciclarse al HAE
- el zinc y el plomo necesitan una gran cantidad de NaOH para ser solubilizados;
- la concentración del NaOH debe mantenerse arriba de 50 g/L para evitar la precipitación del zinc y del plomo
- la temperatura de lixiviación se mantiene en 95°C y se establece una relación polvo:sosa cáustica de 1:4
- la separación S:L por centrifugación después de la lixiviación debe realizarse en caliente para evitar la precipitación del zincato y plumbato formados.

A partir de lo anterior se realizaron las siguientes actividades a nivel laboratorio:

Se estableció un experimento factorial para conocer la interrelación de posibles resultados, considerando:

1 temperatura x
 1 relación 1:4 x
 3 concentraciones de sosa cáustica x
 1 tiempo x
 3 repeticiones

 = 9 pruebas

En primera instancia, se consideró evaluar la concentración de sosa cáustica durante 4 horas (tiempo máximo), con una relación 1:4 y una temperatura de 95°C. Las concentraciones consideradas fueron:

1. 120 g NaOH/L
2. 240 g NaOH/L
3. 450 g NaOH/L

Una vez establecida la concentración adecuada, se evaluó el tiempo de lixiviación, considerando un tiempo mínimo de 1.5 horas [Frenay *et al.*, 1984].

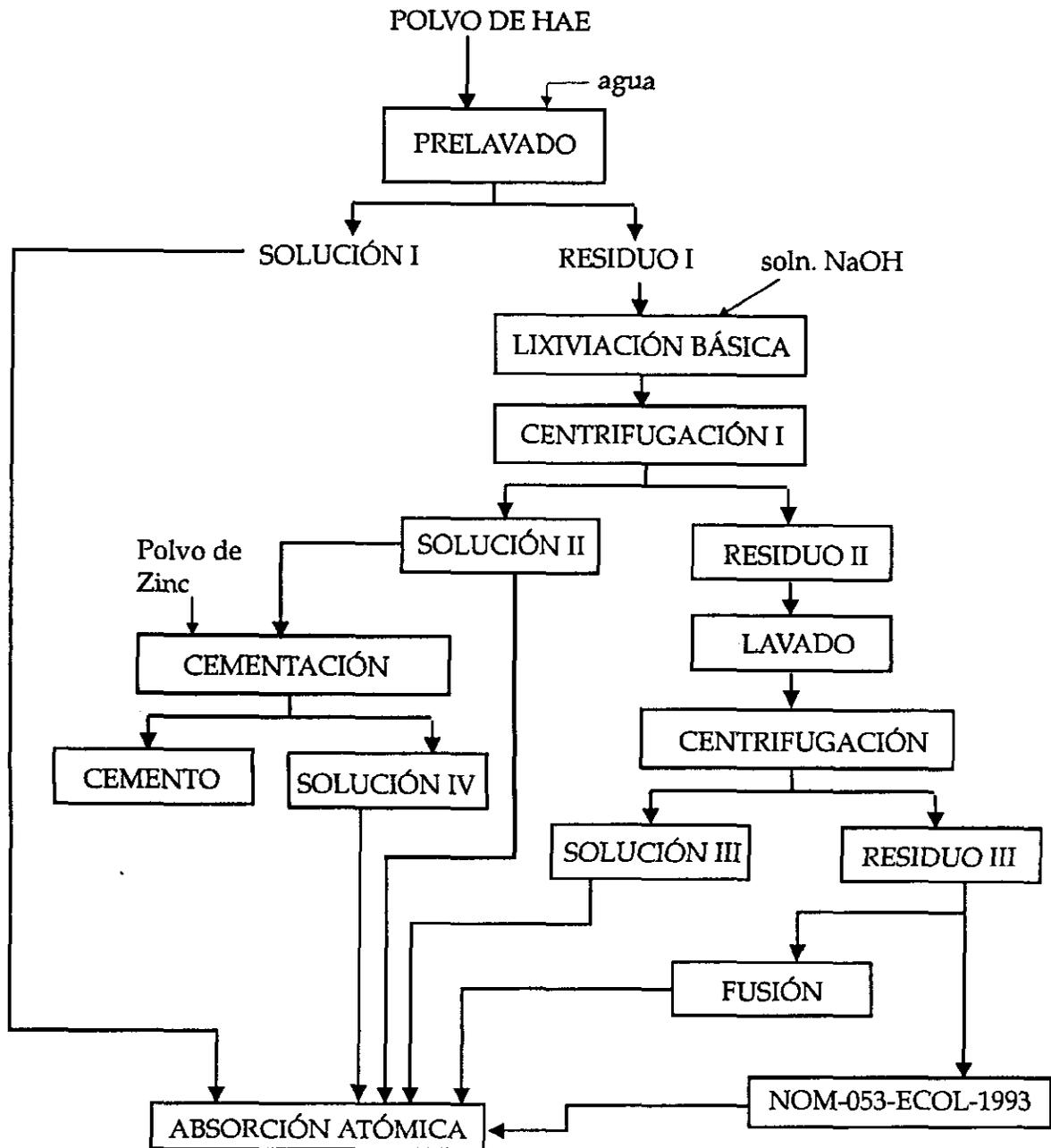
Una vez determinados la concentración y el tiempo adecuados, se procedió a realizar la etapa anterior y subsecuentes de la lixiviación, con el fin de tener una aproximación de los valores cuantificables de zinc y plomo recuperables.

Por otra parte, se utilizó la muestra resultante de la separación magnética a baja intensidad (700 Gauss) y la muestra no magnética (cuadro 2.9), para determinar si es factible o no la separación magnética para la extracción del zinc y el plomo, de acuerdo a las condiciones de lixiviación reportadas por Frenay *et al.* (1984):

	<u>Magnética</u>	<u>No magnética</u>
concentración	450 g NaOH/L	240 g NaOH/L
tiempo	4 hrs	1.5 hrs
relación (S:L)	1:4	1:4
temperatura	95°C	95°C

Diagrama de flujo

El diagrama de flujo presenta las etapas que se siguieron a nivel laboratorio para cuantificar el zinc y el plomo recuperable, así como la evaluación de toxicidad del residuo resultante del tratamiento.



Condiciones de cada etapa²⁰

- **Prelavado:** remueve los cloruros de sodio, potasio y calcio que consumen la solución cáustica o afectan la electrólisis. Se llevó a cabo durante una hora a temperatura ambiente en una relación 1:3 (polvo de HAE:agua).
- **Lixiviación:** disolución del Zn y Pb a partir del polvo de HAE (referirse al punto 2.2.2 en pruebas de tratabilidad).
- **Centrifugación I:** a 2600 rpm durante 90 seg manteniendo la temperatura de lixiviación (90-95°C) para facilitar la separación.
- **Cementación²¹:** involucra la reducción electroquímica (precipitación catódica) de un ión metálico²² de la solución pasando la solución por un metal más anódico (menos noble) [Moore, 1990]:
$$\begin{array}{lcl} \text{Pb}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Pb} & & \text{precipitación catódica} \\ \text{Zn} & \rightarrow & \text{Zn}^{2+} + 2e & \text{disolución anódica} \end{array}$$

El lixiviado cáustico es purificado mediante la cementación con polvo de zinc, ya que remueve las sustancias que afectan el electrobeneficio de este metal. El polvo de zinc se debe añadir lenta y continuamente. El área específica del polvo de zinc debe ser grande. Si el cemento se mantiene en contacto con la solución, el zinc se disuelve y se obtiene cemento de plomo puro. Después de una rápida lavada, el plomo del residuo purificado puede enviarse a fundición.
- **Lavado:** el lavado del residuo se realizó mediante la adición de fracciones sucesivas de agua de 25 mL cada una para determinar la proporción de agua a utilizar.
- **Centrifugación II:** los residuos del lavado II se espesan. Si la concentración de la pulpa o de la sosa cáustica es muy alta, la centrifugación es poco efectiva. Después de la centrifugación se realiza un filtrado.
- **Fusión alcalina:** se realiza con el fin de cuantificar los elementos presentes en el residuo sólido al término del tratamiento de lixiviación (apéndice A) [Black *et al.*, 1965].
- **Toxicidad:** evalúa si el residuo es peligroso o no de acuerdo a la normatividad mexicana vigente (NOM-053-ECOL-1993).

²⁰ Eacott *et al.*, 1984, Frenay *et al.*, 1984, Frenay *et al.*, 1986.

²¹ La cementación es una forma eficiente de purificación que elimina las impurezas que son menos activas que el metal a ser procesado.

²² Metales más electropositivos que el zinc que se pueden precipitar en la cementación: Cr, Fe, Cd, Co, Ni, Sn, Pb, Cu, Ag, Hg, Au, Pt [Cook, 1997].

2.3 Análisis de resultados

2.3.1 Lixiviación ácida

Los promedios de los resultados de la lixiviación ácida se presentan en el cuadro 2.17. Especial atención merece la disolución del zinc y del hierro. El hierro no es deseable para su recuperación, dado que representa una impureza e interfiere en la recuperación de los demás metales; se debe considerar que el hierro es apto para su reciclaje en el HAE.

Cuadro 2.17 Solubilidad de los metales en la lixiviación ácida con H_2SO_4 .

Elemento	% En peso
Ag	0.04×10^{-2}
Al	0.10
As	N.D.
Ba	0.04
Ca	1.29
Cd	0.06
Cr	0.07
Cu	0.12
Fe	7.82
Hg	N.D.
Mg	1.57
Mn	1.73
Ni	0.01
Pb	0.08
Si	0.02
Sn	0.02
Zn	8.65

En el cuadro 2.18 se presenta el porcentaje en peso de recuperación de cada elemento con respecto a los valores reportados en las pruebas de caracterización, ordenados en forma descendente de solubilidad. Es notorio que el cadmio, el manganeso y el magnesio son los que se recuperan en mayor proporción. En cambio, el porcentaje de recuperación del zinc no es satisfactorio y mucho menos el del plomo.

Cuadro 2.18 Recuperación de los elementos en la lixiviación ácida (por ciento).

Elemento	Porcentaje
Cd	71.69
Mg	64.48
Mn	61.90
Ca	53.01
Cu	48.76
Zn	35.13
Cr	33.56
Fe	27.64
Al	16.67
Sn	12.93
Ba	12.48
Ag	6.35
Ni	1.29
Si	1.13
Pb	0.62

2.3.2 Lixiviación básica y separación magnética

El cuadro 2.20 presenta el promedio de tres muestras utilizadas para cada una de las condiciones de la lixiviación básica mostradas en el cuadro 2.19.

Cuadro 2.19 Condiciones de cada muestra en la lixiviación básica.

Muestra	NaOH (g/L)	Tiempo (horas)
Polvo I	120	4
Polvo II	240	4
Polvo III	450	4
Polvo IV	240	1.5
Fracción magnética	450	4
Fracción no magnética	240	1.5

Cuadro 2.20 Solubilidad de los metales en sosa cáustica.

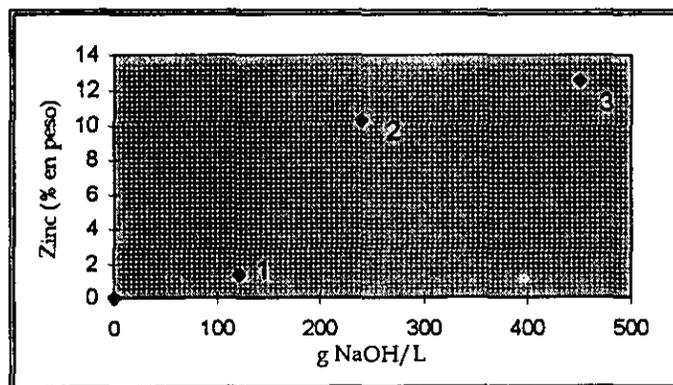
Elemento	Punto 1	Punto 2	Punto 3	Punto 4	Punto 5	Punto 6
Pb (% en peso)	1.07	2.33	2.45	2.30	0.94	2.54
Zn (% en peso)	1.38	10.28	12.61	2.84	1.00	11.54
Fe (ppm)	N.D.	3.33	241.52	11.04	N.D.	6.86
Cd (ppm)	N.D.	7.98	9.98	7.95	5.71	10.52
Cr (ppm)	26.62	N.D.	24.95	23.18	N.D.	N.D.
Mn (ppm)	N.D.	1.13	24.20	0.69	0.53	0.57
Ca (ppm)	N.D.	0.29	N.D.	1.82	1.79	0.49
Ag (ppm)	0.00	0.00	0.00	0.07	0.18	0.28
Mg (ppm)	N.D.	N.D.	99.8	N.D.	4.89	N.D.
Ni (ppm)	N.D.	0.44	48.20	N.D.	1.64	N.D.
Si (% en peso)	0.00	0.00	1.81	0.09	0.00	0.12

N.D. No Detectable.

En comparación con la lixiviación ácida, existe una mayor solubilidad del zinc y el plomo, en cambio, el hierro y el cadmio presentan muy baja solubilidad.

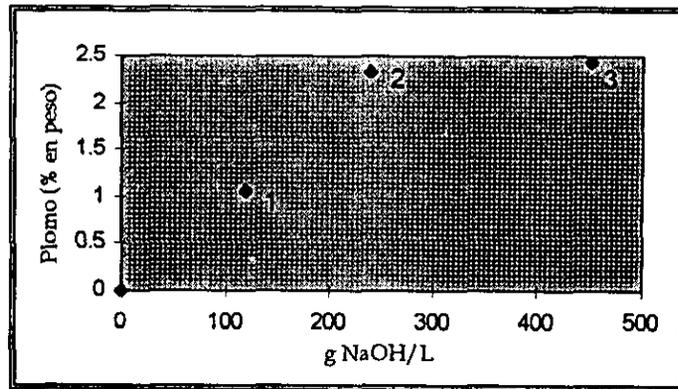
La solubilidad del zinc, del plomo y del cadmio (elementos de interés por su valor comercial y su toxicidad) se aprecia mejor en las figuras 2.4, 2.5 y 2.6, respectivamente, durante cuatro horas el valor aproximado de pendiente entre los diferentes puntos de solubilidad respecto de la concentración de la sosa.

Figura 2.4 Solubilidad del zinc.



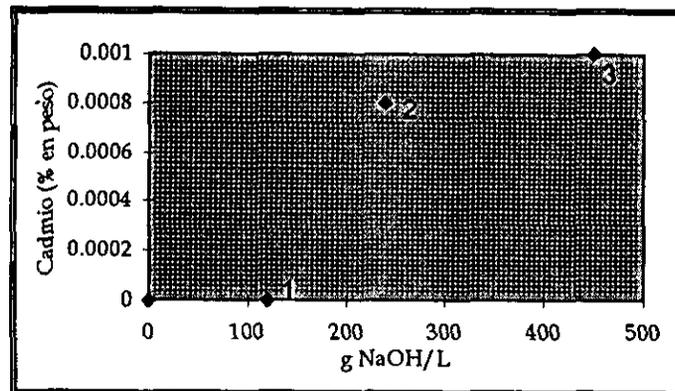
La figura 2.4 muestra que del punto 1 al 2 se tiene un valor aproximado de pendiente de 0.0742 y del punto 2 al 3 de 0.0111 con unidades de % peso Zn/g NaOH/L.

Figura 2.5 Solubilidad del plomo.



En la figura 2.5 se muestra que del punto 1 al 2 se presenta una pendiente aproximada de 0.0105 y del punto 2 al 3 de 0.0006 con unidades % peso Pb/g NaOH/L.

Figura 2.6 Solubilidad del cadmio.



La pendiente de los puntos 1 al 2 de la figura 2.6 muestra un valor de 0.000006 y del punto 2 al 3 de 0.000009 con unidades % peso Cd/g NaOH/L.

Asimismo, al calcular el porcentaje de recuperación del zinc, del plomo y del hierro, con respecto a la lixiviación se encuentra que no se solubiliza nada de hierro y, en cambio, se llega a recuperar más del 40% de zinc y más del 15% de plomo (cuadro 2.21). También se observa que existe una mayor recuperación de estos metales en la fracción no magnética, sin embargo, su porcentaje de recuperación no varía demasiado con respecto a la muestra de Polvo III, pudiendo no ser necesaria la separación magnética, tomando en cuenta las características del polvo. Además de que en la fracción magnética no se solubiliza casi nada de zinc y plomo. Hay que tomar en cuenta que para aumentar el porcentaje de recuperación es necesario realizar los procesos complementarios que se explicaron en la sección

de condiciones de cada etapa de la lixiviación básica en el subcapítulo 2.2.2 (lavado y fusión del residuo).

Cuadro 2.21 Recuperación del polvo de HAE en la lixiviación básica (por ciento).

Muestra	Zn	Pb	Cu
Polvo I	5.60	8.11	0.00
Polvo II	41.73	17.70	0.001
Polvo III	51.18	18.58	0.09
Polvo IV	15.60	17.49	0.004
Fracción magnética	4.04	7.14	0.00
Fracción no magnética	46.86	19.27	0.003

2.3.3 Prelavado

Como se mencionó en la parte 2.2.2, se realiza un prelavado para eliminar potasio, sodio y calcio, elementos que pueden disminuir la efectividad de la solución cáustica y dañar el proceso electrolítico. En el cuadro 2.22 se muestra la solubilidad de estos elementos.

Cuadro 2.22 Solubilidad de los elementos en el prelavado.

Elemento	ppm
Ag	0.00
As	0.00
Ba	33.33
Ca	380
Cd	4.67
Cr	0.67
Cu	0.64
Fe	0.00
Hg	0.00
K	12612.24
Mn	0.00
Na	14813.30
Ni	0.99
Pb	2.00
Zn	0.00

El cuadro anterior muestra que el potasio, sodio y calcio se solubilizan con una recuperación del 91.34%, 91.51% y 1.56%, respectivamente.

2.3.4 Cementación

El cuadro 2.23 presenta el porcentaje de los elementos más electropositivos que el zinc presentes en el cemento. Se observa que se recupera todo el cadmio y un porcentaje no muy alto de plomo (poco más del 50%).

Cuadro 2.23 Recuperación de cada metal en el cemento (por ciento).

Elemento	Porcentaje
Cd	100.0
Mn	100.0
Ni	20.46
Pb	58.34

2.3.5 Lavado

Se muestra en el cuadro 2.24 la cantidad recuperada de los metales de importancia a partir del residuo sólido de la lixiviación cáustica con alícuotas en proporciones iguales, con el fin de determinar la cantidad de agua utilizada para el lavado.

Los resultados indican que el cadmio se recuperó totalmente con una relación de lavado de 1:5. El plomo se recuperó en un 87% con una relación 1:5 y el resto se terminó de recuperar con una cantidad de agua equivalente a una relación 1:30. El zinc requirió en total de una relación 1:50 para ser recuperado por completo, sin embargo, con una relación 1:5 se recuperó aproximadamente el 92% y con una relación 1:10 se recuperó el 97.5%.

Cuadro 2.24 Concentración presente de los metales en las diferentes etapas del lavado.

Relación agua: polvo (g)	Elementos		
	Cd (g/100g)	Pb (g/100g)	Zn (g/100g)
1:5	1.5	1.0250	8.6650
1:10	0.0	0.0133	0.5300
1:15	0.0	0.0340	0.0915
1:20	0.0	0.0335	0.0640
1:25	0.0	0.0385	0.0590
1:30	0.0	0.0330	0.0263
1:35	0.0	0.000365	0.0025
1:40	0.0	0.00037	0.0009
1:45	0.0	0.00065	0.0030
1:50	0.0	0.00037	0.0026

2.3.6 Fusión

Se realizó una fusión alcalina para determinar la composición del residuo sólido después de la lixiviación y del lavado (cuadro 2.25).

Cuadro 2.25 Elementos presentes en el residuo sólido respecto de la concentración del polvo de HAE (por ciento).

Elemento	Porcentaje
Ag	18.42
Ba	7.09
Ca	12.70
Cd	9.63
Cr	10.03
Cu	13.16
Fe	9.64
Mn	11.46
Ni	0.95
Pb	2.30
Zn	11.02

Se observa que alrededor del 10% de cada uno de los elementos se encuentra en el residuo, lo que justifica que la lixiviación con sosa cáustica los solubiliza en su

mayor parte, aunque después se quedan en el cemento generado en la cementación.

2.3.7 Toxicidad del residuo

Es importante determinar si los residuos resultantes de un tratamiento ya no presentan características de toxicidad conforme a la norma mexicana NOM-053-ECOL-1993. El cuadro 2.26 muestra que el residuo puede disponerse en un relleno sanitario sin causar problemas subsecuentes.

Cuadro 2.26 Toxicidad del residuo del tratamiento de lixiviación con sosa.

Elemento	Contenido ($\mu\text{g/L}$)	Límite ($\mu\text{g/L}$) NOM-053-ECOL-1993
Ag	0.006	5.0
As	0.001*	5.0
Ba	1.0	100.0
Cd	N.P.	1.0
Cr (VI)	N.P.	5.0
Hg	0.001*	0.2
Ni	0.034	5.0
Pb	1.1	5.0
Se	0.041	1.0

N.P. No Presente

* $\mu\text{g/L}$

2.4 Análisis estadístico del tratamiento de lixiviación básica

Para confirmar el efecto de la concentración, se procede a realizar el análisis estadístico apropiado.

De acuerdo a lo establecido en las pruebas de tratabilidad, el análisis estadístico de variancia conveniente debe ser un modelo de "Efectos fijos con un sólo factor" (apéndice B) [Montgomery, 1991] para determinar si el factor concentración afecta o no al tratamiento de lixiviación con sosa que consta de tres niveles (tratamientos): 120, 240 y 450 g NaOH/L en cuatro horas. Asimismo, la hipótesis nula necesaria para esta investigación define que no existen diferencias entre una concentración y otra con respecto al porcentaje de recuperación del zinc y del plomo.

El cuadro 2.27 muestra el análisis estadístico de los datos analíticos del porcentaje de recuperación del zinc, para proceder con dicha información y crear el Análisis de Varianza (ANOVA) (cuadro 2.28) con base en el modelo establecido (apéndice B).

Cuadro 2.27. Porcentaje de recuperación de zinc, análisis estadístico.

Concentración de NaOH (g/L)	Porcentaje de recuperación			y _{oo}	y _{oo}
	1	2	3		
120	5.88	5.24	5.69	16.81	5.6
240	39.8	42.51	42.89	125.2	41.73
450	48.58	53.78	51.18	153.54	51.18

$$y_{oo} = 295.55$$

$$y_{oo} = 32.84$$

Cuadro 2.28 Análisis de varianza de la recuperación del zinc.

Porcentaje de recuperación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media de cuadrados	F ₀₁
Entre tratamientos	3471.85	2	1735.93	536.47
Error (dentro de tratamientos)	19.42	6	3.24	
Total	3491.26	8		

A partir del cuadro 2.28 se puede determinar si existe evidencia estadística para rechazar H_0 y poder proceder a evaluar cuál es el mejor tratamiento de recuperación:

$$F_{5\%(2,6)} = 5.14$$

⇒

$$F_o > F$$

Por lo tanto, existe evidencia estadística para rechazar H_0 , los tratamientos no producen los mismos porcentajes de recuperación de zinc.

Entonces, se procede a aplicar el Método de la Mínima Diferencia Significativa (LSD, Low Significantive Diference) para evaluar si existe o no diferencia entre los tratamientos (apéndice B):

$$LSD = t_{0.025,6} \sqrt{2(3.24)/3} = 2.447 (1.47) = 3.596$$

5.6 - 41.73 = - < la diferencia es significativamente diferente
 5.7 - 51.18 = - < "
 41.73 - 51.18 = - < la diferencia no es significativa

$$y_{10} \quad y_{20} \quad y_{30}$$

y_{10} representa un porcentaje de recuperación menor que los otros tratamientos.

El análisis estadístico para el porcentaje de recuperación del plomo se muestra en los cuadros 2.29 y 2.30.

Cuadro 2.29 Porcentaje de recuperación del plomo, análisis estadístico.

	120	240	450		
	8.17	16.85	17.06	7.97	18.36
	8.17	17.88	20.10	24.31	18.58
	8.10	17.70	18.58	55.74	18.58

$$y_{\infty} = 133.14$$

$$y_{\infty} = 14.79$$

Cuadro 2.30 Análisis de varianza de la recuperación del plomo.

Entre tratamientos	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Medio de cuadrados	F_0
Entre tratamientos	202.57	2	101.29	104.1
Error (dentro de tratamientos)	5.84	6	0.97	
Total	208.41	8		

$$F_{5\%}(2,6) = 5.14 \quad \Rightarrow \quad F_o > F$$

Por lo tanto, existe evidencia estadística para rechazar H_0 , los tratamientos no obtienen los mismos porcentajes de recuperación de plomo.

Se procede a aplicar el Método de la Mínima Diferencia Significativa:

$$LSD = t_{0.025, 6} \sqrt{2(0.97)/3} = 2.447 (0.8042) = 1.967$$

8.1 - 17.7 = -	<	la diferencia es significativamente diferente
8.1 - 18.58 = -	<	"
17.7 - 18.58 = -	<	la diferencia no es significativa

$$y_{10} \quad \underline{y_{20} \quad y_{30}}$$

Y se obtiene la misma respuesta que para el caso del zinc: y_{10} representa un porcentaje de recuperación menor que los otros tratamientos. Lo que indica que no existe diferencia significativa entre la concentración de 240 y 450 g de NaOH/L con respecto al porcentaje de recuperación, y por tanto, la decisión sólo depende de los costos involucrados en el proceso.

2.5 Discusión de resultados

La densidad del polvo de HAE se encuentra por debajo del intervalo mínimo internacional (3.5 - 4.74 g/cm³, Xia, *et al.*, 1997), lo que se explica por la presencia de constituyentes menos densos como la calcita, el carbón y la dolomita. Debido a que el polvo se forma a altas temperaturas, las partículas del polvo de HAE tienen forma esférica, se agrupan en conglomerados y aproximadamente el 84% de ellas tiene un tamaño inferior a 11 µm de diámetro.

El material es magnético por su contenido de hierro divalente. El contenido de material magnético es del 27%. El pH es básico por la presencia de óxidos de metales alcalinos y alcalinotérreos. El polvo tiene una conductividad eléctrica de 14.7 mΩ/cm debido al contenido de sales solubles, especialmente de sodio, por lo que puede generar un problema de salinización para los suelos y cuerpos de agua cercanos a la zona de almacenamiento o confinamiento.

La composición del polvo depende del tipo y calidad de la chatarra y los elementos de aleación utilizados. Los aceros al carbón contienen más manganeso y carbono que los aceros inoxidable, que presentan mayor cantidad de cromo. Cuando se utiliza chatarra galvanizada el contenido de zinc aumenta y la presencia de pintura genera un polvo con mayor cantidad de cadmio y plomo. El cuadro 2.31 muestra la comparación de resultados de la concentración de los elementos en el polvo presentes a nivel internacional respecto los resultados obtenidos al analizar el polvo generado en una planta mexicana. Los elementos como el aluminio, carbono y plomo sobrepasan el intervalo internacional, el zinc se encuentra por arriba del promedio internacional y los demás elementos no varían mucho.

La cantidad presente de óxidos de cadmio y plomo, hacen del polvo de HAE un residuo peligroso, pues las concentraciones de cromo y arsénico están por debajo del límite permisible.

La especies principales que componen el polvo son franklinita, zincferrita, magnetita, zincita, magnesioferrita, hematita y manganeso-magnesio-óxido de hierro. Siendo característica de la parte no magnética la presencia de zincita y en la parte magnética, la hematita.

Cuadro 2.31 Comparación de la concentración del polvo internacional respecto a la obtenida en el actual trabajo (% en peso).

Elemento	Intervalo Internacional	Promedio Internacional	Presente en los ambientes
Aluminio	0.2-0.32	0.26	0.59
Arsénico	0.05-0.1	0.075	0.0035
Azufre	0.36-2.5	1.45	1.62
Cadmio	0.01-0.1	0.037	0.088
Calcio	2.8-12.8	3.9	2.44
Carbono	0.4-2.0	1.2	7.22
Cloro	1.0-4.6	2.3	2.41
Cobre	0.2-0.5	0.34	0.25
Cromo	0.3-0.4	0.35	0.21
Estaño	0.06-1.0	0.08	0.12
Hierro	19-35	26.5	28.3
Magnesio	0.6-2.0	1.3	2.44
Manganeso	2.5-4.0	3.12	2.79
Níquel	0.06-0.1	0.08	0.99
Plomo	1.5-7.0	4.6	13.16
Potasio	0.4-2.0	1.2	1.38
Silicio	1.0-3.4	2.37	1.52
Sodio	0.5-2.2	1.3	1.62
Zinc	15-38	23.0	24.63

*[INE, 1996]

La estructura de las diferentes partículas tomando en cuenta la distribución de tamaño es la siguiente: todas las partículas contienen magnetita, en la fracción de tamaño mayor las ferritas abundan (alto contenido de hierro) y en las de tamaño menor el compuesto presente en mayor concentración es la zincita (ZnO). Lo que indica que el polvo presenta especies muy estables y complejas (ferritas) que no son solubles bajo las condiciones ambientales normales pues requieren temperaturas muy altas para su descomposición y condiciones extremadamente ácidas o básicas.

Sin embargo, el polvo contiene pequeñas concentraciones de óxidos de elementos potencialmente tóxicos que se pueden disolver en suelos y cuerpos de agua con condiciones ligeramente ácidas, ya que son insolubles en suelos neutros y básicos. Es más, el polvo puede funcionar como un fertilizante cuando es manejado adecuadamente, pues contiene sales. El principal riesgo del polvo está asociado a su inhalación por personas o animales, ya que como se comentó las partículas son pequeñas y secas por lo que se pueden transportar vía atmosférica.

La escoria es el otro residuo sólido que se forma durante el proceso de fundición, no contiene óxidos de elementos potencialmente tóxicos y su pH es básico (pH = 10.79), por lo que es factible utilizarse para poder confinar en forma segura al polvo, ya que pueden formarse capas de escoria que cubran el polvo para evitar la disminución del pH por el suelo o subsuelo, y de esa manera asegurar que no se produzca una lixiviación de metales. No obstante, es esencial vigilar que no se salinicen suelos fértiles o cuerpos de agua con las sales solubles que contiene el polvo.

Dentro de los tratamientos utilizados actualmente a nivel internacional para la recuperación de metales se encuentran los pirometalúrgicos y los hidrometalúrgicos. La pirometalurgia requiere de economías de escala para ser rentable, ya que la inversión inicial es muy alta, lo mismo que el consumo de energía y se requiere de grandes espacios para su instalación. En cambio, la hidrometalurgia puede ser a escala pequeña o grande, dependiendo de las necesidades, además de ocupar menores espacios, instalarse *in situ*, ser un proceso relativamente limpio con respecto a las emisiones al ambiente y relativamente económico por la menor cantidad de energía requerida.

La hidrometalurgia involucra a la lixiviación como la parte medular del proceso. La lixiviación ácida puede llegar a disolver un alto porcentaje de zinc, pero también de hierro. En cambio, la lixiviación básica puede disolver tanto al zinc como al plomo, además de que no recupera al hierro. Lo anterior, se refleja en los resultados obtenidos con ácido sulfúrico, ya que no presentó buenos resultados debido a la poca recuperación del zinc (35.13%) y al contenido de hierro presente (27.63%) en la solución. Así pues, se eligió el proceso básico con NaOH como agente de disolución.

En la lixiviación básica se utilizaron tres concentraciones de solución de sosa (120, 240 y 450 g/L) para obtener la concentración adecuada de recuperación, y luego, establecer el tiempo necesario de lixiviación. Con los resultados obtenidos de la solubilidad de los elementos y el análisis estadístico con respecto al porcentaje de recuperación se determinó que se seleccionara la concentración de 240 g de sosa/L durante 4 horas de proceso con una temperatura de 95°C como la más adecuada. Aunque la recuperación de zinc (51%) y de plomo (19%) fue mayor con una solución de sosa de 450 g/L, el aumento no fue significativo respecto a la concentración de 240 g/L (42% de Zn y 18% de Pb), lo que ayuda a disminuir considerablemente los costos involucrados (inversión y operación). Asimismo, es importante señalar que el lavado del residuo, así como la agitación y el aumento del agua en relación con la cantidad de polvo, incrementan el porcentaje de recuperación, aunque también aumentan los costos de operación. Para obtener una recuperación total es necesario someter al residuo a una fusión alcalina, lo cual no es viable desde un punto de vista económico.

Por otra parte, no fue posible separar mediante magnetismo la fracción que contiene a las ferritas y otros compuestos insolubles de aquellos óxidos de metales potencialmente tóxicos que son responsables de la peligrosidad del material (CdO, PbO), ya que cada aglomerado está formado por una parte insoluble (ferritas) mezclado con óxidos más solubles. La poca diferencia del porcentaje de recuperación (47% de Zn y 19% de Pb) en la fase magnética con respecto al polvo sin separarse magnéticamente, determinó que no se considerara factible realizar esta operación preliminar a la lixiviación con sosa. Cabe señalar que en la fracción no magnética los compuestos se disuelven más fácilmente debido a que son óxidos, sales y, en general, minerales simples.

Complementando el proceso hidrometalúrgico, el prelavado es efectivo al solubilizar a las sales de potasio y sodio que aumentan la fuerza iónica de la solución y disminuyen la efectividad de la solución cáustica, aunque se debe contar con un sistema de recuperación de sales. Las relaciones recomendadas para cada operación son las siguientes: lixiviación cáustica (1:4, w/v polvo:sosa), cementación del plomo y del cadmio con zinc en polvo (1:1, w/w), lavado y recirculado (1:5 w/v polvo: agua).

El plomo y los vestigios de cadmio presentes en el cemento se pueden enviar a fundidoras secundarias de plomo y cadmio. Asimismo, la solución cáustica se recicla, ya que el disolvente se regenera después de la electrólisis o de la caustificación, evitando gastos excesivos de reactivo.

Es importante mencionar, que como la composición del polvo de HAE depende del tipo de chatarra utilizada en la fundición, el proceso hidrometalúrgico debe llevarse a cabo por lote (*batch*) para ajustar las cantidades de agua y reactivos utilizados.

Dado que no se solubiliza el hierro durante la lixiviación, el residuo sólido puede ser reciclado al HAE sin provocar problemas en el horno ni en el acero producido. Este material también puede ser dispuesto en un relleno sanitario, ya que no contiene más que sustancias muy estables y no se clasifica como peligroso de acuerdo a la normatividad ambiental mexicana (NOM-053-ECOL-1993).

III. EVALUACIÓN ECONÓMICA DEL TRATAMIENTO DE RECUPERACIÓN

La factibilidad económica de aplicar un tratamiento de recuperación de metales depende de la concentración, del costo de producción y del precio en el mercado del producto recuperable [Kunes, s.f.].

La evaluación económica se limita al caso particular de la empresa en estudio basada en el análisis representado por el diagrama de flujo mostrado en la sección 2.2.2, además de considerar el proceso de electrólisis dentro del estudio. Esto es debido a que en México no existe una planta a nivel industrial de electrólisis básica que pueda recibir la solución obtenida después de la cementación y recuperar casi por completo el zinc, por lo que es importante considerarlo en los costos de inversión y de producción.

Se consideró la producción anual en 1997 del polvo de HAE (2,280 ton polvo/año) para la estimación de la capacidad de los equipos (cuadro 3.1) [Eacott *et al.*, 1984, Peters y Timmerhaus, 1991], así como para determinar la cantidad de materias primas, servicios, mano de obra y demás costos derivados.

Cuadro 3.1 Capacidad y costos de los equipos.

Proceso	Equipo	Capacidad (ton)	Potencia (hp)	Costo (miles de pesos)
Prelavado	Agitador	8	5 (120 rpm)	40
	Sedimentador	8	-	42
Lixiviación con NaOH	Agitador	10	10 (120 rpm)	159
	Centrífuga	12	55 (3,000 rpm)	477
Lavado	Agitador	10	7.5 (100 rpm)	45
	Centrífuga	12	55 (3,000 rpm)	477
Cementación	Agitador	10	5 (120 rpm)	40
Electrólisis	Reactor de electrólisis	10	-	2,355

[Eacott *et al.*, 1984, Frenay *et al.*, 1986, Peters y Timmerhaus, 1991, Camino, 1997]

De acuerdo con los tiempos de trabajo de cada equipo [Eacott *et al.*, 1984], se definió la administración de la producción del proceso y se determinaron al día cinco corridas del tratamiento de lixiviación dentro de los tres turnos diarios de ocho horas (cuadro 3.2).

Cuadro 3.2 Equipo y tiempos de trabajo.

Proceso	Equipo	Tiempo (hrs)
Prelavado	Agitador 1	1.0
	Sedimentador	0.5
Lixiviación con NaOH	Agitador 2	4.0
	Centrífuga	0.5
Lavado	Agitador 3	1.5
	Centrífuga	0.33
Cementación	Agitador 4	2.0
Electrólisis	Reactor	1.5

[Eacott *et al.*, 1984, Frenay *et al.*, 1986]

El cuadro 3.2 muestra la existencia de cuatro agitadores dada la secuencia del tratamiento. Sin embargo, sólo se utiliza una centrífuga tanto para el proceso de lixiviación cáustica como para el del lavado, ya que no existe interferencia de tiempos en su utilización. Esto permite un ahorro en la compra de otro equipo.

Con base en la información anterior se determinó la inversión de capital total que se describe en el cuadro 3.4, desglosándolo en la inversión de capital fijo y en el capital de trabajo. La inversión de capital fijo involucra a los costos directos e indirectos, representando cada uno de ellos un porcentaje respecto al equipo y otros costos derivados como se detalla en el apéndice C [Peters y Timmerhaus, 1991]. Todos los costos están en pesos mexicanos.

En el cuadro 3.3 se muestra la relación de la cantidad de materias primas utilizadas por tonelada de polvo y la cantidad de agua, combustible y energía eléctrica, considerados en el análisis de los costos de producción diaria (cuadro 3.5) [Eacott *et al.*, 1984].

Cuadro 3.3 Requerimientos por tonelada de polvo alimentado.

Requerimiento	Cantidad
Agua para prelavado	3 m ³
Sosa cáustica	960 kg
Agua para lixiviación con NaOH	4 m ³
Combustible (gas natural)	75 m ³
Agua para lavado	5 m ³
Zinc en polvo para cementación	relación estequiométrica respecto del plomo 1:1 (132 kg)
Energía eléctrica para equipo en general	132 kwh
Energía eléctrica para electrólisis	274 kwh

Cuadro 3.4 Inversión de capital total.

Costos Directos	
Costos de equipo en Límites de Batería (C.L.B.)	
Prelavado	81,779.16
Lix. NaOH	636,634.85
Lavado	45,000.00
Cementación	40,000.00
Electrólisis	2,354,520.16
<i>Total C.L.B.</i>	<u>3,157,934.18</u>
Instalación	1,231,594.33
Instrumentación y control	189,476.05
Tubería instalada	978,959.59
Instalación eléctrica	315,793.42
Mejoras al terreno	63,158.68
Servicios	1,073,697.62
<i>Costo total directo de planta</i>	<u>7,010,613.87</u>
Costos Indirectos	
Ingeniería y supervisión	821,062.89
Gastos de construcción	694,745.52
<i>Costo subtotal indirecto de planta</i>	<u>1,515,808.40</u>
Contratistas	426,321.11
Contingencia	852,642.23
<i>Costo total indirecto de planta</i>	<u>2,794,771.75</u>
<i>Inversión de capital fijo</i>	9,805,385.62
Capital de trabajo	<u>1,470,807.84</u>
<i>Inversión de capital total</i>	<u>11,276,193.46</u>

[Peters y Timmerhaus, 1991]

Los costos descritos corresponden al año 1997. Así mismo, para la determinación del costo de venta del plomo y del zinc, se consideraron los precios promedio del año 1997 de acuerdo al mercado de Londres (London Metal Exchange-LME) [Torres, 1998].

El rubro D de gastos generales contenido en el cuadro 3.5 se refiere al costo para recuperar el plomo, es decir, el costo de transporte a la planta recuperadora de plomo y al costo por recibir el sólido de acuerdo a la cantidad de plomo presente (cuadro 2.13).

Es importante mencionar que para el cálculo del costo por tonelada de zinc producido, no se tomó en cuenta el costo de recuperación del plomo. Para el caso del plomo, no se tomaron en cuenta los costos de energía eléctrica por la electrólisis ni la mano de obra involucrada en el mismo (1 supervisor y 1 operador).

Asimismo, se observa que la venta total diaria no satisface el primer año de vida del proyecto, existiendo la posibilidad de que sea rentable si el valor en el mercado del zinc se incrementa en los años subsecuentes para que las ganancias por el concepto de ventas sea mayor.

Los datos del cuadro 3.5 ayudaron a calcular el flujo para la evaluación del proyecto, determinando el valor presente neto del tratamiento, como lo muestran los cuadros 3.6 (a, b y c) [Peters y Timmerhaus, 1991]. La vida útil del proyecto se calcula para 10 años, tomando en cuenta que no habrá aumento en la generación del polvo, pero sí en los costos de producción. La tasa de interés nominal de descuento utilizada es del 19.97% conforme a un estimado realizado [Anónimo, 1998].

Cuadro 3.5 Costo total de producción diaria en el año 1997.

I. Costos de manufactura				
A. Costos directos				
	u	u/día	costo unitario	costo total/día
i. Materias Primas				
Sosa caústica	kg	27	4.00	106.67
Agua	m ³	32	4.00	128.00
Zinc en polvo	kg	1042	12.45	12,974.84
ii. Servicios				
Combustible (gas natural)	m ³	596.61	1.15	686.10
Agua prelavado	m ³	24	4.00	96.00
Agua lavado	m ³	40	4.00	160.00
Electricidad	kWh	5740	0.30	1,722.00
iii. Mano de obra (tres turnos)				
2 supervisores	hr-hombre	8	4.25	204.00
4 operadores	hr-hombre	8	3.31	317.40
1 químico	hr-hombre	8	3.19	76.50
iv. Mantenimiento y reparación				1,906.60
v. Soporte de operación				190.66
<i>Total costos directos</i>				18,568.77
B. Cargos fijos				
Depreciación				2,723.72
Impuestos				544.74
Seguro				10.89
<i>Total cargos fijos</i>				3,279.36
C. Costos indirectos de planta				
				1,252.25
II. Gastos generales				
A. Costos de administración				119.58
B. Costos de distribución y mercado				4,507.64
C. Costos de investigación y desarrollo				1,282.05
D. Costo de recuperación del plomo				1,041.28
III. Costo Total de Producción				
				30,050.93
Producción diaria de Zn				
		2.348 ton		
Precio en el mercado		10,502.82 /ton		
Venta Zn				24,660.63
Producción diaria de Pb				
		197.92 kg		
Precio en el mercado		4,953.83 /ton		
Venta Pb				980.46
Venta diaria total				25,641.09
Costo total por ton Zn producido diario				12,355.05
Costo total por kg Pb producido diario				148.48
Costo total por ton polvo alimentado diario				3,795.91

u = unidades

[Peters y Timmerhaus, 1991, Torres, 1998]

De acuerdo a los precios históricos del zinc y del plomo desde 1979 (figura 3.1 y 3.2), se puede realizar una estimación de la tendencia de los precios en los próximos diez años [Camimex]. Para el caso del zinc, se analizan dos escenarios, uno constante donde se toma el promedio desde el año 1991, porque a partir de entonces no existen variaciones bruscas en el precio. El segundo escenario considera un incremento de US\$100 cada año hasta alcanzar el precio de US\$1800 para descender en la misma proporción [Cook, 1997, Torres, 1998]. Con respecto al plomo, sólo se considera un promedio a partir del año 1987, por su constante variación.

Figura 3.1 Variación del precio del zinc (LME).

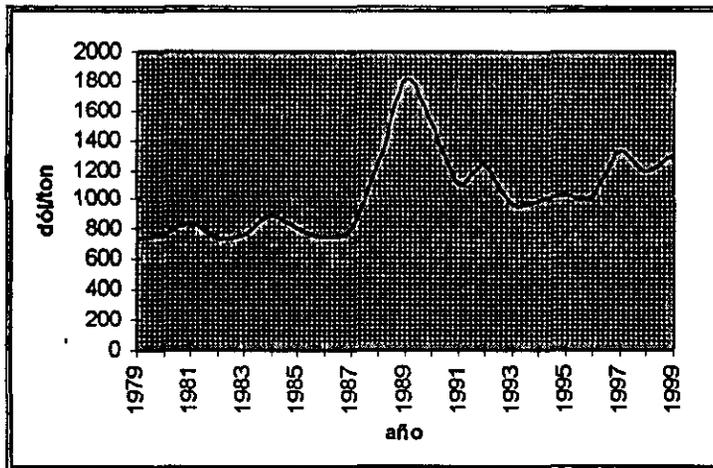
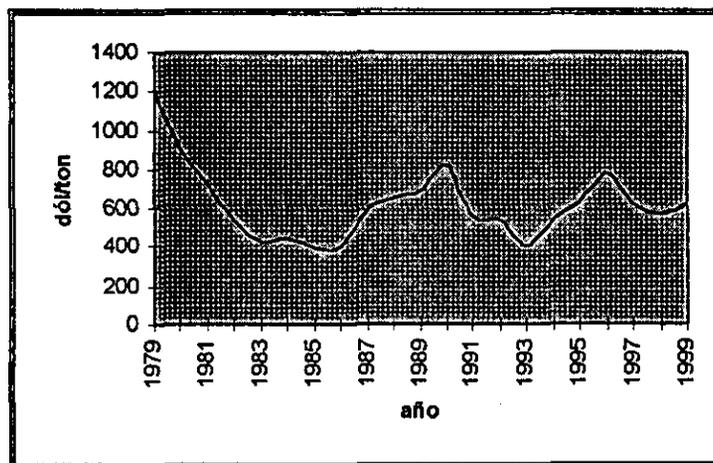


Figura 3.2 Variación del precio del plomo (LME).



El valor presente neto de cada escenario mostrado en los cuadros 3.6.a, 3.6.b y 3.6.c indica que la mejor opción económica es realizar una sociedad de las acerías pertenecientes al mismo municipio, con una capacidad de producción de la planta de 6,500 ton/año, lo que genera mayores economías de escala.

Cuadro 3.6.c Flujo de efectivo con incremento en el precio del zinc y la asociación de las acereras del mismo municipio.

Concepto	1997	1998	1999	2000	2001	2002
Inversión de capital fijo	-9,805,385.62					
Capital de trabajo	-1,470,807.84					
Inversión de capital total	-11,276,193.46					
Ventas		30,106,364.56	29,695,598.27	33,618,656.86	37,675,697.46	42,742,136.08
Costos de producción		21,423,448.00	26,850,630.52	29,882,522.73	33,198,259.82	36,800,095.85
Utilidad bruta		8,682,916.56	2,844,967.74	3,736,134.13	4,477,437.64	5,942,040.23
Depreciación		980,538.56	980,538.56	980,538.56	980,538.56	980,538.56
Utilidad neta		7,702,378.00	1,864,429.18	2,755,595.57	3,496,899.08	4,961,501.67
Impuestos		2,618,808.52	633,905.92	936,902.49	1,188,945.69	1,686,910.57
Utilidades después de impuestos		5,083,569.48	1,230,523.26	1,818,693.08	2,307,953.39	3,274,591.10
Utilidad efectiva	-11,276,193.46	6,064,108.04	2,211,061.82	2,799,231.64	3,288,491.95	4,255,129.66
		2003	2004	2005	2006	2007
Ventas		48,400,324.18	53,345,069.04	57,955,411.14	53,345,069.04	48,400,324.18
Costos de producción		40,602,052.97	44,412,733.82	48,293,606.34	50,985,205.49	53,626,232.86
Utilidad bruta		7,798,271.21	8,932,335.22	9,661,804.81	2,359,863.56	-5,225,908.69
Depreciación		980,538.56	980,538.56	980,538.56	980,538.56	980,538.56
Utilidad neta		6,817,732.65	7,951,796.66	8,681,266.25	1,379,324.99	-6,206,447.25
Impuestos		2,318,029.10	2,703,610.86	2,951,630.52	468,970.50	-2,110,192.06
Utilidades después de impuestos		4,499,703.55	5,248,185.79	5,729,635.72	910,354.50	-4,096,255.18
Utilidad efectiva		5,480,242.11	6,228,724.36	6,710,174.28	1,890,893.06	-3,115,716.62
VPN	4,368,996.34					

Es importante mencionar que la viabilidad de aplicación de la sociedad de acereras es buena si el precio del zinc se mantiene arriba de US\$1,700.00 /ton, con un valor de TIR del 34%. La constante en el mercado del zinc es el aumento en su consumo a través de los años desde 1980. En 1997 fue mayor en un 26% más que en 1990 y un 47% mayor que en 1980. Se espera que gran parte de este crecimiento se genere en el Lejano Oriente y en Europa. El precio del zinc depende de los inventarios y el consumo. En E.E.U.U.A. existe una demanda ascendente que presiona la producción interna y las expectativas apuntan a la continuación de ésta [Cook, 1997]. El precio del zinc se puede mantener alto mientras existan bajos inventarios y Oriente no aumente sus exportaciones [Camimex, 1996].

En el caso del plomo, la constante variación en el precio se debe a que es un metal disponible en gran escala en la naturaleza, debido a que su explotación no ha sido tan grande gracias al reciclaje, además de que su uso depende de la industria de las baterías, principalmente en épocas de frío, lo que le confiere un carácter estacional a su demanda.

Por otra parte, la variación en los precios de los metales no sólo depende del mercado, sino también de factores políticos y sociales, del cierre o apertura de plantas de explotación de metales, de ámbitos ambientales y de los cambios en las tecnologías que hacen uso de ellos. En el caso particular de nuestro país, el precio interno depende de la producción, de la cotización internacional y de las variaciones en el tipo de cambio.

Por otra parte, el evaluar si resulta factible o no, desde el punto de vista económico, aplicar un tratamiento de recuperación, depende de los costos de otras opciones existentes. En el caso de México, existe una empresa recuperadora de óxido de zinc, Zinc Nacional, y el confinamiento de residuos industriales peligrosos, RIMSA. Asimismo, existe la opción del pago de multas de acuerdo a la Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente (LGEEPA) cuando el manejo del residuo no es el adecuado, sin embargo, no es una elección adecuada si se consideran sus altos costos sociales a corto y largo plazo.

El cuadro 3.7 muestra los costos monetarios de cada opción alterna a la instalación de una planta de tratamiento. Como puede observarse, estos son inferiores a la opción planteada en el presente trabajo; sin embargo, deben considerarse los siguientes aspectos:

- los precios son impuestos a consideración de la empresa prestadora del servicio
- existe peligrosidad latente si el polvo no es correctamente almacenado para transporte
- los costos sociales pueden ser altos en el caso de un mal manejo en el transporte o por la infiltración de los metales tóxicos en aguas subterráneas

- no existe recuperación económica ni material de los productos (metales) obtenidos
- no se fomenta la conciencia ambiental empresarial
- no se estimula la investigación para generar otras opciones más adecuadas técnica y económicamente.

Cuadro 3.7 Costos de otras alternativas para el manejo del polvo de HAE.

Empresa	Descripción	Costo (ton)
Zinc Nacional, S.A.	Tratamiento para recuperación de óxido de zinc.	US\$ 65.00 ²³
	Transporte	US\$ 40.00
Residuos Industriales Multiquim, S.A. de C.V.	Tratamiento	\$ 500.00
	Transporte	\$ 186.00

Todo lo expuesto, indica que el proyecto no puede realizarse por una sola empresa, sólo si varias empresas se unen en una sociedad creando economías de escala considerando que:

- se deben enfrentar con la volatilidad y estabilidad de los precios de los metales que pueden afectar la rentabilidad
- solucionan el problema del manejo de grandes cantidades de polvo
- se mitigan los costos sociales a corto y largo plazo
- se fomenta la conciencia ambiental industrial
- se estimula a la investigación de otros tratamientos adecuados a la situación actual, y
- existen beneficios económicos por el ahorro en el transporte, pago de multas o en el envío a Zinc Nacional o RIMSA.

²³ Se pagan 5 dólares/ton más por cada por ciento de zinc en el polvo menor del 25% en peso y se ahorran 5 dólares/ton por cada por ciento de zinc mayor al 25% [INE, 1996].

IV. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

- Existe a nivel mundial y en México una tendencia creciente a producir acero mediante el uso de chatarra en HAE, por lo cual la generación de polvo va en aumento. Es necesario que a corto plazo existan en México alternativas de manejo viables para la mediana y pequeña industria, para las cuales es difícil contar con los recursos económicos suficientes para enviar el polvo a reciclar a procesos pirometalúrgicos o a confinar.
- Hasta ahora no existían datos analíticos sobre polvos generados en México, por lo que los resultados de este estudio no solamente son útiles para el estudio de procesos de reciclado hidrometalúrgicos, sino también para otras investigaciones incluyendo aquellas que buscan evaluar su efecto en el medio natural y salud. Asimismo, se recomienda utilizar el método de fusión alcalina y la digestión de Bureau of Mines para obtener una caracterización química representativa, así como los procedimientos físicos utilizados, que para el caso de la determinación del tamaño de partícula se recomienda utilizar un equipo con un rango de separación menor.
- Los datos analíticos obtenidos indican que, a pesar de las diferencias en la chatarra y los elementos de aleación utilizados, la composición del polvo es semejante al del internacional, por lo que el proceso estudiado al igual que otras soluciones encontradas en otros países pueden ser aplicados en cualquier empresa del país. Aunque se deben contar con estudios locales para establecer las condiciones de operación adecuadas.
- La viabilidad económica de los diferentes tratamientos que permiten recuperar el zinc presente en el polvo de HAE depende de la concentración de este elemento preferentemente mayor al 20%. Aunque las autoridades ecológicas mexicanas no permiten confinar el polvo, ya que se pierden los metales con valor comercial, cuando éste contiene menos del 15% de zinc no resulta factible recuperarlo, por lo que se recomienda estabilizar el polvo con escoria del mismo proceso o encapsularlo con mezclas *pozzolónicas* y disponerlo en forma segura.
- El proceso hidrometalúrgico estudiado es factible de realizar desde un punto de vista económico siempre y cuando varias empresas se organicen para tratar su polvo, ya que la mínima cantidad para que sea rentable es de 6,500 ton/año, además de que el precio del zinc se debe de mantener arriba de US\$1,700.00/ton. En el caso del presente estudio, la empresa genera seis toneladas diarias de polvo, por lo que el tratamiento tiene un costo de \$3,795.91 por tonelada diaria con un precio inicial del zinc de US\$1,322.77/ton, lo que no resulta costoso, ya que el costo total de producción es de \$30,050.93 y el valor

de las ventas representa \$25, 641.09, al recuperarse el 42% de zinc y el 18% de plomo.

- Para que el proceso hidrometalúrgico funcione adecuadamente se requiere que la empresa tenga un sistema de control de calidad para la chatarra, utilizar carbonato de sodio en lugar de sosa, ya que puede mejora la disolución del zinc, plomo y cadmio; y por último, establecer los controles necesarios del proceso para reciclar el residuo sólido de la lixiviación en el HAE.
- Antes de considerar la implementación del método hidrometalúrgico es necesario realizar experimentos a mayor escala para optimizar los procesos unitarios subsecuentes a la lixiviación, como es la cantidad de polvo de zinc para la cementación y los tiempos involucrados en cada etapa.
- La peligrosidad del polvo está relacionada principalmente con su dispersión en la atmósfera y su consecuente inhalación, ya que si se deposita en suelos básicos como los que abundan en el centro y norte de México, es difícil que se disuelvan y transporten los contaminantes. No obstante, si el polvo se mezcla con basura doméstica los lixiviados ácidos pueden disolver los elementos potencialmente tóxicos, afectando cuerpos de agua cercanos.
- Sería recomendable que las autoridades ambientales aceptaran diversos métodos de manejo dependiendo del porcentaje de valores presentes en el polvo y de características propias de la industria y del medio natural (a nivel regional).
- Por último, se recomienda continuar la investigación en este campo, especialmente para evaluar el uso de cloruro de amonio en la lixiviación y la factibilidad de producir fertilizantes o confinar el polvo encapsulándolo con escoria del mismo proceso.

BIBLIOGRAFÍA

Alchalabi, R.M., Reyes, R.M., Yap, L.T. (1996) Carbon monoxide Emission Control for Electric Arc Furnaces, *in* Proceedings, Electric Furnace Conference, p. 293-301.

Andrés-Verges, M., Julián, C., González, J.M. and Serna, C.J. (1993) "Preparation and magnetic properties of monodispersed Zn ferrites of submicrometric size. *Journal of Materials Science*. 28, p. 2962-2966.

Apraiz, J. *Fabricación de hierro, aceros y fundiciones*. Urmo, S.A. de ediciones. Tomo I. Bilbao, España.

Atomic Absorption Spectrometry. Perkin Elmer. September 1976. p. 10-1 - 12-2.

Atomic Absorption Spectrometry. Perkin Elmer. March 1977. p. 6-1 - 6-13.

"A simple Fault-Finding Guide for Flame, Atomic Absorption Spectrometry". (1981) *Instruments at Work*. Varian Atomic Absorption.

Baker, B.H. & Fedock, M.P. (1985). *Electric Furnace Steelmaking*. Iron & Steel Society, USA. Chapter 5, p. 63-65.

Beaty, R.D. (1979) *Conceptos, Instrumentación y Técnicas de Espectrofotometría por Absorción Atómica*. Perkin Elmer. USA.

Black, C.A., Evans, D.D., White, J.L. and Clarck, F.E. (1965) *Methods of Soil Analysis*. (Agronomy Series No. 9) American Society of Agronomy. Madison, Wisconsin, USA.

Borsellino, D. (1997) *Waste: an integral part of the steel business*. Steel Mill Wastes and By-Products, 6 p. June 2-4. Toronto, Canadá.

Burnham, C.D. and Walsh, K. (1997) *Update on EAF dust processing*. Steel Mill Wastes and By-Products, 8 pp. June 2-4. Toronto, Canadá.

Camimex (1980-1997) *Minería*. México.

Camino, J.A. (1997) Entrevista. PYOSA, S.A. de C.V.

Castro, F. (1992) Some alternative approaches for the treatment of electric furnace steelmaking dusts *Residues and Effluents - Processing and Environmental*

- Considerations*, edited by Reddy, R.G., Imne, W.P. and Queneau, P.B. The Minerals, Metals & Materials Society, p. 179-186.
- Collins, J.F. (1997) *Co-products of steel making in an era of waste minimization*. Steel Mill Wastes and By-Products, p. 2-13. June 2-4. Toronto, Canadá.
- Conejo Nava, A. & Aguilar, S. (1989) Engineering of EAF slags, *in* Proceedings, Electric Furnace Conference, p. 205-211.
- Cook, D.F. (1997) *The economics of zinc metal production from EAF dust*. Steel Mill Wastes and By-Products, 21 pp. June 2-4. Toronto, Canadá.
- Crawford, G.L. (1990) "Steel can recycling-Feedstock for BOF's and electric furnaces". *Iron and Steel Engineer*. 67, no. 5, p. 45-47.
- Chung-Lee Li and Ming-Shing Tsai. (1993) "Mechanism of Spinel Ferrite Dust Formation in Electric Arc Furnace Steelmaking". *ISIJ International*. 33, no. 2, p. 284-290.
- Decreto que reforma, adiciona y deroga diversas disposiciones de la Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente. 13 de diciembre de 1996, p. 5-46. Secretaría de Medio Ambiente, Recursos Naturales y Pesca. Diario Oficial de la Federación. México.
- Dudek, F.J. and Daniels, E.J. (1997) *Progress in caustic dezincing of galvanized scrap*. Steel Mill Wastes and By-Products, 9 p. June 2-4. Toronto, Canadá.
- Eacott, J.G., Robinson, M.C., Busse, E., Burgener, J.E. and Burgener, P.E. "Techno-economic feasibility of zinc and lead recovery from electric arc furnace baghouse dust". *CIM Bulletin*. 77. no. 869. September 1984, p. 75-81.
- Edgar, R.F. (1985) *Electric Furnace Steelmaking*. Iron & Steel Society, USA. Chapter 1, p. 1-5.
- Anónimo "Inflación, tasas de interés y tipo de cambio" *Ejecutivos de Finanzas*. Año XXVII, no. 1, enero 1998, p. 16.
- EPA SW 846 (1986). Test Methods for Evaluating Solid Wastes; U.S. Environmental Protection Agency. Office of U.S. Government Printing Office: Washington, DC.
- Frenay, J. Ferlay, S. and Hissel, J. (1986) "Zinc and Lead Recovery from EAF Dusts by Caustic Soda Process", p. 171-175.

Frenay, J. N. and Hissel J. (1984) "Zinc and Lead Recovery from Iron and Steel-Making dusts; Pilot Study of a Caustic Soda Process". *ATB Métallurgie*. XXIV, no. 3, p. 233-237.

Frenay, J., Hissel, J. and Ferlay S. (1985) Recovery of lead and zinc from electric steelmaking dusts by the Cebedeau Process. *Recycle and Secondary recovery of metals*. Taylor, P.R., Sohn, H.Y. Jarrett, N. Ed. Met. Soc. AIME, p. 195-201.

Geddis, R.R. and Chalfant, R.J. (1992) "Electric arc furnace shop air permit issues". *Iron and Steel Engineer*, 69, no. 1, p. 60-63.

Grieshaber, K., Reyes, R. and James, J. (1996) Carbon monoxide emissions control for electric arc furnaces, Part II: system requirements, in *Proceedings, Electrical Furnace Conference*, p. 303-307.

Hach Company. (1991) *Manual del Instrumento Espectrofotómetro DR/2000*.

Hayes. *Process Selection in Extractive Metallurgy*. Hayes Publishing Co., Brisbane, Australia, p. 183-227.

Hamm, W. *Extractive Metallurgy*. Unilever Limited Vol. 9, p. 739-759.

Hepworth, M.T., Tylko, J.K. and Han, H. (1993) "Treatment of electric arc furnace dust with a sustained shockwave plasma reactor". *Waste Management & Research*, 11, p. 415-27.

Hernández, O.M., Sánchez, S.E. y Gutiérrez, R.M. (1993) *Análisis de suelos*. Parte I. UAEM, México, p. 77-81, 96.

Hewitt, A.D. and Reynolds, C.M. (1990) "Dissolution of Metals From Soils and Sediments With a Microwave-Nitric Acid Digestion Technique". *Atomic Spectroscopy*, 11, no. 5, p. 187-192.

Iannazzo, G. (1997). *Lost oxides to recovered materials*. Steel Mill Wastes and By-Products, 12 pp. June 2-4. Toronto, Canadá.

Instituto Nacional de Ecología (INE) (1996) *Estudio sobre generadores de residuos metálicos en México, a partir de los cuales se pueda recuperar óxido de zinc* LAFQA, UNAM, México.

"ISI survey of ferrous iron and steelmaking by-products". *Iron and Steel International*, 1995, p. 82-83.

Jackson, A. (1966) *Fabricación de los aceros al oxígeno*. Ediciones Urmo, Bilbao, España. p. 11-27.

Jha, M.C. and Duyvesteyn, W.P.C. (1981) "A two stage leaching process for selective recovery of zinc from steel plant dusts". p. 143-157.

Jones, J.A.T. (1995) "Interactions between electric arc furnace operations and environmental concerns". *Iron and Steel Engineer*, 72, no. 12, p. 37-46.

Kunes, T.P. & Nagle, D.L. "Laboratory leaching characteristics of electric furnace emission control dust - impact on disposal" p. 9-14.

Labee, C.J. (1990). "Electric arc furnace dust symposium". *Iron and Steel Engineer*, 67, no. 1, p. 61-4.

Laboratorio de Análisis Físicos y Químicos del Ambiente (LAFQA) (1997) "Caracterización física y química del polvo de horno de arco eléctrico y de la escoria del proceso de fabricación de acero" Instituto de Geografía, UNAM, México.

Lauri, H.J. Lajunen (1992) *Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption and Emission*. Royal Society of Chemistry, University of Oulu, Finland, Cambridge, p. 12-55.

Law, S.L., Lowry, W.F., Snyder, J.G. and Kramer, G.W. (1983) "Characterization of Steelmaking Dusts From Electric Arc Furnaces". Bureau of Mines Report of Investigations 8750. U.S. Department of the Interior.

Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente. Editorial Porrúa, S.A. Decimoprimer edición, México, p. 263-265.

Linsley, K. (1997) *Whose problem is it? Steel Mill Wastes and By-Products*, 3 p. June 2-4. Toronto, Canadá.

Litz, J.E. (1991) Flue dusts: an ideal feed for resource recovery. *Residues and Effluents - Processing and Environmental Considerations*, edited by Reddy, R.G., Imne, W.P. and Queneau, P.B. The Minerals, Metals & Materials Society, p. 223-38.

Lyman, T. (1970) *Metals Handbook* 8th edition.

Lloyd, T.B. & Showak, W. (1978) *Kirk-Othmer: Encyclopedia of Chemical Technology*. Third edition. Wiley Interscience, Nueva York, vol. 24, p. 817-863.

- Masterton, W. L., Slowinski, E.J. (1976) *Matemáticas para Química*. Editorial Interamericana, p. 173-195.
- McGannon, H.E. (1971) *The Making, Shaping and Treating of Steel*, United States Steel Corporation, ninth edition, Pittsburgh, Pennsylvania, p. 1-34,548-578.
- Method 3050. Acid Digestion of Sediments, Sludges, and Soils. Environmental Protection Agency. September 1986.
- Montgomery, D.C. (1991) *Diseño y Análisis de Experimentos*. Grupo Editorial Iberoamérica, México, p. 45-78.
- Moore, J.J. (1990) *Chemical Metallurgy* 2nd edition. Botterworth and Co. (Publishers) LTD, p. 296-303.
- Myerson, A.S. (1997) *The MRT Process: 100% recovery of EAF dust*. Steel Mill Wastes and By-Products, 7 p. June 2-4. Toronto, Canadá.
- Newman, D.G. (1983) *Análisis Económico en Ingeniería*. 2^a. Edición. McGraw-Hill. México, p. 93-98.
- NOM-052-ECOL-1993, que establece las características de los residuos peligrosos, el listado de los mismos y los límites que hacen a un residuo peligrosos por su toxicidad al ambiente. Diario Oficial de la Federación, 22 de octubre de 1993, México.
- NOM-053-ECOL-1993, que establece el procedimiento para llevar a cabo la prueba de extracción para determinar los constituyentes que hacen a un desecho peligroso por su toxicidad al ambiente. Diario Oficial de la Federación, 22 de octubre de 1993, México.
- Norma Mexicana NMX-AA-440-1981. Análisis de agua. Determinación de cromo hevalente. (Método colorimétrico).
- Peters, E. (1992) Hydrometallurgical process innovation. *Hidrometallurgy, theory and practice*. Part A, Proceedings of the Ernest Peters International Symposium. Cooper, W.C and Dreisinger, D.B. Elsevier Amsterdan. Science Pulishers Company Inc., vol. 29, p. 431-59.
- Peters, M.X. and Timmerhaus, K.D. (1991) *Plant Design and Economics for Chemical Engineers*. McGraw-Hill. Inc., New York, fourth edition, p. 150-215, 278-279, 305-308, 560-561.

- Ray, H.S. and Ghosh, A. (1991) *Principles of Extractive Metallurgy*. Wiley Eastern Limited, New Delhi, India, p. 270-275.
- Rehmann, C.A. (1996) Stabilization of heavy metals in furnace dust and other wastes, *in* Proceedings, Electrical Furnace Conference, p. 51-55.
- Sánchez, C. (1997) *Será competencia más severa en el siglo XXI*. REFORMA, Suplemento Especial. Jueves 16 de octubre. México. p. 5.
- Sánchez, C. (1997) *Cronología de la industria siderúrgica en México*. REFORMA, Suplemento Especial. Jueves 16 de octubre. México. p. 14.
- Sánchez, R.C. (1997) Estudio de un proceso para reutilizar desechos que contienen plomo. Tesis de licenciatura. Facultad de Química, UNAM.
- Schoukens, A. (1996) "The ENVIROPLAS(TM) process for the recovery of zinc, chromium, and nickel from steel-plant dusts". Pyrometallurgy Division, Mintek, South Africa. Internet. July.
- Southwick, L.M. (1997) *Zinc from EAF dust: what form is best?* Steel Mill Wastes and By-Products, 25 p. June 2-4, Toronto, Canadá.
- Stockham, J.B. and McGee, D.L. (1990) *HI-PLAS Technology for the treatment of electric arc furnace dust*. Air & Waste Management Association, 83rd Annual Meeting & Exhibition, 90-49.6, 17 pp. Pittsburgh, Pennsylvania. June 24-29.
- Stubbles, J. (1997) *Opening remarks*. Steel mill wastes and By-products. June 1-2. Toronto, Canadá.
- Taylor, J.K. (1987) *Quality Assurance of Chemical Measurements*. Lewis Publisher, Inc. USA.
- Thompson, J. (1990) *Calx-Briq: a lime based flux material for steelmaking using electric arc furnace dust as a main ingredient*. 83rd Annual Meeting & Exhibition, Pittsburgh, Penn., June 24-29, 9 p.
- Torres, G. (1998) Entrevista. Experto en el mercado de metales.
- Wu, S.K., Robilliard, K.R., King, P.J. and Floyd, J.M. "Sirosmelt-modern smelting for environmental compliance". Ausmelt Pty. Ltd. Pandanong, Victoria, Australia. p. 515-531.

Xia, D.K. and Pickles, C.A. (1997) *Recent research on the pyrometallurgical and hydrometallurgical treatment of electric arc furnace dust*. Steel Mill Wastes and By-Products, June 2-3, Toronto, Canada.

APÉNDICE A: Métodos Analíticos

Análisis físicos

♦ Densidad

La densidad se determinó con un picnómetro. Se utilizaron 5 g de muestra para cada determinación, previamente secada durante 1 hora @ 110°C. El picnómetro con el material de prueba se agitó para eliminar el aire atrapado.

El peso específico de las muestras en relación al alcohol isopropílico se calculó usando la siguiente ecuación²⁴:

$$\text{Peso específico} = \{P_2 (P_1 - P_4)\} / \{(P_1 + P_2 - P_3) (P_5 - P_4)\}$$

donde:

P₁ = peso del picnómetro + peso del alcohol isopropílico

P₂ = peso de la muestra

P₃ = peso del picnómetro + peso de la muestra + peso del alcohol

P₄ = peso del picnómetro

P₅ = peso del picnómetro + peso del agua

Con el valor de la densidad del alcohol isopropílico (0.78563 g/mL al 99.9%) @ 20°C se obtuvo la densidad del polvo de HAE:

$$\text{Densidad del polvo} = \text{peso específico} \times \text{densidad del alcohol isopropílico}$$

♦ Humedad

El porcentaje de humedad de la muestra de polvo de HAE se obtuvo por la diferencia de peso de una muestra de aproximadamente 150 g, que se calentó @ 110°C durante 16 horas [Law *et al.*, 1983].

²⁴ Consejo de Recursos Minerales

♦ pH en relación 1:5 (polvo:agua)

Un gramo de polvo se disuelve en 5 mL de agua y se agita (agitador mecánico) durante 30 minutos [Ortiz *et al.*, 1993]. Las lecturas se realizaron en el medidor de pH Accumet, model 10.

♦ pH en relación 1:2 polvo-CaCl₂ 0.01 M

El procedimiento es similar al anterior pero se utilizaron 10 g de polvo en 20 mL de CaCl₂ 0.01 M [Ortiz *et al.*, 1993].

♦ Conductividad

Las suspensiones polvo-agua (1:5) preparadas para leer el pH se dejaron sedimentar. Se filtró el sobrenadante con papel Whatman 42 y se agregó una gota de hexametáfosfato de sodio al 0.1% para prevenir la precipitación de carbonato de calcio (CaCO₃) [Hernández *et al.*, 1993]. Se calibró el conductímetro (Conductivity Meter.148 1-100) con KCl 0.01 M.

♦ Tamaño de partícula

Se pesaron 50 g de muestra y se tamizaron en una malla núm. 270 (53 µm). Se lavó, filtró y secó por 12 hrs. @ 80°C.

El polvo con partículas menores a 53 µm se mezcló con agua y unas partículas de detergente (evitar pérdidas de la lama) para desgrumarlo. Se colocó la muestra durante 15 min en ultrasonido para una buena separación de las partículas y se agregó una pequeña cantidad de alcohol isopropílico para eliminar la espuma. En seguida se hizo pasar por el Cyclosizer M6 donde sedimentaron las partículas de acuerdo a su tamaño por la influencia de un campo eléctrico (Ley de Stokes) en cinco ciclones. El peso final de la muestra fue de 37.512 g.

♦ Magnetismo: Separación magnética en húmedo

Una muestra de 479.9 g se pasó por el equipo magnético Eriez Magnetics Model HIW a diferentes intensidades, separando en cada una de ellas la parte magnética y volviendo a pasar la no magnética, sin embargo, se hizo una primera separación con un imán de una intensidad aproximada de 700 Gauss.

Análisis químicos

♦ Fluorescencia de rayos X

Cuadro A.1 Fluorescencia de rayos X.

Elemento	Concentración (ppm)	Concentración (ppb)	Concentración (ppm)
Ag	< 0.024	-	0.019 ± 0.010
Al	0.219 ± 0.026	-	0.197 ± 0.023
As	< 0.034	-	0.031 ± 0.020
Au	0.028 ± 0.018	-	0.024 ± 0.016
Ba	0.029 ± 0.015	-	0.016 ± 0.008
Bi	< 0.009	-	< 0.012
Br	0.011 ± 0.004	-	0.028 ± 0.006
C	< 0.714	7.80	< 0.642
Ca	1.110 ± 0.024	2.30	0.779 ± 0.017
Cd	0.021 ± 0.016	-	0.040 ± 0.012
Ce	0.047 ± 0.029	-	0.022 ± 0.014
Cl	1.660 ± 0.031	4.70	1.790 ± 0.034
Co	< 0.016	-	0.013 ± 0.007
Cr	0.214 ± 0.019	0.50	0.119 ± 0.011
Cs	< 0.030	-	< 0.019
Cu	0.209 ± 0.011	0.50	0.287 ± 0.016
Dy	< 0.068	-	0.061 ± 0.058
Er	< 0.040	-	< 0.053
Eu	< 0.046	-	< 0.035
F	< 0.166	-	< 0.142
Fe	13.600 ± 0.070	31.42	58.070 ± 0.052
Ga	< 0.006	-	< 0.0139
Gd	0.057 ± 0.034	-	0.034 ± 0.021
Ge	< 0.008	-	0.006 ± 0.005
Hf	< 0.042	-	< 0.0549

²⁵ Umbral absoluto: 0.4%, umbral relativo: 2.0 x error estático, escalamiento de la intensidad: 1.0000, factor de normalización: 3.6163.

²⁶ Umbral absoluto: 0.1%, umbral relativo: 3.0 x error estático, escalamiento de la intensidad: 1.0000, factor de normalización: 1.9867.

²⁷ Escalamiento de la intensidad: 1.0000

Continuación cuadro A.1

Hg	< 0.026	-	0.027 ± 0.013
Ho	< 0.030	-	< 0.020
I	< 0.102	-	< 0.068
In	< 0.019	-	0.011 ± 0.008
Ir	< 0.037	-	< 0.039
K	1.100 ± 0.024	2.50	0.972 ± 0.022
La	< 0.049	-	< 0.025
Lu	< 0.031	-	< 0.038
Mg	1.200 ± 0.062	1.60	1.320 ± 0.067
Mn	2.220 ± 0.040	5.50	1.780 ± 0.033
Mo	< 0.007	-	0.005 ± 0.003
N	< 0.761	-	< 0.910
Na	2.900 ± 0.207	4.60	4.270 ± 0.296
Nb	< 0.006	-	0.004 ± 0.003
Nd	0.075 ± 0.071	-	0.045 ± 0.045
Ni	0.022 ± 0.009	-	0.061 ± 0.013
O	2.520 ± 0.645	23.0	18.030 ± 0.776
P	0.077 ± 0.012	-	0.045 ± 0.007
Pb	5.100 ± 0.060	6.60	4.210 ± 0.052
Pd	< 0.021	-	< 0.022
Pr	< 0.008	-	< 0.004
Pt	< 0.031	-	< 0.028
Rb	0.008 ± 0.006	-	0.017 ± 0.007
Re	< 0.573	-	< 0.639
Rh	< 0.012	-	< 0.012
Ru	< 0.026	-	0.017 ± 0.014
S	0.630 ± 0.021	0.70	0.296 ± 0.010
Sb	< 0.038	-	< 0.021
Sc	< 0.003	-	< 0.003
Se	< 0.003	-	< 0.005
Si	1.260 ± 0.053	1.50	0.890 ± 0.037
Sm	< 0.077	-	< 0.045

²⁸ Umbral absoluto: 0.4%, umbral relativo: 2.0 x error estático, escalamiento de la intensidad: 1.0000, factor de normalización: 3.6163.

²⁹ Umbral absoluto: 0.1%, umbral relativo: 3.0 x error estático, escalamiento de la intensidad: 1.0000, factor de normalización: 1.9867.

³⁰ Escalamiento de la intensidad: 1.0000

Continuación cuadro A.1

Elemento	Umbral absoluto	Umbral relativo	Escalamiento de la intensidad
Sn	0.095 ± 0.0329	-	0.056 ± 0.01995
Sr	< 0.0035		< 0.0043
Ta	< 0.0389	-	0.0309 ± 0.0258
Tb	< 0.0345		< 0.0192
Ti	0.104 ± 0.0118	-	0.0553 ± 0.0065
Tl	< 0.0093		< 0.0101
U	< 0.0211	-	0.0136 ± 0.0093
V	< 0.0077	-	< 0.0038
W	< 0.0279		< 0.0319
Y	< 0.0027		< 0.0031
Yb	< 0.0320		< 0.0398
Zn	18.3 ± 0.07	3.3	24.3 ± 0.09
Zr	0.008 ± 0.0041	-	0.0130 ± 0.0033
Total	99.89	97.78	100.00

♦ Digestiones

Se aplicaron cinco técnicas de digestión y una de fusión:

1. Bureau of Mines [Law *et al.*, 1983]
2. Método 3050 de la EPA [EPA, 1986]
3. Digestión en microondas [Hewitt y Reynolds, 1990]
4. Digestión con ácido sulfúrico
5. Digestión con agua
6. Fusión alcalina [Black *et al.*, 1965]

I. Método de Bureau of Mines

(Ag, Al, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sn, V y Zn)

1. 1 g de muestra + 10 mL (1:1) de HCl + 5 mL (1:1) de HNO₃.
2. Digestión durante 25 min. a una temperatura promedio de 92°C.
3. Dilución a 50 mL con agua y dejar en ebullición (disolver sales) durante 30 min a 80°C.

³¹ Umbral absoluto: 0.4%, umbral relativo: 2.0 x error estático, escalamiento de la intensidad: 1.0000, factor de normalización: 3.6163.

³² Umbral absoluto: 0.1%, umbral relativo: 3.0 x error estático, escalamiento de la intensidad: 1.0000, factor de normalización: 1.9867.

³³ Escalamiento de la intensidad: 1.0000

4. Sedimentación y filtración con papel filtro no. 41 y 8 lavados con agua desionizada de 5 mL cada uno.
5. Evaporación del filtrado a 100 mL, enfriamiento y dilución a 100 mL.
6. Secado del residuo y quemado a 1,100°C durante una hora con 1.5 mL de HF (1:1), 3 g de carbonato de sodio y un par de gotas de H₂SO₄ (1:1).
7. Enfriamiento y adición de 12 mL de HCl (1:1).
8. Filtración.
9. Afore a 100 mL con agua desionizada.

II. Método 3050 de la EPA

(Al, As, Ba, Ca, Cd, Cr, Co, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Ni, Na, Pb, V y Zn)

1. 1 g de muestra + 10 mL HNO₃ (1:1).
2. Digestión durante 30 min con reflujo a una temperatura alrededor de los 95°C.
3. Enfriamiento y adición de 5 mL de HNO₃ concentrado.
4. Reflujo durante 75 min a una temperatura alrededor de 97°C.
5. Evaporación hasta 5 mL sin llegar a ebullición.
6. Añadir 2 mL de agua desionizada y 3 mL de H₂O₂ al 30% y calentar tapado hasta que la efervescencia disminuye, añadir alícuotas de 1 mL de H₂O₂ al 30% hasta que la efervescencia sea mínima o no haya cambio de apariencia en la muestra.
7. Adición de 5 mL de HCl concentrado y 10 mL de agua desionizada.
8. Reflujo durante 15 min aproximadamente a 99°C.
9. Afore a 100 mL con agua desionizada.
10. Filtración.

III. Digestión en el microondas

1. 0.5 g de muestra + 10 mL HNO₃ destilado + 5 mL de agua desionizada.
2. Condiciones del equipo de microondas:

Etapa	1	2	3
% Power (lb/ft ²)	50	40	40
Presión (psi)	40	60	80
Tiempo (min)	15	15	10
Tiempo de estabilización	2	4	5

3. Afore a 25 mL con agua desionizada.

IV. Digestión con ácido sulfúrico (LAFQA, 1997)

1. 1 g de muestra + 20 mL de H₂SO₄ concentrado + 10 mL de agua desionizada.
2. Reflujo a 90°C durante 2 horas y a 180°C durante otras 2 horas.

3. Enfriamiento.
4. Centrifugación durante 10 min a 2000 rpm.
5. Filtración.
6. Afore a 100 mL con agua desionizada.

V. Digestión con agua (LAFQA, 1997)

1. 20 g de muestra + 100 mL de agua desionizada.
2. Reflujo durante 2 horas a 90-95°C.
3. Filtración.
4. Afore a 100 mL con agua desionizada.

VI. Fusión alcalina

1. 0.5 g de muestra + 1.09 g de carbonato de sodio + 1.42 g de carbonato de potasio.
2. Colocar en crisol y calentarlo a 1100°C hasta fundición de la mezcla.
3. Dejar enfriar el crisol y volverlo a calentar con un mechero Bunsen, introducirlo en agua fría hasta separar las capas de sólido pegadas a las paredes.
4. Adicionar agua desionizada al crisol y calentar ligeramente, verter en un vaso de precipitados y lavar con agua desionizada.
5. Agregar a los sólidos del crisol 1 mL de etanol grado analítico y 5 mL de HCl concentrado. Calentar ligeramente.
6. Lavar con agua desionizada y unir a los primeros precipitados.
7. Recuperar los sólidos de la tapa con ácido clorhídrico 6 M y unirlos a los otros sólidos.
8. Calentar en Baño María el vaso de precipitados hasta evaporar el contenido casi a sequedad.
9. Secar en estufa a 80-90°C durante 3 horas.
10. Enfriar y añadir 10 mL de ácido clorhídrico concentrado y 50 mL de agua hirviendo.
11. Calentar en Baño María durante 10 min.
12. Filtrar con papel Whatman núm. 5 y lavar los sólidos con HCl al 1%.
13. Afore a 100 mL con agua desionizada.

♦ Determinación cuantitativa

Se cuantificaron por flama aluminio, bario, cadmio, calcio, cromo, cobre, estaño, hierro, magnesio, manganeso, níquel, plata, plomo, silicio y zinc; y por horno de grafito y generador de hidruros, arsénico y mercurio, respectivamente en el equipo VARIAN Spectra Plus AA.

Por medio de la espectrometría UV visible se determinó [Hach Co., 1991]:

a. Nitratos (0 a 60 ppm de NO_3^- -N)

Extracto de sulfato de calcio para extracción de muestras:

1. secar la muestra y pasarla por un tamiz de 0 a 2 mm
2. pasar 17 cc de la muestra a un recipiente de 120 mL
3. agregar 0.4 g de sulfato de calcio y 40 mL de agua desionizada
4. tapar el recipiente y agitar vigorosamente durante 1 minuto
5. filtrar y utilizar el filtrado antes de 2 horas.

Introducir el número de programa almacenado para el rango alto de (NO_3^- -N). Establecer la longitud de onda en 500 nm y leer.

b. Fósforo con el extractante de Mehlich No. 2 (0 a 625 ppm de P)

El extractante es HOAc 0.2 N en NH_4F 0.015 N en NH_4Cl 0.2 N en HCl 0.012 N y la relación de muestra a extractante es de 1:10, con un tiempo de agitación de 5 minutos y un mínimo de 180 oscilaciones por minuto. La longitud de onda se fija en 890 nm. Transferir 3 mL del extracto a una celda y agregar 25 mL de agua desionizada. Agregar el contenido de una pastilla de PhosVer 3 a la celda y agitar de inmediato. Dejar reaccionar 2 minutos. Leer y multiplicar el valor obtenido por el factor de Mehlich 2 (212.5).

c. Sulfato (0 a 100 ppm de SO_4^{2-})

Extracción con fosfato de calcio:

1. secar la muestra y pasarla por un tamiz de 0-2 mm
2. pasar 21.25 mL de la muestra a un recipiente con tapa
3. agregar 50 mL de agua desionizada y el contenido de una pastilla de extractante de sulfato I
4. tapar y agitar el contenedor durante 10 minutos
5. añadir 3.5 mL de carbón activado y agitar hasta mezclar
6. filtrar y utilizar el filtrado antes de 4 horas.

Se introduce el programa archivado con el número 680 para sulfato y se fija la longitud de onda en 450 nm. Se llena una celda limpia con 25 mL de extracto filtrado. Se agrega el contenido de una pastilla de reactivo SulfaVer 4 a la celda y se disuelve. Esperar 5 minutos y leer la muestra. El resultado se multiplica por 2 y las unidades son ppm de SO_4^{2-} .

◆ **Cloruros**

Tomar una alícuota de la solución por analizar y ajustar el pH a 8.2 agregando gota a gota ácido sulfúrico 0.1 N y carbonato de sodio 0.1 N; agregar 1 mL del indicador de cromato de potasio y valorar la solución con nitrato de plata, tomando como punto final la aparición del primer color rojo permanente; titular una disolución en blanco formada por el mismo volumen de agua exenta de cloruros.

$$\% \text{ Cl} = \frac{\text{mL de AgNO}_3 \times \text{N soln. AgNO}_3 \times 0.0365 \times 100}{\text{Peso de la muestra}}$$

◆ **Límites de detección (mg/L)**

Elemento	límite de detección (mg/L)				
Ag	0.0001	0.0009	0.0042	0.0015	0.0001
Al	0.1812	0.0251	-	0.0016	0.1812
As	0.0165	0.0033	0.00086*	0.0096	0.3330
Ba	0.0694	0.2790	0.1242	0.0009	0.0001
Ca	1.2567	0.0084	-	0.0003	0.0135
Cd	0.0126	0.0021	0.0030	0.0057	0.0258
Cr	0.4785	0.0012	-	0.0012	0.4212
Cu	0.0186	0.0279	-	0.0009	0.0000
Fe	0.0528	0.0015	-	0.0591	0.1146
Hg	0.00355	0.00024	0.0001	0.0113	0.00037
Mg	0.3211	0.0066	-	0.8133	0.4050
Mn	0.0171	0.3779	-	0.2097	0.0120
Ni	0.0191	0.0006	0.1146	0.0001	0.1146
Pb	0.1012	0.0012	0.0477	0.0001	0.2859
Se	-	-	0.00021*	-	-
Si	1.9101	0.0006	-	0.3656	1.2158
Sn	0.0424	0.0083	-	0.0028	0.0018
Zn	0.0001	0.0171	-	0.0012	0.0001

* Generador de hidruros

APÉNDICE B: Método estadístico para el tratamiento³⁴

Modelo de efectos fijos

El modelo lineal estadístico se define como:

$$y_{ij} = \mu + \tau_i + \epsilon_{ij}$$

donde:

i : 1, 2, ..., a (niveles del factor)

j : 1, 2, ..., n (observaciones)

y_{ij} : j ésima observación del nivel i

μ : promedio general del modelo

τ_i : efecto del tratamiento i

ϵ_{ij} : error aleatorio

El modelo de efectos fijos se basa en:

$$y_{i0} = \sum_{j=1}^n y_{ij} \qquad \bar{y}_{i0} = y_{i0}/n$$

$$y_{00} = \sum_{i=1}^a y_{i0} = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^n y_{ij} \qquad \bar{y}_{00} = y_{00}/(an) = y_{00}/N$$

$$SS_{TOTAL} = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^n (\bar{y}_{ij} - \bar{y}_{00})^2 = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^n y_{ij}^2 - y_{00}^2/N$$

Los efectos de tratamiento τ_i se definen usualmente como desviaciones con respecto a la media general:

$$\sum_{i=1}^a \tau_i = 0$$

La hipótesis nula y alternativa se establecen como:

$$H_0: \tau_1 = \tau_2 = \tau_3 = 0$$

$$H_1: \tau_i \neq 0 \quad \text{alguna } i$$

³⁴ [Montgomery, 1991]

ANOVA

Cuadro B.1 Análisis de varianza.

Tipos de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Medida de variación	Estadístico de prueba
Entre tratamientos	$SS_{\text{Tratamientos}}$	$a-1$	$MS_{\text{Tratamientos}}$	$F_0 = \frac{MS_{\text{Tratamientos}}}{MS_E}$
Error (dentro de tratamientos)	SS_E	$N-a$	MS_E	
Total	SS_T	$N-1$		

[Montgomery, 1991]

Método de la Mínima Diferencia Significativa

Las hipótesis que se plantean son:

$$H_0: \mu_i = \mu_j$$

$$H_1: \mu_i \neq \mu_j \quad \text{para toda } i = j$$

La hipótesis alternativa se acepta cuando $|y_{i0} - y_{j0}| > t_{\alpha/2, N-a} \sqrt{2MS_E/n}$.

APÉNDICE C: Cálculos de la evaluación económica

Inversión de capital total

Costos Directos

Costos de equipo en Límites de Batería (C.L.B.)

Prelavado

Lix. NaOH

Lavado

Cementación

Electrólisis

Total C.L.B.

Instalación (39% C.L.B.)

Instrumentación y control (6% C.L.B.)

Tubería instalada (31% C.L.B.)

Instalación eléctrica (10% C.L.B.)

Mejoras al terreno (1% C.L.B.)

Servicios (34% C.L.B.)

Costo total directo de planta (D)

Costos Indirectos

Ingeniería y supervisión (26% C.L.B.)

Gastos de construcción (22% C.L.B.)

Costo subtotal indirecto de planta (S.I.)

Contratistas (5% D+SI)

Contingencia (10% D+SI)

Costo total indirecto de planta (I)

Inversión de capital fijo (I.C.F.) (D+I)

Capital de trabajo (C.T.) (15% I.C.F.)

Inversión de capital total (I.C.T.) (I.C.F. + C.T.)

[Peters y Timmerhaus, 1991]

Costo total de producción

I. Costos de manufactura

A. Costos directos

i. Materias Primas

Sosa caústica

Agua

Zinc en polvo

ii. Servicios

Combustible (gas natural)

Agua prelavado

Agua lavado

Electricidad

iii. Mano de obra

2 supervisores

4 operadores

1 químico

iv. Mantenimiento y reparación (7% I.C.F.) (M y R)

v. Soporte de operación (10% M y R)

Total costos directos

B. Cargos fijos

Depreciación (10% I.C.F.)

Impuestos (2% I.C.F.)

Seguro (0.04% I.C.F.)

Total cargos fijos

C. Costos indirectos de planta (50% M.O. + MyR)

II. Gastos generales

A. Costos de administración (20% M.O.)

B. Costos de distribución y mercado (15% C.T.P.)

C. Costos de investigación y desarrollo (5% ventas)

D. Costo de recuperación del Pb

III. Costo Total de Producción (C.T.P.) (I+II)

[Peters y Timmerhaus, 1991]

Valor presente

Notación:

(P/F, $i\%$, n)

Fórmula:

$$P = F[1/(1+i)^n]$$

donde:

P: valor presente

F: cantidad futura

i : interés real de descuento

n: vida del proyecto

Valor presente neto

$$VPN = VP \text{ beneficios} - VP \text{ gastos}$$

APÉNDICE D: Información complementaria sobre la chatarra, el zinc y el plomo

Clasificación de la chatarra

Según su origen la chatarra se clasifica en [INE, 1996]:

- Chatarra circulante o de retornos. Formada principalmente por sobras y recortes procedentes de las plantas de fabricación de productos de acero como placas, láminas, etc.
- Chatarra de proceso o industrial. Procede de talleres de manufactura y acabado de productos tales como maquinarias, automóviles y utensilios.
- Chatarra de capital o recuperada. Proviene del "desguace" de productos manufacturados, por lo que generalmente está contaminada con pintura, metales (cobre, níquel, estaño, zinc, plomo y cromo), plásticos, vidrio, y otros materiales. También se incluyen en esta categoría los materiales ferrosos obtenidos en la basura, los objetos inservibles, estructuras de edificios viejos, etc.

La Norma Oficial Mexicana para la clasificación de chatarra es la DGN-B318-1968 según su grado de calidad (cuadro D.1).

La chatarra debe separarse de acuerdo a sus características físicas y mantenerse relativamente libre de contaminantes, como elementos residuales, agua, aceites y suciedad.

Cuadro D.1 Clasificación de la chatarra según la DGN-B-318-1968.

I	Paca prensada	a) De primera b) De segunda c) De tercera
II	Paca desestañada	a) Calidad A b) Calidad B
III	Chatarra	a) De primera b) De segunda general c) De segunda preparada d) De ferrocarril
IV	Chatarra de hierro colado	a) Pedacería de hierro colado automotriz. b) Hierro colado de maquinaria Núm. 1 o de primera c) Hierro colado de maquinaria Núm. 2 o de segunda. d) Chatarra de hierro colado general.

[INE, 1996]

Importancia del zinc

Los Estados Unidos, ex-Unión Soviética, Canadá y Australia tienen las mayores reservas de mineral de zinc. México representa uno de los principales exportadores para E.E.U.U.A.

El zinc comercial presenta ciertos grados y especificaciones, considerando como base las impurezas presentes como el plomo, el hierro y el cadmio que afectan fuertemente las propiedades físicas y químicas de los materiales (cuadro D.2).

Cuadro D.2 Composiciones de los grados comerciales del zinc, %.

Grado	Plomo	Hierro	Cadmio	Zinc
Grado especial alto	0.003	0.003	0.003	99.99
Grado alto	0.03-0.07	0.02	0.02-0.03	99.9
Intermedio	0.20	0.03	0.40	99.5
Latón especial	0.60	0.03	0.50	99.0
Prime Western	1.4-1.6	0.05	0.20-0.50	98.0

[Hamm, s.f.]

Una de las principales aplicaciones del zinc en las aleaciones de piezas fundidas es como material estructural, siendo su mayor consumidor la industria automotriz, que incluye, manijas y seguros, componentes mecánicos, componentes eléctricos, hardware (general y marino), lámparas, instrumentos y otros componentes. El hardware es el segundo mercado de las aleaciones, cubiertas de ventana y puerta, seguros y llaves y gabinete. Así como también se utilizan en la aeronáutica y en equipos industriales.

El uso del zinc en forma de polvo es como pigmento en pinturas que tienen la cualidad de dar suficiente protección de galvanizado para evitar la corrosión en los aceros. En la industria química y metalúrgica es utilizado como un agente reductor, en la manufactura de compuestos de hidrosulfitos para la industria textil y del papel, y para elevar las propiedades físicas del plástico y lubricantes. En la purificación de las plantas electrolíticas. En baterías primarias, materiales friccionantes, atomizado metálico, plateado metálico y formulaciones químicas.

Por otra parte, el óxido de zinc es soluble en ácidos, alcalinos y NH_4OH . Se utiliza en la vulcanización del hule, como acelerador en ciertos elastómeros, pigmento blanco, suplemento alimenticio y de fertilizantes, catalizador en alquilación, oxidación, hidrogenación y deshidrogenación, cerámicos y como intermediario. Es un agente reforzador, un conductor de calor, y un absorbedor de luz ultravioleta.

También se utiliza en cosméticos y drogas como fungicida. Es esencial en la nutrición y se utiliza como parte de la preparación de cementos dentales.

Los usos actuales del zinc con una demanda de más del 70% son [Cook, 1997]:

1. En el sector de la construcción, principalmente en países nuevos industrializados de Asia.
2. En la hojalatería de la industria automotriz.

Existe un fuerte crecimiento en estos sectores, sobre todo en los productos galvanizados por baño caliente.

El zinc se puede recuperar a partir de fuentes secundarias como el polvo, la chatarra, las aleaciones y las escorias generados en la producción de acero.

Importancia del plomo³⁵

Casi las dos terceras partes de la producción de plomo en el mundo se destina a la fabricación de acumuladores de plomo-ácido. Así como también en las baterías estacionarias de uso industrial.

Su aplicación se realiza también en la fabricación de óxidos de plomo, en la industria del acero, papel, textil, cerámica, militar y soldaduras.

Por su excelente resistencia a la corrosión y a las soluciones de sal común, se utiliza en la fabricación de tubería para agua de mar, para revestir salas refrigeradoras y acuarios. Se utiliza en la industria de la construcción por su resistencia a los ácidos, así como también en las estructuras de barcos, pipas y puentes.

Se utiliza en la protección contra los rayos X y en el manejo de material radioactivo. Su alta densidad le permite tener un máximo poder de golpe con un mínimo de resistencia al aire, por lo que se utiliza en la fabricación de municiones.

Se aprovecha en la impresión de placas de medio tono y tipos. Las láminas de plomo se utilizan ampliamente para pisos en las plantas de galvanoplastia y de fabricación de productos químicos o para recubrir mesas para laboratorios. Asimismo, se utiliza en cubiertas para teléfonos y televisores, y en componentes eléctricos para protegerlos de la humedad.

Es de importancia señalar que el 80% del plomo que se utiliza en la industria se puede reciclar.

³⁵ [Sánchez, R., 1997, CAMIMEX].

APÉNDICE E: Factores de salud (toxicología) y ambientales³⁶

Los automóviles, la combustión, la incineración y la erosión del suelo emiten a la atmósfera el metal de zinc, sin embargo, no es problemático ni por la influencia de la precipitación en los flujos de agua.

Los usos en la agricultura son indispensables cuando la presencia del zinc está por debajo del rango normal de 25-150 ppm, el efecto tóxico se observa a 400 ppm, aunque varía de acuerdo al tipo de planta. Se debe de llevar a cabo un monitoreo de la cantidad de zinc presente en los lodos municipales que se utilizan en la agricultura, ya que el zinc proviene de tubos galvanizados, electrodepositos y otros residuos industriales, productos que contienen zinc y excremento humano.

El zinc es el segundo metal traza después del hierro en los humanos. El zinc no es tóxico para los humanos, un gramo por día puede ser ingerido sin molestia alguna. Dosis del orden de 10 g causa náusea y diarrea. La recomendación diaria para adultos es de 15 mg/d. La inhalación de óxido de zinc fresco puede causar una enfermedad temporal llamada fiebre del humo de metal. Se ha encontrado que el efecto letal en el medio marino para peces ha sido de 100-300 g/L, moluscos y algas tienden a acumular zinc a concentraciones mayores de 4000 mg/kg de peso seco.

En el ser humano, la presencia insuficiente de zinc resulta en un crecimiento lento, decaimiento en la sanación de las heridas, poco apetito, letargo mental e inmadurez sexual e interfiere con la respuesta inmune y en los roles fisiológicos, como en la estabilización de la estructura de la membrana. Cuando existe también cadmio, los efectos de éste se ven mitigados con suficiente cantidad de zinc.

La extracción del zinc a partir de las minas no presenta ningún peligro, sin embargo, siempre se encuentra acompañado de otros materiales más tóxicos, como el plomo, el cobre y el cadmio. Los efluentes de agua industriales bien manejados deben de tener una concentración de zinc en el orden de 5 µg/L. Las medidas de mitigación para el zinc presente en el agua han sido agregar cal y sedimentar para precipitar los metales como hidróxidos. Los floculantes son utilizados para reducir los sólidos suspendidos totales, y a veces la filtración. Para un reuso del agua, el zinc se debe mantener a 1 mg/L y el cadmio en un 0.1 mg/L en promedio.

La intoxicación del plomo depende del tipo de compuesto; por ejemplo, la intoxicación crónica se presenta por la absorción de óxidos, carbonatos y otros compuestos solubles en agua a través del tracto digestivo provocando neuropatías, debilidad y dolor muscular, irritabilidad, temblor, alucinaciones con pérdida de

³⁶ [Lloyd y Showak, 1978, INE, 1996, Sánchez, R.C., 1997]

memoria y cólicos. La intoxicación aguda resulta de la inhalación de partículas de óxido de plomo, acompañado de alteraciones digestivas, dolores epigástricos y abdominales, vómito, alteraciones renales y hepática, convulsión y coma.

Los síntomas clásicos neurológicos por una alta exposición al plomo son la encefalopatía en niños y neurotoxicidad en adultos. Los niveles de plomo presentes en estas patologías rebasan el rango de 50-70 µg/dL. Además de que interfiere en la producción de hemoglobina ya que compite y sustituye al hierro.

Las emisiones atmosféricas del plomo deben ser menores a 1.5 µg/m³ y provienen de fuentes fijas como las fundidoras o recicladoras de plomo y diversos metales no ferrosos, así como de la disposición de productos comerciales, cenizas de plantas termoeléctricas, las emisiones automotrices y los desechos urbanos. Las partículas suspendidas de plomo en el aire contaminan el agua y el suelo al sedimentarse. Para el caso de los ecosistemas acuáticos, la mitad de las partículas transportables se sedimenta provenientes principalmente de la industria metalúrgica y minera. Una vez llegado al suelo, permanece indefinidamente en él y sólo una pequeña parte es transportada por la lluvia.

En el cuadro E.1 se muestran las principales características tóxicas de los elementos contenidos en el polvo de HAE de importancia por su concentración y su toxicidad.

Cuadro E.1 Toxicidad de los principales elementos de interés en el polvo de HAE.

Elementos	
Plomo	Efecto agudo y crónico. Síntomas: disfunciones nerviosas y renales; daño cerebral.
Cadmio	Efecto agudo y crónico. Síntomas: náuseas y dolor abdominal; relacionado con males renales, males cardíacos, enfisema; posible cancerígeno (próstata). Inflamación crónica de vías respiratorias. Osteomalacia.
Cromo	La forma hexavalente es tóxica; es un carcinógeno Clase A; ecotoxina.
Zinc	Bajo riesgo de toxicidad en humanos; ecotoxina.

[INE, 1996]