

Posibles actuaciones para la minimización del impacto ambiental de los humos de la sinterización siderúrgica^(*)

E. García-Carcedo*, N. Ayala*, A. Isidro*, A. Moro*, N. Cornejo*, S. Ferreira*, A. Hernández*, A. Cobo*, E. Alaiz** y J.R. García**

Resumen

En las plantas de sinterización se generan emisiones gaseosas que deben cumplir normativas ambientales que tienden a ser, cada vez, más exigentes. En el proceso se utilizan alrededor de 40 Kg de coque y 1.700 Nm³ de aire por tonelada de sinter útil. Los humos de sinterización tienen una fase gaseosa formada principalmente por N₂, O₂, CO₂, H₂O y CO, siendo los componentes minoritarios SO₂, SO₃, NO y NO₂. Otros componentes minoritarios son los productos orgánicos inquemados y ClH. También están presentes en proporciones mínimas otros compuestos de alto impacto tales como dioxinas y furanos. En la fracción sólida están presentes cloruros y metales pesados. En el presente trabajo se revisa la situación de cada emisión frente a la normativa, además de los posibles medios de reducción de las emisiones.

Palabras clave Sinterización. Humos. Minerales. Emisiones, Cloro.

Possible actions for the minimization of the environmental impact of the iron ore sintering fumes

Abstract

In sintering plants, gaseous emissions are generated which must comply with increasingly demanding environmental regulations. In the sintering process, about 40 kg of coke and 1,700 Nm³ of air are used per ton of useful sinter. Sintering fumes have a gaseous phase formed mainly of N₂, O₂, CO₂, H₂O and CO and the minor components SO₂, SO₃, NO and NO₂. Other minor components include unburned organic products and ClH, and minimal proportions of other high impact compounds such as dioxins and furans are also present. Chlorides and heavy metals are present in the solid fraction. This paper reviews the situation of each emission in relation with the applicable regulations, and the possible means of reducing these emissions.

Keywords Sintering. Fumes. Ore. Emissions. Chlorine.

1. INTRODUCCIÓN

La sinterización de finos de mineral de hierro constituye la etapa de preparación de la mayor parte de la carga mineral del horno alto, en zonas de importante producción siderúrgica, tales como Europa y Japón. La operación de sinterización constituye también una oportunidad para el reciclado de residuos generados en el proceso siderúrgico.

En el proceso de sinterización se utilizan unos 40 Kg de combustible sólido, generalmente finos de coque, y unos 1.700 Nm³ de aire por tonelada de sinter útil, generándose el volumen correspon-

diente de gas residual. Las plantas de sinterización utilizan, muy generalmente, precipitadores electrostáticos para separar la mayor parte posible de las partículas arrastradas por los gases residuales emitidos. Estos sólidos son, generalmente, reciclados al proceso.

Como sucede en otras instalaciones, se trata de minimizar el impacto ambiental de la sinterización, con tendencia a la existencia de formativas, cada vez, más estrictas. Estas se refieren a partículas, SO₂, NO_x, metales pesados y compuestos organoclorados.

(*) Trabajo recibido el día 20 de mayo de 2003 y aceptado en su forma final el día 25 de marzo de 2004.

(*) Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM) Av. Gregorio del Amo, 8, 28040 Madrid, España. Tel. +34 91 553 89 00, Fax. +34 91 534 74 25. E.mail. g.carcedo@cenim.csic.es

(**) ACERALIA, Corporación Siderúrgica, Apdo. 570, 33280 Gijón, Asturias, España.

2. EMISIÓN DE PARTÍCULAS

Se tiende a cumplir la normativa alemana de emisión de menos de 50 mg/Nm^3 , lo que no es fácil de conseguir con precipitadores electrostáticos, aunque estos han evolucionado para mejorar su eficacia^[1 y 2]. La eficacia de los precipitadores resulta perjudicada por la presencia en los gases residuales de cloruros alcalinos y de metales pesados. Por ello, debe mejorar la eficacia de la separación de partículas, tanto por la minimización del contenido de álcalis y metales pesados en la mezcla mineral, como por la disminución de la entrada de cloro. En ensayos realizados en la planta piloto de sinterización de ACERALIA-CENIM se ha comprobado la mayor retención del potasio en el sinter producido, en correspondencia con la menor presencia de cloro en la mezcla a sinterizar.

3. EMISIÓN DE SO_2

En Europa se cumple, generalmente, la norma clásica de emisión de menos de 500 mg/Nm^3 . La emisión de SO_2 es consecuencia de la presencia, prácticamente inevitable, de azufre en el combustible sólido utilizado en el proceso. Una característica importante de la emisión de SO_2 es que se produce en la parte final de la banda, por lo que algunas soluciones realizadas o propuestas para minimizar la emisión de SO_2 se basan en el tratamiento diferencial de los gases de dicha zona. Como es lógico, los sistemas que tienden a la disminución de la cantidad de combustible sólido necesario, tales como la utilización de aire caliente, tienden a hacer disminuir la emisión de SO_2 .

4. EMISIÓN DE NO_x

También, se cumple sin dificultad la norma clásica de menos de 400 mg/Nm^3 pero en el futuro será necesario adaptarse a normas más estrictas. El principal origen del NO_x es el nitrógeno del combustible sólido pero a diferencia del SO_2 , la emisión de NO_x se produce de forma bastante uniforme a lo largo de toda la banda.

En principio, se puede reducir su concentración mediante reducción catalítica con amoníaco o derivados, pero esta operación puede tener problemas por la presencia de polvos y de humedad y por la baja temperatura de los humos. La sustitución parcial del combustible por otros aportadores de calor contribuye a la disminución de la emisión de NO_x , por lo que podría justificarse la incorporación de hierro, total o parcialmente metálico, como apor-

tador energético, a pesar del retroceso que significaría su oxidación.

5. EMISIÓN DE CLORO GASEOSO

La norma alemana de 1986 limita su concentración a 30 mg/Nm^3 , lo que representa, solamente, $30 \times 1.700 = 51.000 \text{ mg/t}$ de sinter. Dado que la retención en el sinter producido es baja (en el informe final del Proyecto CECA, *Control of pollutants during sinter operation*, se informa de una retención en el sinter, del 17 % del cloro entrante, en un ensayo de paila) quizás sería incompatible con la norma citada la operación de sinterización, si todo el cloro se emitiera en forma gaseosa. Lo que sucede es que también se emite en forma de cloruros alcalinos y de metales pesados. Para la emisión de cloruros alcalinos no hay establecida más limitación que la referida a la emisión de partículas, pero sí existen otras para la emisión de plomo, por lo que el contenido en dicho elemento en las materias primas puede determinar, indirectamente, el contenido admisible en cloro en las mismas o bien obligar a sacar del circuito de reciclado interno o a tratar previamente a su reciclado, las fracciones más finas del polvo, en las que se concentra el plomo.

Por otra parte, la limitación en la emisión de cloro gaseoso se opone a la utilización de SO_3 para mejorar la eficiencia de los precipitadores electrostáticos ya que, con dicha utilización, se aumentaría la emisión de cloro gaseoso^[1].

6. EMISIÓN DE PLOMO

En Francia, el límite es de 1 mg/Nm^3 y, en la Propuesta de Directiva de la Comisión Europea, de 1997, figura el límite de $0,5 \text{ mg/Nm}^3$. A pesar de que el plomo se concentra en partículas muy finas, la emisión disminuye, lógicamente, en la medida en que sea baja la emisión total de partículas^[1]. Según lo indicado en el apartado anterior, la disminución de la entrada de cloro debe contribuir, lógicamente, a la disminución de la emisión de plomo.

7. EMISIÓN DE PCDD/FS

Hay normas de niveles máximos en algunos países europeos: $1,0 \text{ ng I-TEQ/Nm}^3$ en el Reino Unido y $0,4 \text{ ng I-TEQ/Nm}^3$ en Austria, Bélgica y Holanda. En Alemania, se busca como objetivo $0,1 \text{ ng I-TEQ/Nm}^3$. Los países miembros de la UE acordaron en 1993 llegar, en el 2005, a una reducción del 90 % de la emisión de dioxinas respecto a la emisión de 1985^[3].

Generalmente, se cree que los PCDD/F se forman en el lecho de sinterización^[4], emitiéndose crecientemente hacia el final de la banda. Considerando las concentraciones emitidas y los factores correspondientes a cada especie, las mayores contribuciones a la toxicidad total (TEQ) se deben, en el caso de la sinterización, a los furanos pentaclorados.

Parece bastante demostrado que la presencia de cobre influye en la formación de PCDD/Fs^[5]. Esta influencia se explica por la probable formación de cloruro de cobre, que puede actuar como fuente de cloro y como catalizador de la formación de PCDD/Fs. Pero la única medida que parece posible para limitar la entrada de cobre es limitar la utilización de minerales con contenidos en cobre relativamente altos.

La relación entre contenido de cloro en la mezcla a sinterizar y contenido en PCDD/Fs en los gases emitidos está bastante establecida. En la figura 1, tomada de autores japoneses^[6], se muestra la relación entre contenido de cloro de la materia prima y concentración de PCDD/Fs a la entrada del precipitador electrostático de una planta industrial (en el precipitador se retiene una proporción pequeña de PCDD/Fs). Según esta figura, para conseguir un nivel de 0,2 ng TEQ/Nm³, el contenido en cloro de las materias primas debe ser inferior a 50 ppm, contenido realmente difícil de conseguir. Los resultados que están obteniéndose en el Proyecto CECA *Influence of sinter mix materials on the environmental impact of high productivity iron ore sintering*, demuestran también la relación entre concentración de cloruros en la materia prima y emisión de PCDD/Fs.

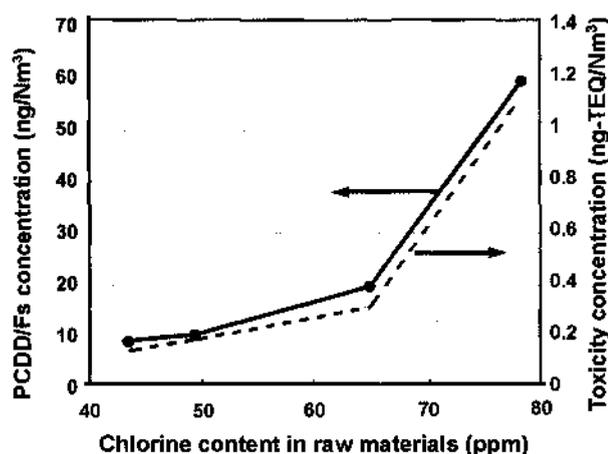


Figura 1. Relación entre contenido de cloro en las materias primas y concentración de PCDD/Fs del gas a la entrada del precipitador electrostático (tomada de referencia^[6]).

Figure 1. Relationship between chlorine content in the raw materials and PCDD/Fs concentration of the gas at the entry to the static precipitator (taken from reference^[6]).

La influencia positiva de las adiciones de urea u otros compuestos nitrogenados, en el control de la emisión de PCDD/Fs en la sinterización, se ha expuesto repetidamente^[5, 7 y 8]. En la bibliografía^[5], se considera como mecanismo más probable de esta influencia la supresión del efecto catalítico de los compuestos de cobre, mientras que otros autores^[7] dicen que puede explicarse por la reacción con el CIH.

El hecho de que los PCDD/Fs se emitan, como el SO₂, al final de la banda, sugiere posibilidades de control de la emisión por tratamiento diferencial de los gases procedentes de esta zona.

En definitiva, el control de las entradas de cloro y cobre, la utilización de aditivos nitrogenados y el posible tratamiento selectivo de los gases del final de la banda, pueden contribuir al control de la emisión de PCDD/Fs. Otras medidas son la utilización de adsorbentes^[3 y 9] y la utilización de la oxidación catalítica^[3], técnicas que pueden llegar a ser necesarias si se han de conseguir concentraciones muy bajas de PCDD/Fs.

8. CONTROL DE LA ENTRADA DE CLORO

En varios de los apartados anteriores hemos mencionado efectos positivos que pueden derivarse de la disminución de la entrada de cloro en la sinterización, siendo la exigencia más rigurosa la necesaria para el control de la emisión de PCDD/Fs. Por tanto, parece lógico limitar la utilización de minerales con contenidos relativamente altos de cloro. Pero, hay residuos con contenidos altos de cloro cuya exclusión de la mezcla a sintetizar o su lavado previo, podrían dar lugar a descensos significativos en la entrada de cloro, a pesar de su pequeña proporción en peso. Tales residuos son el polvo de horno alto, que puede tener hasta un 0,5 % de Cl, y el polvo de los precipitadores electrostáticos de sinterización, con contenidos de, hasta, el 8 %^[2 y 10]. Así, 800 g de polvo de precipitador electrostático con un 4 % de cloro, aportarían 32 g de cloro y 6 Kg de polvo de horno alto, con 0,5 % de cloro, aportarían 30 g de cloro.

En cuanto al polvo de horno alto, una alternativa a su lavado puede ser reciclarlo al horno alto como briquetas, inyección o combinación de ambos sistemas^[11].

En cuanto al polvo de electrofiltros, el lavado con agua elimina la mayor parte del cloro y de los alcalinos, según se ha comprobado por ACERALIA y CENIM. Ahora bien, cabría reexaminar la conveniencia de hacer un tratamiento más complejo del polvo de electrofiltro, en

relación con su contenido de plomo ya que, por una parte, su contenido en dicho polvo aumenta con el perfeccionamiento en la recogida de partículas^[1], pero en la medida en que entre menos cloro tendería a disminuir el contenido en plomo.

Por otra parte, en el Proyecto CECA ya citado, *Control of pollutants during sinter operation*, se expone que el CIH se emite durante el enfriamiento a temperaturas inferiores a 900 °C. En una banda de ACERALIA se derivaron gases del conducto principal a un filtro metálico, aproximadamente a 1/3 del final de la banda, y se obtuvieron polvos con elevado contenido de cloro. Por tanto, el tratamiento diferencial del gas residual podría constituir en principio una alternativa al lavado del polvo de electrofiltro para eliminar cloro.

9. UTILIZACIÓN DE PLANTAS PILOTO PARA LA REALIZACIÓN DE ESTUDIOS DE IMPACTO AMBIENTAL

Las plantas piloto en las que se simula el proceso industrial, sometiendo una cantidad del orden de 100 Kg de material a condiciones muy próximas a las industriales, han sido y siguen siendo de gran utilidad para la predicción de la calidad del sinter producido en relación con las características de los materiales utilizados y con la conducción del proceso. Como consecuencia del énfasis actual en los aspectos ambientales, también se están utilizando extensivamente para estudiar el impacto ambiental de la sinterización.

En este sentido, la planta piloto ACERALIA-CENIM ha sido utilizada para la cumplimentación de la participación española en el Proyecto CECA^[12] *Influence of sinter mix materials on the environmental impact of high productivity iron ore sintering*, para lo cual se la ha dotado de sistemas de filtrado de partículas de distintos tamaños y de equipos de análisis de gas, siendo la intención continuar utilizando y perfeccionando, en el futuro, esta valiosa herramienta.

CONCLUSIONES

Se revisan los problemas ambientales que puede llegar a tener la sinterización siderúrgica, en la medida en que se establezcan normativas más severas en cuanto a los límites de sus emisiones.

Dado el carácter no uniforme de varias de las emisiones a lo largo de la banda de sinterización, se considera que puede haber soluciones interesantes basadas en el tratamiento diferencial del gas procedente de distintas zonas de la banda.

Dado que el origen de algunas de las emisiones a reducir es el combustible sólido, se consideran positivas las medidas que tiendan a reducir su consumo.

La disminución de la entrada de cloro repercutiría favorablemente en varios aspectos ambientales de la sinterización. Se proponen medidas que contribuirían a la disminución de la entrada de cloro.

REFERENCIAS

- [1] H.P. EISEN, J. GROB, K. HÜSIG, K. KERSTING y K.H. STEDEM, 3rd Eur. Ironmaking Congr., Gante, Bélgica, 1996, Ed. Centre de Recherches Métallurgiques (CRM), Lieja, 1996, pp. 165-169.
- [2] B. COULSTON y T.A.T. FRAY, 3rd Eur. Ironmaking Congr., Gante, Bélgica, 1996, Ed. Centre de Recherches Métallurgiques (CRM), Lieja, 1996, pp. 170-177.
- [3] J.A. PHILIP, P. WERNER y R. WEMHÖNER, 4th Eur. Coke Ironmaking Congr., Vol. 1, Paris, Francia, 2000, Ed. Association Technique de la Sidérurgie Française (ATS), Paris, 2000, pp. 388-399.
- [4] R.E. ALCOCK, K.C. JONES, D.R. ANDERSON y R. FISHER, Conferencia Internacional sobre Dioxinas y Residuos, Club Español de Residuos, Madrid, España, 2001.
- [5] E. KASAI, T. KAWAGUCHI y T. AONO, *Recycling and Waste Treatments in Mineral and Metal Processing: Technical and Economic Aspects*, Vol. 2, Luleå, Suecia, 2002, Ed. Luleå University Technology, MEFOS y TMS, Luleå, 2002, pp. 713-722.
- [6] E. KASAI, T. AONO, Y. TOMITA, M. TAKASAKI, N. SHIRAIISHI y S. KITANO, *ISIJ International* 41 (2001) 86-92.
- [7] S. SANTHERN, J. EDMUNDSON y M. HAKIMIAN, 4th Eur. Coke Ironmaking Congr., Vol. 1, Paris, Francia, 2000, Ed. Association Technique de la Sidérurgie Française (ATS), Paris, 2000, pp. 380-387.
- [8] A. ARION, P. FLORIMOND, E. MARLIERE, F. BERHO, PH. LE LOUËR, P. NEAU y R. DEPASSE, *Rev. Metall. CIT* (2002) 257-265.
- [9] L. BONTE, K. BUTTIENS, R. FOURNELLE, G. MERCHIERS y M. PIETERS, *Stahl Eisen* 123, 47-50.
- [10] H.B. LÜNGEN, J. AUMONIER, G. BERGLUND, M. CALCAONI, P. DEPAYE, C. HUGUET, S. KOLB, J. PUTRO y J. RENGENSEN, 3rd Eur. Ironmaking Congr., Gante, Bélgica, 1996, Ed. Centre de Recherches Métallurgiques (CRM), Lieja, 1996, pp. 151-158.
- [11] P. SIKSTRÖM y L. SUNDQVIST, *Recycling and Waste Treatments in Mineral and Metal Processing: Technical and Economic Aspect*, Vol. 2, Luleå, Suecia, 2002, Ed. Luleå University Technology, MEFOS y TMS, Luleå, 2002, pp. 119-128.
- [12] S.F. MEDINA, F.A. LÓPEZ y M. MORCILLO, *Rev. Metal. Madrid* 39 (2003) 193-204.