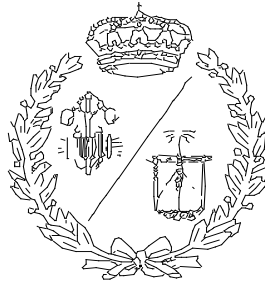


**ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS
INDUSTRIALES Y DE TELECOMUNICACIÓN**

UNIVERSIDAD DE CANTABRIA



Proyecto Fin de Carrera

**GESTIÓN DE LOS POLVOS DE ACERÍA DE
HORNO DE ARCO ELÉCTRICO: REVISIÓN
BIBLIOGRÁFICA**

**(Management of electric arc furnace dust: A
literature review)**

Para acceder al Título de

**INGENIERO TÉCNICO INDUSTRIAL ESPECIALIDAD
EN QUÍMICA INDUSTRIAL**

**Autor: M^a Eugenia Molino Escalante
Septiembre 2016**

*Nunca será tarde para buscar
un mundo mejor y más nuevo,
si en el empeño ponemos
coraje y esperanza.*

Alfred Tennyson

AGRADECIMIENTOS

Quiero dar las gracias a mis padres por permitirme seguir con mis estudios aunque a veces nos abandonara la esperanza. Por apoyarme y consolarme cuando mi mundo se volvía oscuro y no veía la salida.

A mi hermana, por la cantidad de horas que me ha concedido y los ánimos, mi cheerleader particular.

A mi tía, por ser la voz constante que me obligaba a seguir.

A Cristina por su gran paciencia y trabajo.

Muchas gracias, todos formáis parte de este proyecto.

ÍNDICE

1. PLANTEAMIENTO.....	4
1.1 Introducción.....	5
1.2 Antecedentes y Objetivo.....	7
2. DESARROLLO.....	9
2.1 Metodología utilizada.....	9
2.2 Resultados.....	11
2.3 Gestión de los polvos de acería.....	13
2.3.1 Deposición en vertedero tras tratamiento previo.....	13
2.3.2 Recuperación de metal.....	18
2.3.2.1 Pirometalúrgicos.....	18
2.3.2.2 Hidrometalúrgicos.....	45
2.3.2.2 Otros.....	62
2.3.3 Reutilización.....	65
2.3.3.1 Materiales de construcción.....	65
2.3.3.2 Materiales vitrocerámicos.....	68
2.3.4 Reintroducción al horno.....	70
3. CONCLUSIONES.....	71
4. BIBLIOGRAFIA	73

1. PLANTEAMIENTO

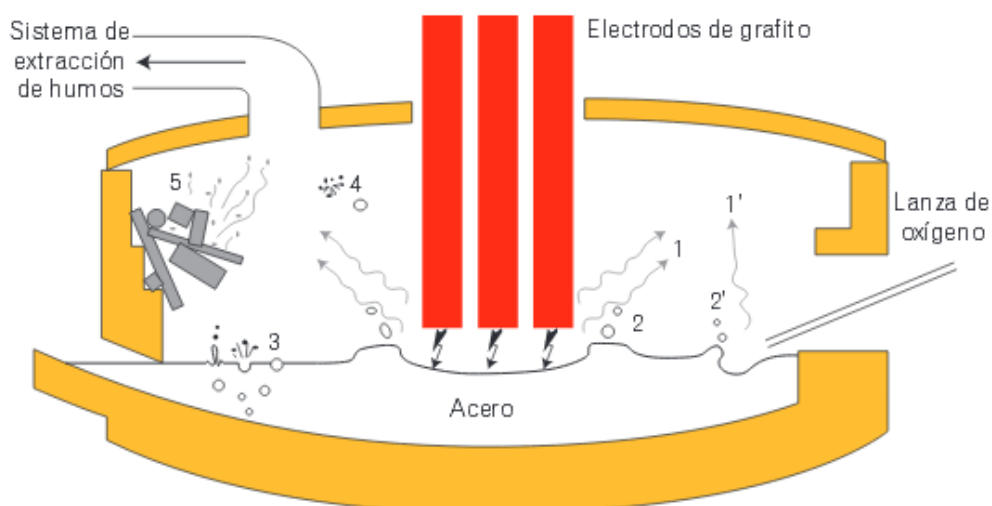
1.1 INTRODUCCIÓN

La acería eléctrica es el proceso más común en el mundo para la obtención de acero.

Los polvos de EAF provienen de los sistemas de limpieza de las corrientes gaseosas que se generan en la producción de acero en horno de arco eléctrico.

Al horno de arco eléctrico se le introduce chatarra, la cual será fundida a través de una corriente eléctrica. Este horno es un gran recipiente con paredes de material refractario con paneles refrigerados con agua. Consta de tres orificios en su parte superior, por los cuales se introducen los electrodos, los cuales regulan su distancia a la carga según se va consumiendo la chatarra. Éstos están conectados a un transformador que proporciona el voltaje necesario en cada momento al horno. Otro orificio capta los gases. En la parte inferior consta de otro orificio para la recolección de la colada. Una vez se funde la chatarra (temperaturas entorno a los 1600-1700°C), el producto se pasa a un horno de cuchara (horno eléctrico de corriente alterna) donde el acero se desulfura y desoxida. De ahí pasa a la colada continua, el acero es protegido del aire y así comienza su solidificación, se moldea y se corta según especificaciones del cliente.

Los principales mecanismos de emisión del polvo en el horno de arco eléctrico se muestran esquemáticamente en la figura (Huber et al 2001)



Volatilización: 1) en el arco eléctrico; 1') en la zona de impacto del chorro de oxígeno; proyección de gotas: 2) en el arco eléctrico; 2') en la zona de impacto del chorro de oxígeno; 3) proyección de gotas en atmósfera oxidante, sufriendo una rápida descarburación; desprendimiento directo de partículas sólidas provenientes de adiciones en el horno (4) o de la chatarra (5).

Figura 1.1 Representación esquemática de los mecanismos de formación de polvo en el horno de arco eléctrico [102]

En la literatura se afirma que la cantidad de polvo que genera el horno de arco eléctrico es de 10-25kg por tonelada de acero producida. El polvo de horno de arco eléctrico generado en la producción de acero contiene diferentes óxidos de metales pesados como Zn, Pb, Cr, Cd; lo que hace que dicho polvo sea contaminante peligroso debido a los altos valores de dichos metales pesados lixiviables en agua. El Catálogo Europeo de Residuos (UE, 2001), le asigna el código 10 02 07*, grupo 10 “residuos de procesos térmicos” y dentro del sub-apartado 02 “residuos de la industria del hierro y del acero”, 07 “residuos sólidos provenientes del tratamiento de gases que contienen sustancias peligrosas”; el asterisco se añade al código por tratarse de residuo tóxico y peligroso. La EPA también clasifica este residuo como peligroso con el código K061 “polvo/lodo procedente del control de las emisiones en la producción de acero de arco eléctrico” (US EPA, 2007) [8].

Se han desarrollado numerosos métodos de tratamiento de los polvos de acería los cuales pueden clasificar en tres grupos principales

- Métodos fisicoquímicos de Estabilización/solidificación o vitrificación
- Procesos de recuperación de zinc, plomo y otros metales pesado

- Reciclado de los polvos por retorno al horno de arco eléctrico.

Mediante estos procesos se tratan solo el 35% de la producción mundial de polvos de acería en el mundo y el resto es depositado en vertederos (90). El porcentaje de reciclado esta aumentando continuamente. Los productores de acero han de reducir las emisiones de polvo de acería y aumentar su valorización para ser rentable este residuo económica y medioambientalmente. La disminución de las reservas de los minerales hace que aumente el interés por la recuperación de los metales valiosos presentes en los polvos de acería.

1.2 ANTECEDENTES Y OBJETIVOS

Se estima que alrededor de 5-7 millones de polvo de horno de arco eléctrico se generan en la producción de acero al año en el mundo. Metales valiosos como el zinc y el plomo de la producción de aceros al carbono como también cromo y níquel en la producción de aceros de alta aleación son recuperados de los polvos. Diferentes tratamientos de recuperación de metales se han desarrollado: pirometalúrgicos, hidrometalúrgicos. (2).

El EAFD está considerado un residuo peligroso por las agencias medioambientales de EU y EEUU, es necesaria su gestión ya sea para la recuperación de metales como su estabilización/solidificación para posterior depósito en vertedero.

Uno de los métodos más usados ha sido la deposición de éste en vertedero sin tratamiento, lo cual ha generado importantes problemas de contaminación. Hoy en día las regulaciones de la UE prohíben el depósito en vertedero de los residuos sin tratar y promueven el desarrollo de nuevas tecnologías para la minimización, valorización y reciclado de residuos industriales.

Los procesos pirometalúrgicos requieren agentes reductores y altas temperaturas para producir ZnO. Normalmente es necesario un tratamiento posterior si se quiere recuperar los metales. La mayoría de las instalaciones de procesos pirometalúrgicos usan Tecnología Waelz (rotary kiln, horno rotatorio). Otros procesos comerciales son: Enviroplas, Ausmelt,... En los procesos hidrometalúrgicos se lleva a cabo una

lixiviación (ácida, con NaOH,...) del polvo y posteriormente purificación de los lixiviados y electrólisis para la separación de metales pesados. Hay numerosos procesos en estado de investigación pero también les hay comerciales: Zincex, EZINEX,... 60).

El objetivo del presente trabajo es profundizar en el conocimiento del estado del arte de la gestión de los polvos de acería.

Dicho objetivo se alcanzará a través de:

- Exhaustiva recopilación de las investigaciones más relevante sobre los procesos de gestión de polvo de acería que hay en la literatura desde el año 2000 hasta hoy en día.
- Distinguir los métodos más innovadores de investigación, comerciales u obsoletos.
- Cuál es la publicación/es que más trata sobre el tema: revista específica, científica, tesis, libros,...
- Conocer los métodos que se están realizando en la actualidad.
- Conocer cuál es el futuro de la gestión de polvos de horno de arco eléctrico.
- Saber cuál es el proceso por el que se extrae mayor cantidad de metal

2. DESARROLLO

2.1 METODOLOGÍA UTILIZADA

Para poder desarrollar el presente Trabajo Fin de Carrera se ha realizado una intensa búsqueda bibliográfica, con el fin de recopilar los últimos 16 años de artículos más representativos sobre la gestión de polvo de acería.

La búsqueda se ha basado en el empleo de base de datos bibliográficas, siendo la más empleada la base de datos *Scopus*.

Han sido necesarios para la revisión bibliográfica que se ha llevado a cabo en este documento los siguientes elementos:

- ❖ Diccionarios
- ❖ Bases de datos: *Scopus*
- ❖ Buscador Sciencedirect
- ❖ Patentes
- ❖ La colaboración de autores

La base de datos de Scopus permite exportar los datos del artículo a RefWorks, una página web, que entre otras cosas, permite realizar una bibliografía en diferentes formatos, lo que se ha hecho en este proyecto. Esta base de datos especializada es la principal fuente de información en este trabajo.

La forma de búsqueda en estas bases de datos se ha realizado a través de palabras claves (keywords), de esta forma se limitan los artículos que aparecen; un ejemplo de las palabras claves usadas: EAFD, electric arc furnace dust, recovery,...

Una vez realizada la búsqueda, se procede a la obtención de los artículos que no pueden conseguirse en línea, bien a través de la Biblioteca Universitaria o directamente acudiendo a la fuente, escribiendo al autor de dicho documento. Una vez en posesión de un número considerable de artículos sobre el tema del Proyecto, se realiza un estudio sobre ellos para determinar cuáles son los más representativos, si son actualizaciones de artículos del mismo/s autor/es, si se trata de transcripciones de conferencias,...

2.2 RESULTADOS DE LA BUSQUEDA BIBLIOGRÁFICA Y SU ESTRUCTURA

Para este estudio, debido al gran volumen de artículos que se encontraron, se han seleccionado 217 artículos, descartando aquellos cuya fecha no estuviese incluida entre los años 2000-2015.

Desde 2000 ha habido una gran actividad en la investigación sobre la gestión de polvo de acería. El objetivo es extraer de forma resumida los artículos más relevantes, así como intentar dar una visión global del desarrollo científico en este campo en los últimos 15 años.

Los 217 artículos seleccionados se corresponden a las siguientes vías de gestión:

- recuperación de metales: 126, de los cuales 60 (28%) son procesos pirometalúrgicos y 66 (30%) de hidrometalúrgicos.
- E/S 40 artículos (18%)
- Reutilización: para construcción 14 (7%)
- Otros 37 (17%)

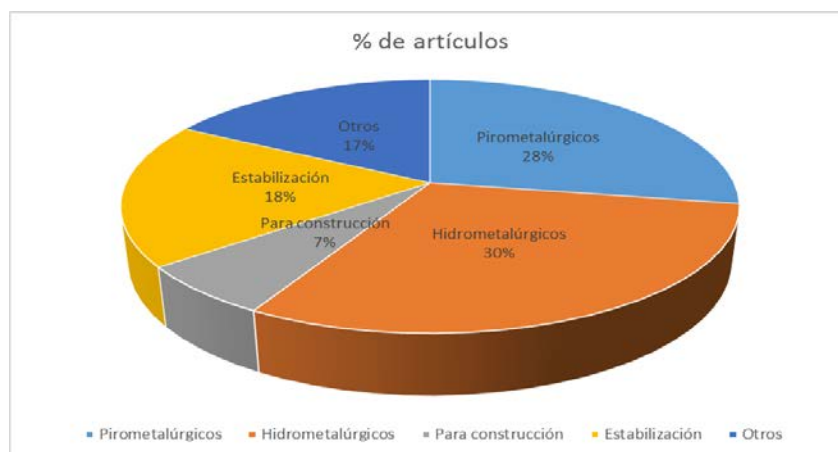


Tabla 2.1 Gráfico de porcentajes de artículos según tema.

En función del resultado del número de referencias encontradas y de la clasificación habitual en la bibliografía de las vías de gestión del polvo de acería se ha estructurado esta revisión en:

- Deposición en vertedero tras tratamiento previo
- Recuperación de metales por procesos pirometalúrgicos e hidrometalúrgicos

- Reutilización como:
 - a) Materiales de construcción
 - b) Materiales vitrocerámicos
- Reintroducción en el horno de arco eléctrico

Tras la búsqueda bibliográfica, la revista con mayor número de publicaciones es *Journal Of Hazardous Materials* (23 artículos), un 11% del total de artículos estudiados y *Minerals Engineering* (11 artículos), un 5%. Además un 13% se han encontrado en otras revistas: Jom, Waste Management,...



Figura 2.2 Porcentajes de las publicaciones usadas en la bibliografía

Los documentos de las conferencias que se realizan en el marco europeo *European Metallurgical Conference*: 8%.

A continuación se entra con más detalle cómo está el estado del arte de las diferentes categorías en que se ha clasificado las vías de gestión de polvo de acería.

2.3 GESTIÓN DE LOS POLVOS DE ACERÍA

2.3.1 DEPOSICIÓN EN VERTEDEROS TRAS TRATAMIENTO PREVIO

Estabilización/solidificación (E/S) es una de las técnicas más usadas comúnmente para tratar diferentes tipos de residuos peligrosos debido a su fácil uso y procesado y su relativamente bajo coste, para residuos peligrosos en los cuales no sea económicamente viable la reutilización o reciclado.

La técnica E/S fue usada primeramente en EEUU para tratar residuos nucleares y ahora es ampliamente usada para el tratamiento de residuos inorgánicos peligrosos previa su deposición (21).

La tecnología E/S comprende las operaciones unitarias para transformar un residuo peligros en una forma residual apropiada para depositar en vertederos.

El proceso E/S se basa en la adición de formulaciones químicamente reactivas con uno o más aglomerantes que con el agua y otros componentes en el residuo peligroso forma un sólido con integridad estructural que evita la migración de contaminantes al medio ambiente por inmovilización física o química de los constituyentes del mismo.

Después del pretratamiento, los productos E/S pueden ser depuestos en un vertedero o pueden ser reutilizados en la industria de la construcción dependiendo de las características estructurales y químicas de los productos finales.

Numerosas publicaciones hay disponibles sobre el tratamiento del polvo con diferentes sistemas cementíticos (Fernández-Olmo et al., 2008; Fernández et al 2003;

Fernández Pereira et al 2001). Los procesos de E/S son clasificados basándose en el tipo de ingrediente principal o base a través del cual se alcanza la solidificación:

- Procesos basados en cemento
- Procesos basados en cal
- Procesos basados en puzolanas
- Procesos basados en escoria de alto horno,
- Otros: asfaltos, emulsificantes, adsorbentes, surfactantes,...

Otros procesos de E/S:

- Procesos de encapsulación con polímeros termoplásticos
- Procesos de vitrificación
- Procesos de encapsulación con polímeros orgánicos

En general las técnicas basadas en cal, cemento y/o puzolana son las más usadas en el tratamiento de residuos con especies metálicas contaminantes en concentraciones demasiado bajas para ser rentables su recuperación, pero suficientemente altas para presentar una toxicidad peligrosa.

Fernández Pereira et al (2000) describen la estabilización de polvo mediante un proceso de E/S usando cenizas volantes de carbón como principal aglutinante. La eficacia del proceso se evalúa a través de tests de lixiviación para productos solidificados y de cumplimiento con los límites de lixiviados impuestos. La concentración de metales lixiviados de los productos E/S tienen una fuerte dependencia del pH, por tanto el pH del lixiviado es el factor más importante en alcanzar el cumplimiento de los límites que garantizan la inmovilización de contaminantes en los sólidos E/S. Definen los límites en el pH de lixiviado para asegurar que las concentraciones de Pb, Zn, Cr, Cd en los lixiviados no exceden las normas TCLP y DIN. Las solubilidades mínimas están en el intervalo de pH 8.0- 11.3 para el TCLP y en el intervalo 9.4-10.3 para el DIN

También se analizó la dependencia entre la concentración de metales en el residuo lixiviado y el pH de lixiviación, para comprender mejor el mecanismo responsable de la estabilización y el grado de estabilización alcanzado..

Otro estudio de *Fernández Pereira et al (2007)* describen la estabilización/solidificación (E/S) del polvo de horno de arco eléctrico con cenizas volantes de clase F (bajo contenido en calcio), cemento Portland y cal.

Determinan la influencia de las condiciones de curado durante el tratamiento E/S y el comportamiento del residuo solidificado y estabilizado con el tiempo

AGENTE	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO
Ceniza volante (FA 1)	50.0	8.8	20.8	4.0	1.3
Ceniza volante (FA 2)	45.3	2.4	34.4	8.4	1.9
Ceniza volante (FA 3)	63.9	5.9	21.5	3.9	1.8
Cemento Portland (tipo II)	23.0	3.8	2.5	64.7	1.3
Cemento Portland (tipo I)	22.5	3.6	4.9	67.3	1.7

Tabla 2.1. Composición química de los agentes de E/S

4 de las muestras (M1-M4) fueron testados con el test de lixiviación TCLP para determinar el pH tras 30 días, 3 meses, 5.5 años y 9 años.

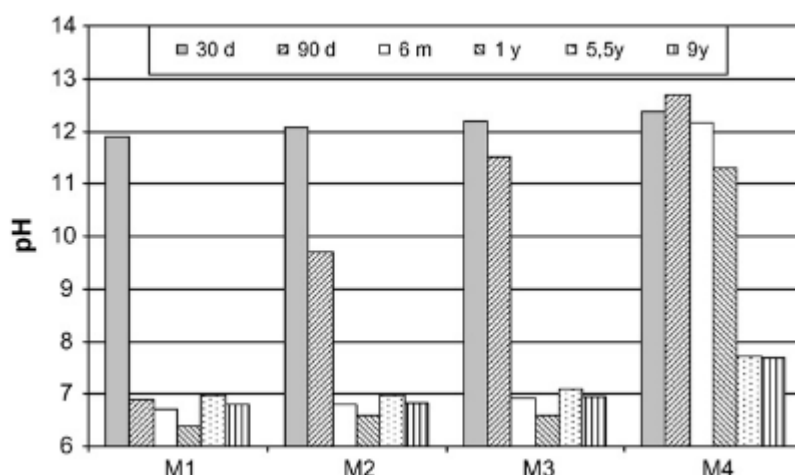


Figura 2.1: Evolución con el tiempo del pH en el test TCPL

Los resultados muestran que la alteración de los materiales cementíticos durante el almacenamiento puede influir en la lixiviación y la velocidad de liberación de contaminantes inorgánicos cambiando las propiedades físicas y químicas del material tratado. La carbonatación y la pérdida de humedad pueden ser causantes del aumento de la lixiviación a lo largo del tiempo. En consecuencia, las regulaciones medioambientales deben de tener más en cuenta las condiciones de curado de los sólidos solidificados y la evolución de los sólidos E/S con el tiempo.

Salihoglu y Pinarli (2007) estudian la estabilización de EAFD con cal, cemento Portland y con mezcla de ambos ligantes en proporción 1:1.

La cal, cuando es usada como el único aglutinante estabiliza el Zn, pero no el Pb conforme a las regulaciones para vertido.

Cuando se usa una mezcla de cal y cemento Portland (1:1) como aglutinantes se producen resultados buenos en la estabilización de Zn y Pb. Los valores lixiviados para zinc y plomo son más bajos que los obtenidos usando sólo cal o sólo cemento como aglutinante. Hasta un 30% de EAFD podría estabilizarse con esta mezcla diseñada.

La composición óptima encontrada para la estabilización de polvo puede formularse como: 30% EAFD + 35% Cal + 35% Cemento Portland

Cuando el pH final del sólido estabilizado esta entre 8.2 y 9.4, el Zn y el Pb son estabilizados para fines de vertido.

Fernández-Olmo et al (2007) hacen el modelado de las concentraciones de equilibrio de Zn lixiviado de polvo de acería estabilizado/solidificado con cemento Portland en función del pH, usando datos experimentales obtenidos de test de lixiviación dependiente del pH (CNA capacidad de neutralización ácida)

El comportamiento anfotérico del zinc fue descrito por el modelo geoquímico Visual MINTEQ y por un modelo empírico desarrollado para este metal, siendo bien descrito por ambos modelos.

Fernández et al (2003) describen el tratamiento de polvo de EAF con MgO de bajo grado (LGMgO) y valoran su efectividad con los resultados del test de lixiviación DIN. Los resultados se compararon con los obtenidos con una mezcla de cal y cemento Portland usados como estabilizantes.

El MgO de bajo grado actúa como un agente tampón dando la mezcla final un valor de pH dentro del intervalo de solubilidad mínima de metal pesado.

El LGMgO actúa como un agente buffer dando un pH final a la mezcla dentro del rango de mínimas solubilidades de metales pesados

Cubukcuoglu y Ouki (2011) evalúan la E/S de mezclas diseñadas de cemento Portland tipo I y MgO de bajo grado en la proporción 1:2, 1:4 con adiciones de polvo al 40 y 70%. Examinan parámetros tales como: el tiempo de fraguado, resistencia a la compresión no confinada (UCS) y comportamiento en la lixiviación mediante la capacidad de neutralización ácida (ANC). Los ensayos de lixiviación monolíticos y granulares se llevaron a cabo siguiendo los criterios de aceptación de residuos (Waste Acceptance Criteria, WAC) para su depósito en vertedero del Reino Unido.

Las mezclas estudiadas cumplen los requerimientos de la legislación de Reino Unido referente a la deposición en vertedero de metales pesados. Los resultados de la lixiviación monolítica demuestran que el LGMgO satisface los requisitos para la E/S de Zn metal, con la más alta concentración de residuo. El cumplimiento respecto a Pb, Cr, Cd fue menos efectiva en reducir su lixiviación sugiriendo una mayor tasa acumulativa bajo esos regímenes de lixiviación.

Nikolić et al (2013), presentan un estudio sobre los resultados de la inmovilización de zinc del polvo de acería mediante la geopolimerización basada en cenizas volantes; su influencia en las propiedades mecánicas, microestructurales de dichos geopolímeros y su estabilidad química.

La geopolimerización atrae especial atención desde el punto de vista de la reducción de residuos. Este proceso se lleva a cabo mediante una reacción química de aluminosilicatos con un activador altamente alcalino dando lugar a un material con estructuras amorfas y semiamorfas llamado geopolímero.

La geopolimerización basada en FA es reconocida como sustituto de materiales cementíticos que pueden ser usada en ingeniería civil debido a sus buenas propiedades mecánicas y como potencial tecnología para la inmovilización de residuos que contienen metales pesados (212).

El estudio prueba que las propiedades mecánicas de los polímeros con FA y FE (FE fue preparado con las mismas condiciones pero se añadió EAFD a la mezcla de partida con FA en cantidades 10%, 20% y 30% de la fase de sólidos totales) son fuertemente afectadas por la dosificación alcalina. La adición de un 10% de EAFD proporciona el más alto valor de compresión del geopolímero FE mientras que si se añade más del 10% se produce un rápido descenso en la resistencia a la compresión.

Dependiendo de la prueba de lixiviación usada, el comportamiento de geopolímero FE era diferente. Normalmente los tests mostraban que el geopolímero FE era aceptable medioambientalmente hablando en condiciones alcalinas y neutras. La lixiviación de metales pesados de los geopolímeros FE aumenta significativamente en condiciones ácidas.

2.3.2 RECUPERACIÓN DE METALES

2.3.2.1 PROCESOS PIROMETALÚRGICOS

Hay numerosos procesos pirometalúrgicos para la recuperación del zinc que se han venido desarrollando.

El polvo reacciona con un agente reductor, el carbono; el zinc y el plomo son reducidos y vaporizados, como los cloruros y los fluoruros. Los metales no ferrosos pueden ser selectivamente reducidos y el hierro puede ser mantenido como óxido para su posterior reducción a hierro metálico. Para realizar esta selección pueden usarse varios agentes reductores del EAFD: varios materiales de carbono, monóxido de carbono, hidrógeno, metano y hierro metálico. (148)

La recuperación de óxidos metálicos requiere su reducción y su separación, ambos procesos pueden realizarse en un mismo horno o en unidades separadas. Una alternativa a la pre-reducción puede ser realimentarlos a la unidad principal, como pueden ser: alto horno, BOF o un EAF. (138)

Actualmente para el tratamiento de polvo de horno de arco eléctrico, el horno dominante es el de Waelz, ya que es en el que más zinc se recupera. (138)

El horno es la parte más importante en los procesos pirometalúrgicos, pero también existen más partes: recuperadores de calor, captadores de polvo, equipos para limpiar el gas,

Las operaciones se realizan entre 800 y 1500°C (Tabla2.2).

Las plantas industriales de tratamiento de polvo se clasifican en dos grupos:

- Procesos de reducción sólida
- Procesos de reducción por fusión

En los procesos de reducción sólida encontramos: Waelz, RHF, horno de solera de etapas múltiples.

En los procesos de reducción por fusión encontramos: EMPF por Elkem, PIZO por Heritage Technology, horno de plasma Tetronic, ESRP. (125)

Procesos comerciales de tratamiento pirometalúrgico para polvo de horno de arco eléctrico según el horno:

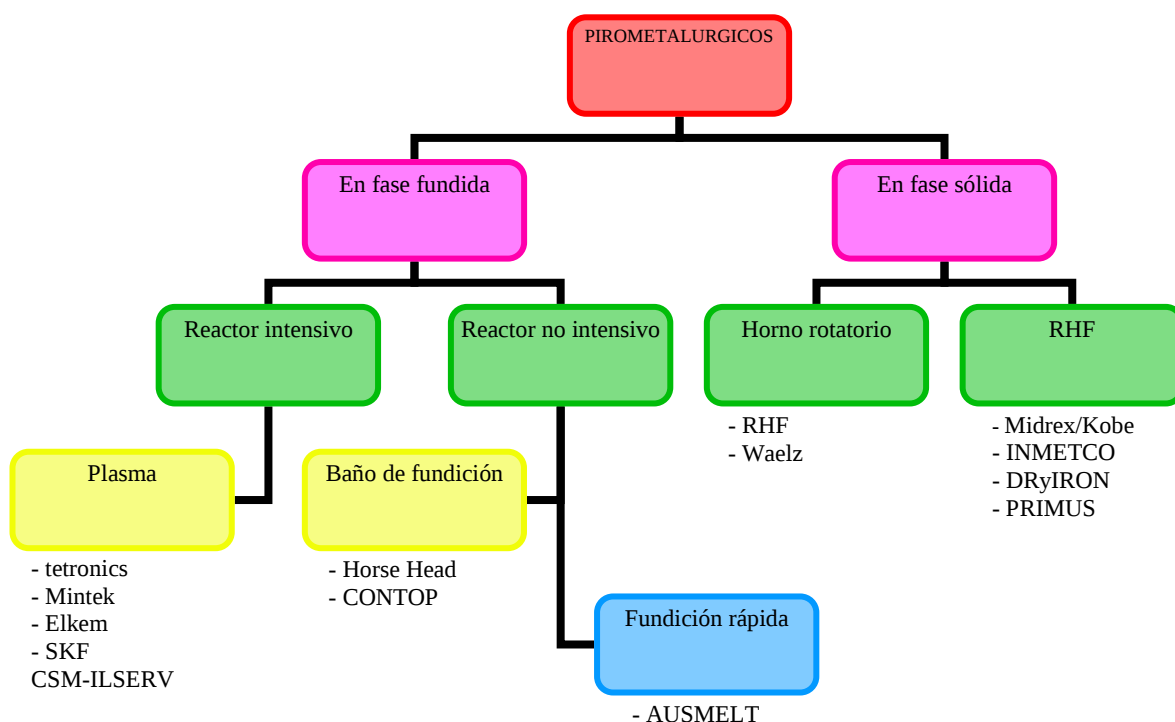


Figura 2.2: procesos pirometalúrgicos [84]

En la presente investigación se detallarán tanto los artículos de procesos comerciales como los artículos de investigación.

Tabla 2.2 Selección de artículos Pirometalúrgicos

RECUPERACIÓN DE METALES. MÉTODOS PIROMETALÚRGICOS							
PROCESO	PRODUCTO	CANTIDAD DE METAL/PRODUCTO RECUPERADO	Tª DEL HORNO (°C)	AGENTE REDUCTOR	TIPO	REFERENCIA	AÑO
PRIMUS®	ZnO	90%ZnO	950-1100	Carbón	Planta piloto	Frieden, P. et al [45]	2001
ENVIROPLAS	Zn	98,45% Zn	1400-1500	Coque	Escala piloto	Andel-latif [1]	2002
Waelz modificado	ZnO	<96% Zn y Pb	800	Coque	Laboratorio	Mishra, D., et al. [113]	2002
FASMET	Zn	-	1300	Carbón	Comercial	McClelland, J. M., & Metius, G. E [108]	2003
Waelz	ZnO	Aprox.100%	1200	Coque de petroleo	Planta piloto	Menad, N. et al, [109]	2003

Tabla 2.2 Continuación

MÉTODO	PRODUCTO	CANTIDAD DE METAL/PRODUCTO RECUPERADO	Tª DEL HORNO (°C)	AGENTE REDUCTOR	TIPO	REFERENCIA	AÑO
-	ZnO	Aprox. 70% Zn	1120-1400	Carbón	Planta piloto	Schaffner, B., et al. [166]	2003
INDUTECH®	ZnO	60-68% Zn	-	Carbón	Comercial	Olper, M., & Maccagni, M. [130]	2005
Horno Mitsui (MF)	ZnO	65-69%Zn	-	Carbón	Comercial	Yoshida, T. [206]	2006
AUSMELT	Zn Pb	71.2%Zn	1200-1400	Carbón	Commercial	Hughes, S. et al. [70]	2008
LAMS	ZnO	-	1000-1100	-	Laboratorio	Nakajima, K et al. [122]	2008
FASMELT®	ZnO	60-70% Zn	1300	Carbón	Comercial	Tateishi, M et al. [184]	2008

Tabla 2.2 Continuación

MÉTODO	PRODUCTO	CANTIDAD DE METAL/PRODUCTO RECUPERADO	Tª DEL HORNO (°C)	AGENTE REDUCTOR	TIPO	REFERENCIA	AÑO
A presión reducida (0.1MPa)	Zn	10% grafito→1100→80.5% →1200→95.80% 25% BF polvo→1100→93.80%	850-1200	Grafito y polvo de alto horno	Teórico y laboratorio	Derda, W., & Mierzwa, K [29]	2009
FASTMET®	DRI ZnO	-	1300	Carbón		Tsutsumi, H., et al. [190]	2010
INDUTEC® con EZINEX®	ZnO	99.9%Zn		Carbón		Maccagni, M. [97]	2011
Waelz (con calcinación)	Zn	98.6%Zn	1200	Lignito	Escala piloto	Morcali, M. H. et al [118]	2012
ESRF	ZnO	65-82%	1250	CO	Comercial	Nakayama, M. [124]	2012
Purificación del óxido de Waelz con reactor solar	Zn	90% en peso de Zn	1170-1320	Carbón vegetal	Laboratorio	Tzouganatos, N. et al [192]	2013
Reducción con Hidrógeno	Zn	100%	850-870	H2	Laboratorio	De Siqueira, R. N. C. et al. [26]	2013
Reducción carbotérmica	ZnO	90% Zn	950	CO	laboratorio	Wu, C., et al. [199]	2014

Procesos comerciales

Waelz

El proceso Waelz es el método más comercial usado en la de recuperación de zinc a partir del EAFD. La carga del horno de Waelz se transforma en escoria Waelz, rica en hierro (compuesta mayormente por: 35-45% de Fe, 17-25% de CaO, 7-10% SiO₂) y en el óxido de Waelz (WOX o WO; compuesto por un 60-65% de Zn en forma de ZnO y contaminado con cloruros 3-7% de Cl en forma de NaCl, KCl, CaCl₂, PbCl₂, Pb(OH)Cl; y con fluoruros 0.05-0.2% de F en forma de NaF, KF, CaF₂ (193)

El proceso Waelz se caracteriza por la volatilización de metales no ferrosos (Zn, Pb, Cd) fuera de la mezcla en una reducción con carbón y sin generar residuos líquidos. Las razones por las que el método Waelz, dentro de los tratamientos pirometalúrgicos es el más extendido son:

- 1 Tecnología estable
- 2 Fiable y robusto
- 3 Instalaciones simples
- 4 Trata todas las fundiciones de zinc
- 5 Los subproductos de las escorias del Waelz pueden usarse en la construcción de carreteras
- 6 La esponja de hierro pueden reciclarse en el horno de arco

[119]

El horno Waelz es rotatorio y a al él se introduce una mezcla de polvos contaminado con más de un 15% de Zn, coque y, si fuera necesario, aditivos que ayuden al movimiento rotatorio (arena, CaO). A este horno se le introduce una contracorriente de aire que genera reacciones de combustión, reducción y oxidación a 1250°C [155].

La planta Waelz se divide en tres partes: la preparación del polvo, el horno waelz y la zona de lavado para eliminar cloruros y así poder aplicar métodos hidrometalúrgicos para la recuperación de zinc.

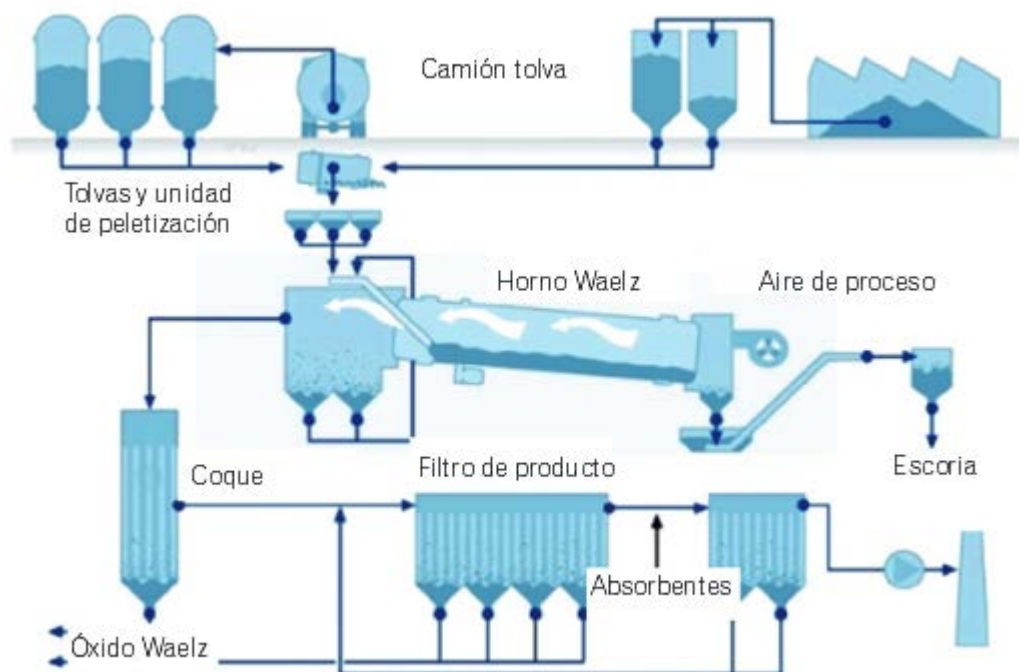


Figura 2.3: Esquema del proceso Waelz [102]

Menad et al (2003) estudian a escala piloto la eliminación de fluoruros y cloruros en la fracción reciclada de polvo en el óxido de Waelz (WO). Para ello tomó muestras de polvo pertenecientes a ASER SA (España), que calcinó con coque como agente reductor a T^a entre 1100-1250°C. Posteriormente, se realiza una doble lixiviación del óxido de Waelz (DLWO): la primera consiste en lixiviar al WO con NaOH a pH=9 durante 1 hora a 60-80°C, la segunda consiste en lixiviar el pastel obtenido anteriormente con agua durante 1 hora con temperaturas que oscilan entre los 40-45°C. El trabajo concluye en que sí hay fluoruros y cloruros en el polvo y el WO pero son lixiviables con agua. Este proceso puede reducir la concentración de haluros aproximadamente a 100ppm de Cl y 700ppm de F.[111].

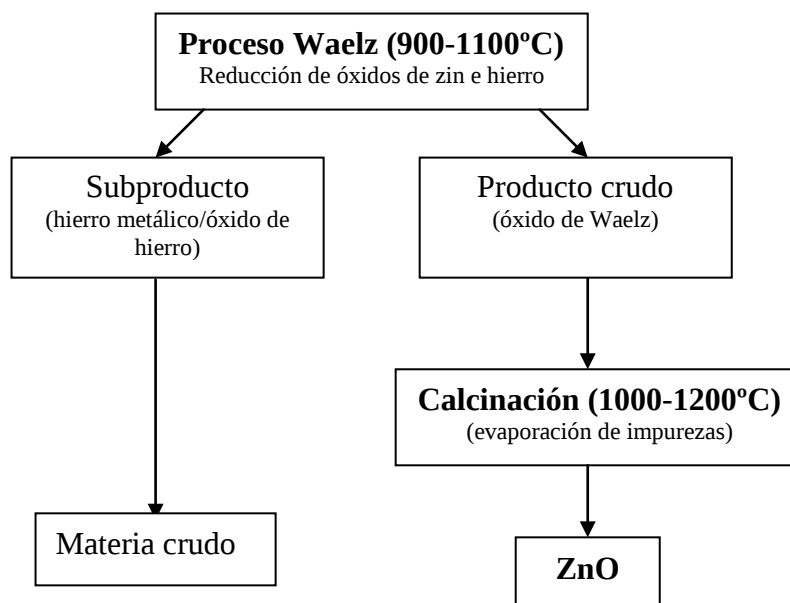


Figura 2.4 Diagrama de flujo proceso Waelz. [119].

En el artículo que se menciona en la figura 2.4, se estudia a escala piloto la extracción del ZnO del óxido de Waelz usando lignito como agente reductor. En este proceso, tras el método de Waelz y la correspondiente obtención del WO se realiza una calcinación a éste. En la calcinación se eliminan los materiales volátiles tales como: Pb, Cd, Cl; se usa el mismo horno rotatorio con un tubo de alúmina abierto en el extremo, a temperaturas de 1000-1200°C. Se demuestran en dicho estudio que el % de recuperación de Zn aumenta con la temperatura. Obteniendo no óxido de zinc crudo sino óxido de zinc puro (79,58% Zn) así como esponja de hierro [119]

Se presenta en este proyecto otro estudio a escala de laboratorio realizado por **Zhang et al (2014)**, en el cual se estudia la reducción de los óxidos de Zn y Fe. El sistema experimental consistía en un crisol de Al_2O_3 el cual se introducía al horno conteniendo EAFD y carbón. En la mezcla de EAFD y carbón, la reducción de los óxidos de Zn y Fe dependen de la reacción de Boudouard. El Zn a 900°C existe como ZnO y que a 1000-1100°C se evapora el Zn (99.11%). La metalización de Fe se produce a 1300°C (79.19%) [212].

Nuevas rutas para la purificación del WO son estudiadas por **Tzouganatos et al. (2014)**. Utilizan la energía solar concentrada para la reducción carbotérmica del

WOX usando como agente reductor carbón vegetal con un rango de temperaturas 1170-1320°C con una obtención del 90% en peso de Zinc [194].

Proceso ENVIROPLAS

El proceso Enviroplas (desarrollado por Mintek), consiste en la fusión del polvo de acería, escoria de alto horno, en un horno de arco con DC y posterior recuperación del zinc volatilizado en un condensador ISP para recuperar zinc se requiere un pretratamiento para el EAFD. Los óxidos de Zn y Pb se reducen a temperaturas de 1400-1500°C a sus metales, salen del horno y entra en el condensador donde son condensados y enfriados a 40°C para la separación del zinc. *Andel-latif (2002)* investiga en planta piloto los factores que afectan al proceso: temperaturas de funcionamiento, requisitos de carbón, flujo, reciclado de humos,...

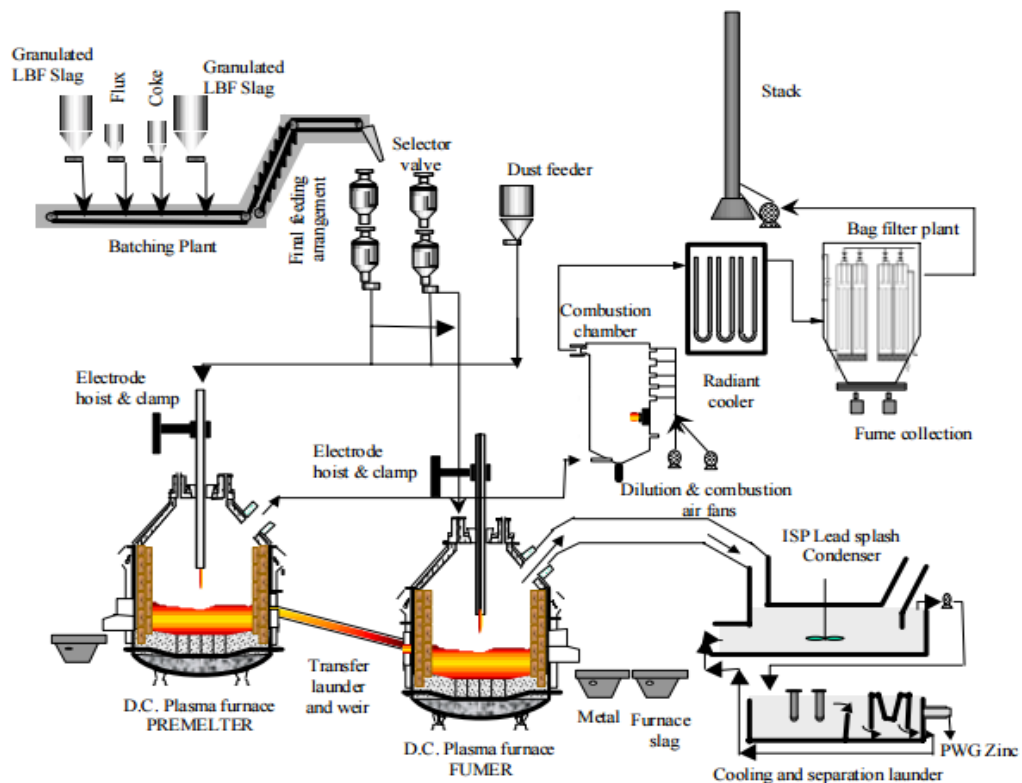


Figura 2.5: Planta piloto proceso Enviroplas

FASTMET/FASTMELT

Midrex Technologies en colaboración con Kobe Steel han desarrollado el proceso FASTMET un proceso de reducción en fase sólida para el tratamiento de polvo y

óxido de hierro [109]. El proceso FASTMET es el único proceso en usar un RHF (horno de solera rotatoria) para reducir aglomerados con carbón con una alta productividad [191].

Cuando se añade un horno de fundición de hierro (EIF) al proceso FASTMET, el proceso resultante se le denomina Proceso FASTMELT [109].

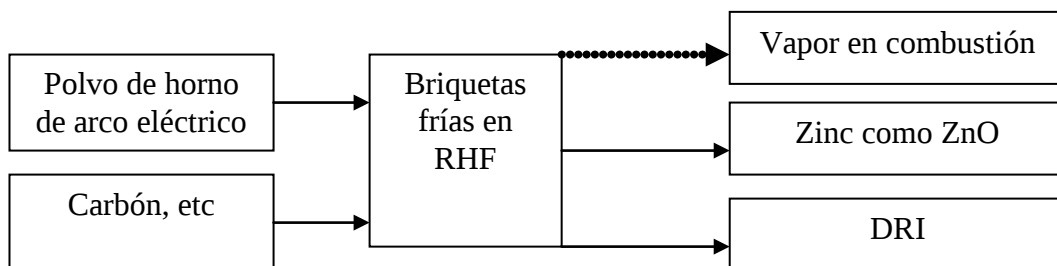


Figura 2.6. Proceso simplificado FASTMET [185]

En 2008 se crea una planta piloto en Kakogawa para tratar EAFD con el proceso FASTMET. En ella el polvo de horno de arco eléctrico es mezclado con carbón pulverizado como reductor y aglutinante. Con la mezcla se producen briquetas que se introducirán en el RHF a 1200-1400°C; el óxido de hierro de las briquetas es reducido a hierro metálico, el zinc es evaporado (junto con Pb y otras sustancias volátiles). El DRI (hierro reducido directo) que se obtiene se enfría en un contenedor con nitrógeno. Las sustancias vaporizadas son recolectadas en los filtros de mangas y el Zn se recupera como óxido de zinc [185]

PRIMUS

Cuando *Frieden et al* estudian el proceso PRIMUS en 2001, se trataba en ese momento de un proceso en planta piloto, unos años después se volvería comercial.

PAUL WURTH S.A. ha desarrollado el proceso el proceso PRIMUS para el reciclado de polvo de acería y otros subproductos de la industria del acero. *Frieden et al* describen el proceso y nos los datos obtenidos en planta piloto con 1-2 tn/h resultando un concentrado de Fe, el cual es fácilmente recuperable en un EAF o BF.

El proceso PRIMUS utiliza un horno con múltiples soleras y carbón como agente reductor, este horno alcanza los 1100°C. Realiza una reducción en fase sólida.

El proceso PRIMUS genera un DRI de alta calidad, bajo coste de energía y una alta recuperación de metales (>95% de Zn y Pb) [46]

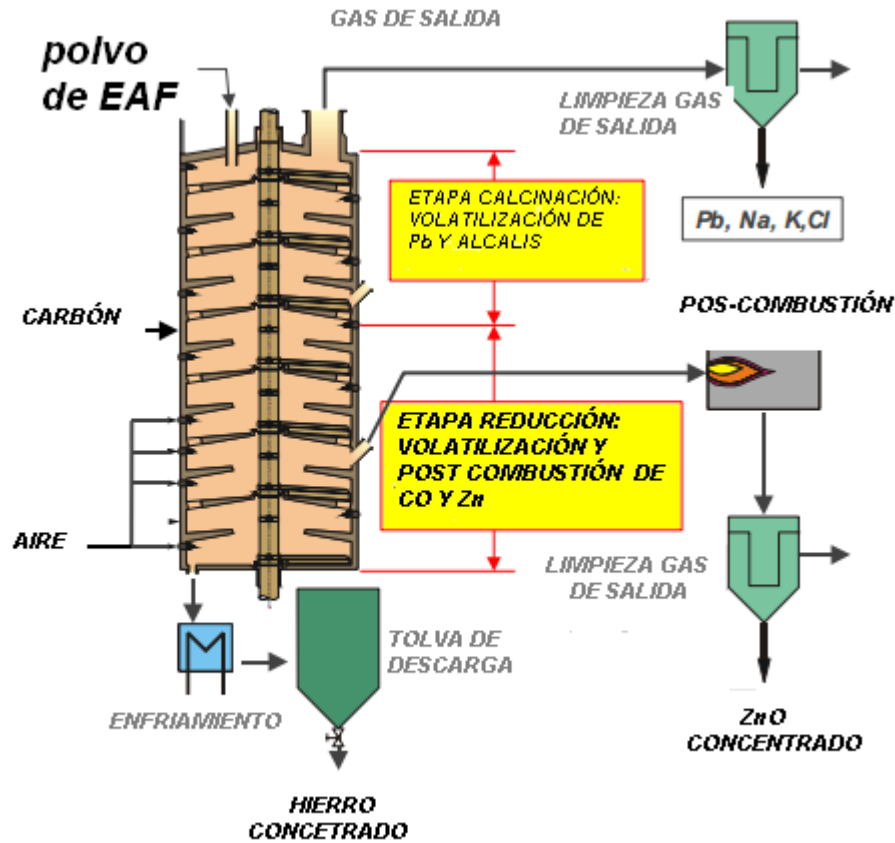


Figura 2.7: Proceso PRIMUS para EAFD [46].

AUSMELT

Huges et al (2008) describen la tecnología AUSMELT de lanza sumergida (TSL) para la recuperación de zinc y plomo (15-20kg de Zn/Pb por tonelada de EAFD).

En este trabajo *Huges et al* estudian el procesamiento del EAFD con y sin adición de Mineral ZnO con la tecnología ATSL.

Investigan en planta piloto la viabilidad de la fundición del polvo de acería, produciendo una escoria descargable y humos ricos en Zn adecuados para la venta o posterior procesado.

Fueron investigadas dos rutas:

- fusión y reducción en discontinua para producir humos de Zn y escoria (1% Zn).
- fusión continua para la producción de de humos de óxido de zinc con un vaciado periódico de la escoria.

En ambos, se evaluó la recuperación de zinc, los requerimientos de carbón como reductor y temperaturas.

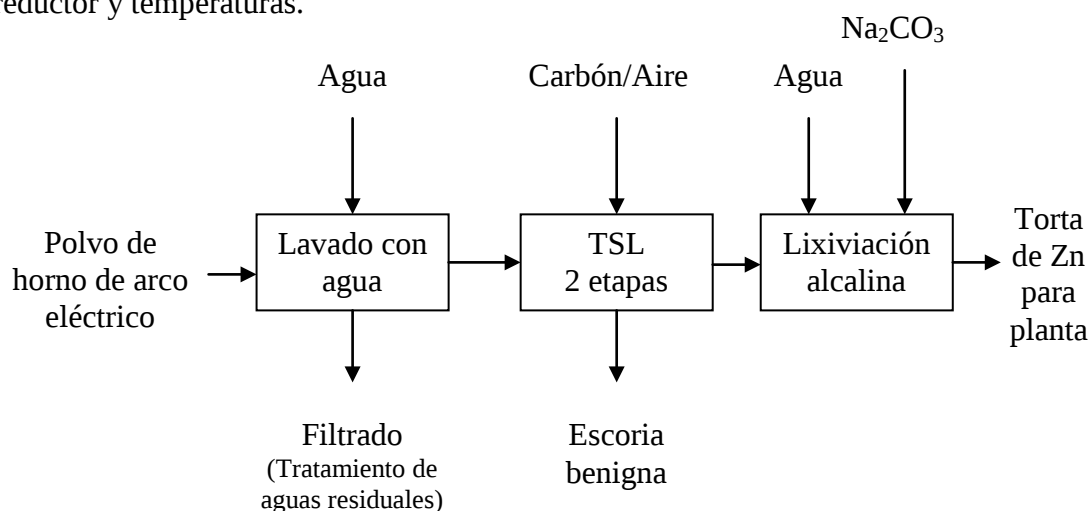


Figura 2.8: Tratamiento de polvo de horno de arco eléctrico [73]

INPUT	Zn	Pb	Fe	Cu	S	SiO ₂	CaO	MgO	MnO	Al ₂ O ₃
Polvo	21.6	1.3	29.5	0.1	0.5	5.6	9.3	2.7	2.2	0.7
EAF (1)										
Polvo	25.8	1.9	24.2	0.2	0.5	4	7	2.5	2.2	1
EAF (2)										
OUTPUT										
Humo (1)	56.7	5.3	1			2.4	0.1			
Humo (2)	59.7	5.9	0.3			1.5	0.1			
Escoria (1)	0.1	0.05								
Escoria (2)	0.7	0.1								

(1 y 2 → número del ensayo)

Tabla 2.3: entradas y salidas de la fusión de EAFD en horno Ausmelt (71)

Horno de lanza sumergida

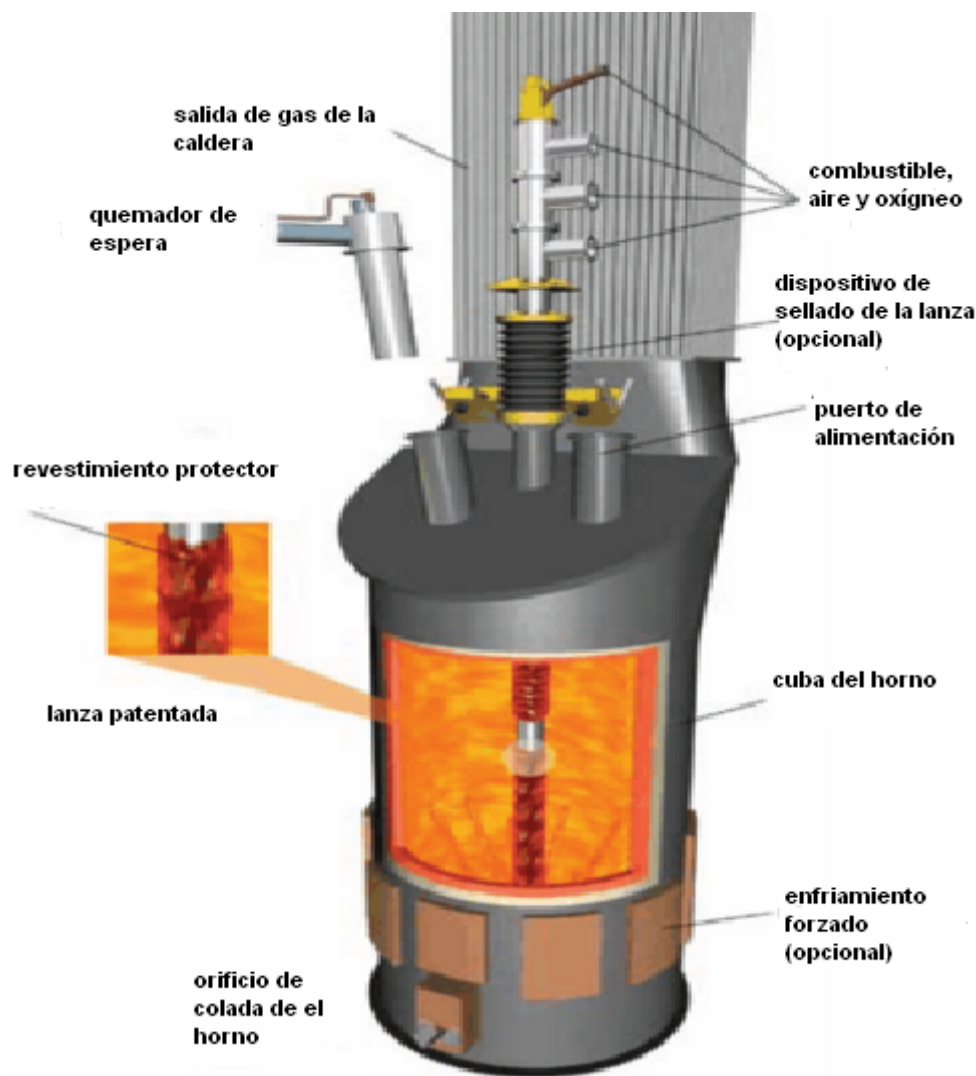


Figura 2.9 Horno de lanza sumergida (<http://www.outotec.com>)

El horno contiene una lanza con tres entradas para combustible, aire y oxígeno, además de puertas de alimentación. Alcanza 1300°C. en la punta de la lanza así puede ir intrudciéndose en el polvo según se va fundiendo y permanecerá en el fondo hasta de se haya fundido todo.

Una lixiviación posterior con (Na_2CO_3) puede alcanzar una recuperación de zinc del 71.2%. [72]. Actualmente operan comercialmente con la tecnología Ausmelt para recuperación de zinc varias plantas en el mundo (21 hornos Ausmelt) para el procesado de Pb y Zn de materiales residuales.

ESPRF

Un proceso de reducción fundente es descrito por *Nakayama* (125) : ESRF→ Electric smelting reduction furnace (horno de reducción por fusión eléctrica)

Dos plantas operan comercialmente en Japón y Taiwán con este proceso.

El proceso ESPRF usa energía eléctrica para calentar y reducir en el horno los óxidos metálicos del polvo de horno de arco eléctrico.

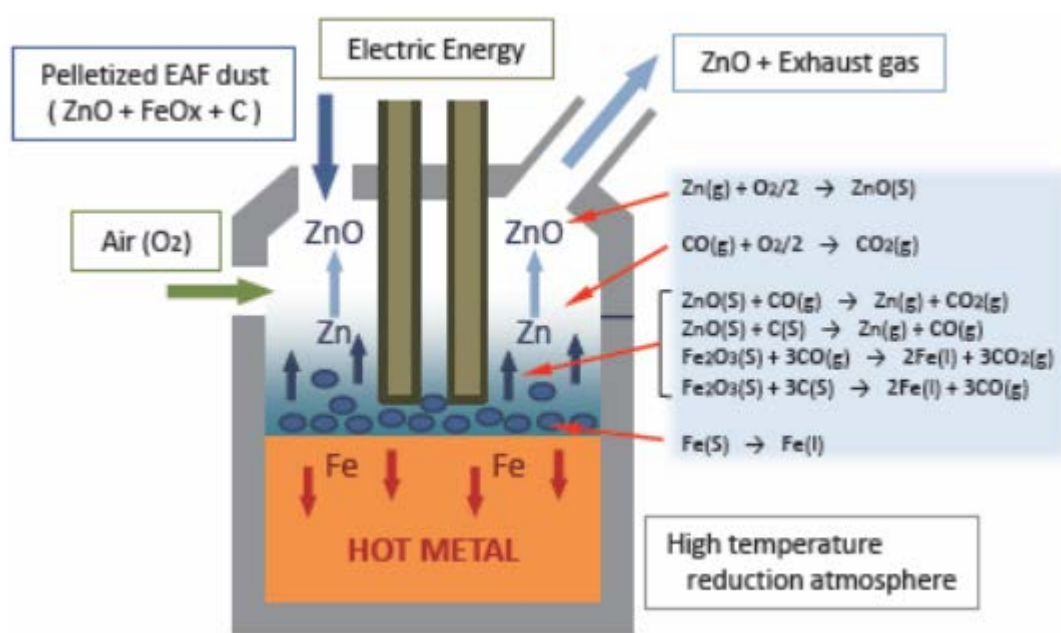


Figura 2.10. Concepto de reducción por fusión (125)

La alta temperatura generada (1250°C) mediante electricidad funden todos los materiales siendo el polvo posible de recuperar el hierro como Fe metálico y conseguir la separación de metales pesados de la escoria. El ESRF tiene la ventaja frente al método convencional de reducción en fase sólida, genera escoria inocua puesto que se recuperan la mayoría de los metales, que puede usarse como agregado, sin necesidad de otro proceso añadido [125].

En los 90's Engitec estudió el proceso INDUTEC, un proceso pirometalúrgico competitivo al proceso Waelz para producir ZnO del polvo.

Basado en un horno de inducción capaz de volatilizar zinc y otros metales pesados convirtiéndolos en CZO recuperando hierro como arrabio y produciendo una escoria inerte.

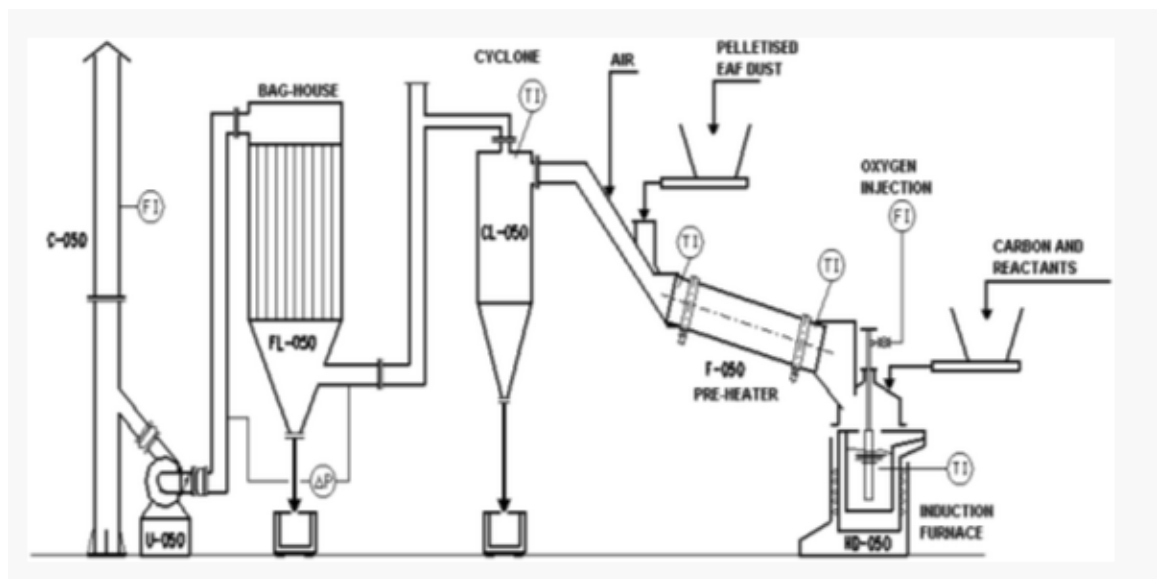


Figura 2.11. Diagrama de planta piloto INDUTEC.

Por no extender el trabajo con repeticiones se ha considerado poner en este apartado el esquema de Maccagni (2011) [97], [98].

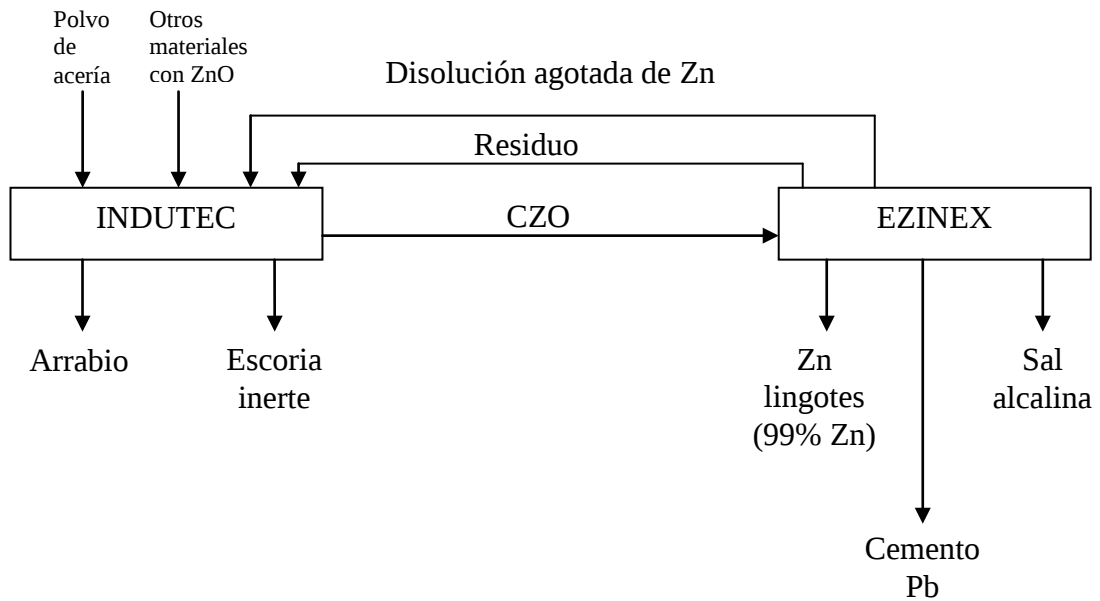


Figura 2.12. Diagrama de flujo proceso INDUTEC/EZINEX [98]

Horno Mitsui (MF)

El tratamiento de EAFD por el proceso MF es descrito por *Yoshida T. (2006)*. El proceso MF no sólo puede tratar polvo de horno de arco eléctrico sino cualquier otro material de residuo, como cenizas volantes, baterías usadas, varios residuos industriales de zinc.

El polvo de horno de arco eléctrico, el carbón y la arena son secados para evitar la humedad. Se le procesa para darle forma de briquetas y se introducen al horno. El horno Mitsui, es un tipo de alto horno en el cual entra aire caliente por toberas. Una vez en el horno el polvo en forma de briquetas, funde y reduce y posteriormente el zinc se evapora y se reoxida a ZnO (65-69%). Como el ZnO obtenido contiene cloruros, será tratado para eliminar halógenos.

La escoria obtenida en el horno Mitsui puede ser usada por la industria del cemento.

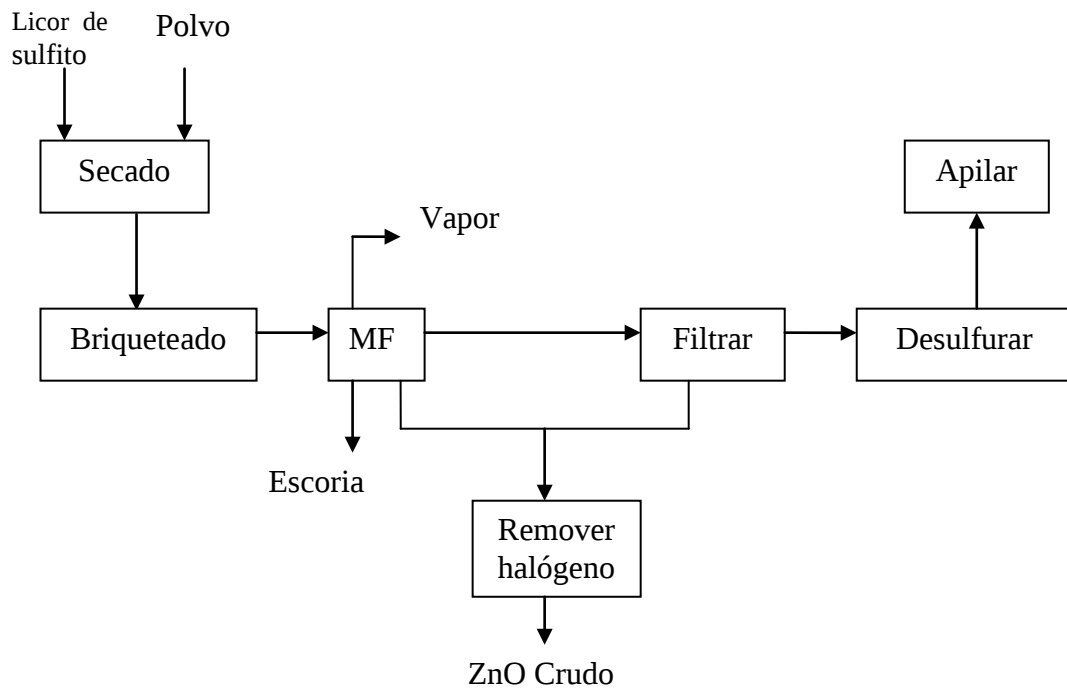


Figura 2.13. Diagrama de bloques simplificado proceso Mitsui [206].

Horno de arco sumergido

Xu et al (2013) realizan un estudio que caracteriza las emisiones de policlorodibenzofuranos (PCDF) y de policlororodibenzodioxinas (PCDD) de una planta de tratamiento de polvo de horno de arco eléctrico adoptando el proceso SAF (horno de arco sumergido) los resultados obtenidos fueron comparados con las emisiones del horno Waelz. En el estudio se trata el EAFD en el SAF (submerged arc furnace) al que previamente se le ha introducido en un horno reductor a 1000°C con gas natural como combustible. Una parte del gas que sale del horno es tratado en una cámara de sedimentación con gravedad y posteriormente pasa por una serie de bolsas de filtros.

Las muestras y de los filtros y las analizaron. Se compararon con resultados del Waelz y se determinó que con el horno de arco sumergido se obtiene más baja concentración de PCDD/F porque se reduce su potencial formación.

OTROS

Con CO como agente reductor

Wu et al (2014) estudian el comportamiento del zinc (tanto de EAFD como de franklinita sintética) cuando se usa como agente reductor CO a diferentes temperaturas. La reducción del zinc del EAFD peletizado con CO se produce a 950°C y similar reducción experimenta el zinc de la franklinita sintética. Después de el tratamiento se obtuvieron dos principales productos: hierro reducido directo (DRI) (99,8%) y zinc metálico (99.9%).

Otro estudio de la reducción selectiva del ZnO del polvo de acería con CO (14). El estudio termodinámico de la reducción de un polvo de acería usando el programa F*A*C*T (Facility for Análisis of Chemical Thermodynamics) demuestra que la reducción selectiva de zinc del polvo (96.98%) y el mantenimiento del Fe en forma de óxido son termodinámicamente factibles. Experimentalmente la reducción en atmósferas no es selectiva en el zinc, algo de FeO es reducido a metal de acuerdo con los valores industriales.

Best y Pickles (2001) estudian la reducción de un polvo de acería con alto contenido en zinc con atmósfera de monóxido de carbono usando un horno de arco con plasma. Los elementos volátiles fueron recolectados en un condensador y el resto de elementos pasan a formar parte de la escoria. El grado de eliminación del zinc fue determinado en función de tres parámetros operacionales: la temperatura del reactor, la velocidad de alimentación del EAFD (g/min) y el ratio de reactante (gramos de polvo por litro de CO_{gas}). Se observa que al aumentar la temperatura se aumenta la obtención del zinc condensado. Un ratio óptimo de reactante es 4.5gr de polvo/litro de CO. El rango de eliminación del plomo resultó ser parecido al del zinc. El Cd del polvo se recuperó totalmente en el condensado.

Reducción con Hidrógeno

De Siquiera et al (2014) estudian la reducción de una mezcla sintética de óxidos. Los resultados indican un proceso de reducción viable para temperaturas más altas de 850°C. Los experimentos realizados con muestras sintéticas mezclas de óxidos de Zn y Fe y polvo de horno de arco eléctrico, dan como resultado una alta conversión para el Fe (90%), mientras que el zinc fue completamente reducido, atestiguando la viabilidad de las reacciones a temperaturas entre 850-870°C.

Plasma de Hidrógeno

Polsilapa et al (2009) estudian un nuevo proceso para recuperar el zinc con H₂ que conlleva una reacción del ZnO y la ferrita de zinc con hidrógeno atómico producido con plasma de hidrógeno, que genera una reducción más rápida que el hidrógeno molecular solo y puede producir producto metálico a temperaturas bajas 500-600°C. La reacción evita la producción de gases invernadero que son característicos en los procesos pirometalúrgicos con carbón.

Horno de solera (RHF)

Piret (2012) realiza un análisis en profundidad del RHF, horno de solera rotatorio, como sustituto del horno de Waelz, el cual ha sido desde los 80's el método más usado para la recuperación de Zn de polvo de horno de arco eléctrico. La tecnología Waelz ha mejorado constantemente, tanto técnica como metalúrgicamente, lo que resulta en una mayor eficiencia, el aumento de la capacidad, las reducciones de costes y un menor impacto ambiental. A pesar de estos logros no se ha parado la investigación de procesos alternativos capaces de superar al proceso Waelz.

Adición de CaO

El proceso pirometalúrgico no carbotérmico de recuperación del zinc del polvo es estudiado por *Chairaksa-Fujimoto et al (2015)*, tal proceso fue convertir la ferrita de zinc (ZnFe_2O_4), que representa la mitad del zinc total presente en el polvo de horno de arco eléctrico, en ZnO y $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ mediante la adición de CaO . Toda la ZnFe_2O_4 se transforma en ZnO y $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ a una temperatura mínima de 900°C en una hora cuando suficiente CaO para alcanzar un ratio molar $\text{Ca/Fe}=1$. La evaporación de haluros y metales pesados también fue estudiada los cuales podrían ser volatilizados en la fase gas cuando se añade CaO .

Altas temperaturas con reactor solar

Schaffner et al (2003) describen el proceso de reducción carbotérmica del polvo de horno de arco eléctrico usando energía solar como fuente de calor del proceso. El reactor solar está patentado y consta de dos cavidades, la interior es un recinto de grafito con una pequeña ventana que deja pasar la radiación solar. La cavidad externa está bien aislada conteniendo la cavidad interna y sirve como cámara de reacción sometida a la radiación térmica de la cavidad interna. Los experimentos solares se llevaron a cabo siguiendo dos modos de operación: en continuo y en discontinuo; y en el rango de temperaturas de $1120\text{-}1400^\circ\text{K}$.

La extracción hasta el 99 y 90% del Zn contenido en el polvo fue alcanzado en el residuo para los experimentos solares en continuo y discontinuo, respectivamente.

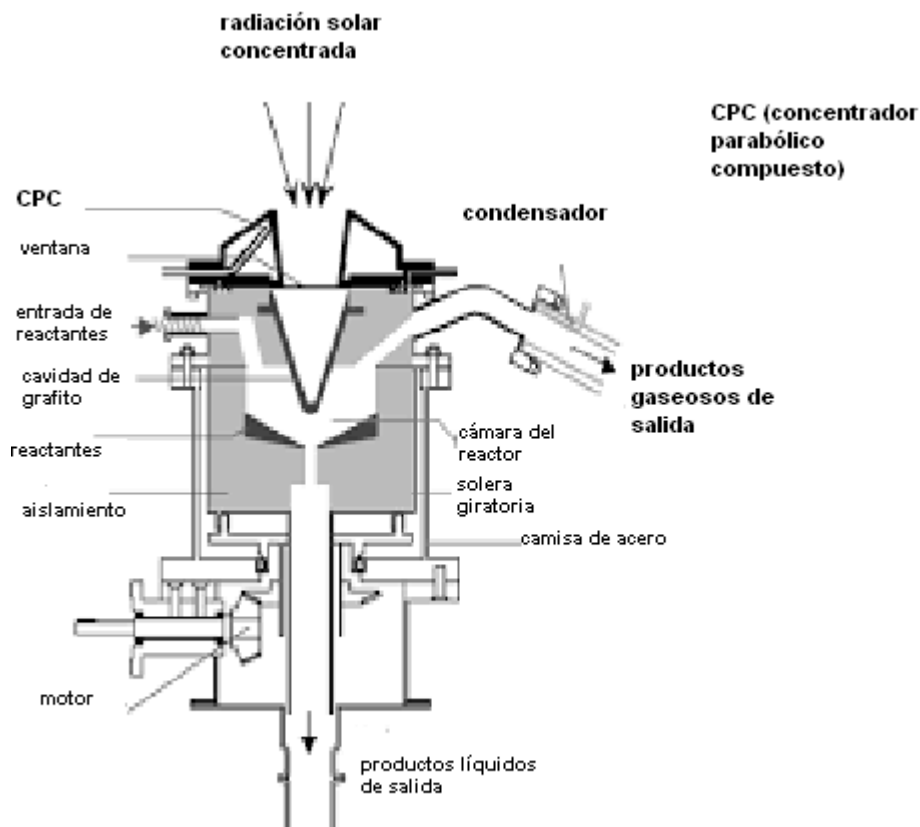
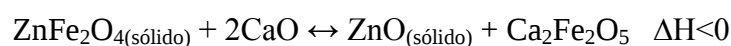


Figura 2.14. Reactor solar [167]

LAMS (lime addition and magnetic separation process → adición de cal y proceso de separación magnética)

Nakajima et al (2008) identifican el flujo de material de zinc asociado a la producción de acero en Japón y estiman los efectos medioambientales (energía consumida y emisión de CO₂) de 2 procesos de tratamiento del polvo: el Waelz y un nuevo proceso propuesto, LAMS.

El nuevo proceso propuesto para el tratamiento del polvo por reacción de CaO con ZnFe₂O₄ para obtener ZnO y Ca₂Fe₂O₅ de acuerdo a la reacción:



La naturaleza exotérmica facilita la formación de ZnO sin reducción carbotérmica así que el polvo puede ser tratado con aire a 1000°C. Las partículas de ZnO serán separadas del Ca₂Fe₂O₅ por la aplicación de un fuerte campo magnético (de 2 a 3 T).

Se realiza una comparación entre el proceso LAMS y el Waelz tabla 1 y 2. se muestra la energía consumida y CO₂ emitido por kg de ZnO crudo producido del polvo por los procesos Waelz y LAMS.

Waelz		Consumo de energía (MJ/kg-ZnO)	Emisión de CO ₂ (kg-CO/kg-ZnO)
Proceso que lo originó	Aceite pesado	1.22	0.09
	Carbón	11.27	1.63
	Electricidad	1.04	0.05
Impacto evitado del reciclado del subproducto	FeO	-3.95	-0.28

Tabla 2.4 [123]

LAMS		Consumo de energía (MJ/kg-ZnO)	Emisión de CO ₂ (kg-CO/kg-ZnO)
Proceso que lo originó	Aceite pesado	1.22	0.09
	Carbón	0.13	1.24
	Electricidad	1.04	0.05
Impacto evitado del reciclado del subproducto	Ca ₂ Fe ₂ O ₅	-4.08	-1.52

Tabla 2.5 [123]

Como se observa en las tablas, se espera un ahorro de energía de 11.27MJ y una reducción de CO₂ de 1.64 kg-CO₂ por kg de ZnO producido del polvo si sustituimos al horno Waelz por el proceso LAMS.

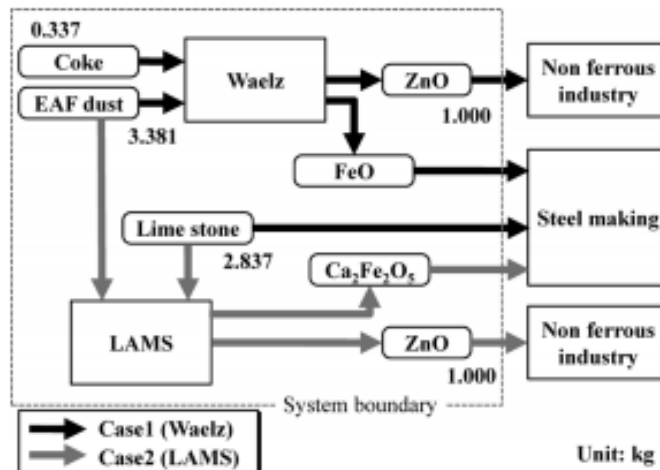


Figura 2.15: Diagrama de flujo de ambos procesos simplificados [123]

La figura 2.15 muestra una evaluación simplificada del proceso propuesto.

SOLGASMIX

Pickles en 2007 realiza un estudio termodinámico de la reducción carbotérmica del polvo usando carbón como agente reductor. El software SOLGASMIX fue usado para calcular la composición de equilibrio bajo condiciones reductoras en el rango de temperaturas de 1000-1600°C. Los resultados muestran que la recuperación por encima del 90% podría alcanzarse en los vapores de zinc bajo condiciones óptimas. Las condiciones óptimas de recuperación de zinc son favorecidas no sólo por altas temperaturas (1300-1600°C) sino también por un estrecho rango del ratio de reactivos bajo condiciones isothermas (moles carbón por moles de polvo). Al contrario de los metales no ferrosos, la reducción del óxido de hierro se ve favorecida por las bajas temperaturas y altos ratios de reactantes. Para este trabajo la reducción selectiva se define para unos ratios de reactivos de 0,005 mol/g y con estas condiciones se obtiene una recuperación de Zn en el rango de 90-92% y de Fe menos del 5% y para

la reducción no selectiva para un ratio reactiva de 0,006 mol/g la recuperación del Zn es del 97-99% .

Suetens et al (2013) comparan la eficiencia de diferentes tecnologías para el tratamiento del polvo: Waelz, RHF e ISP (separación en el proceso) a través de un análisis de exergía. La exergía de un proceso se define la “calidad” de la energía/trabajo útil .Las variables usadas: modos de funcionamiento de los procesos, la cantidad de Zn en el polvo tratado, diferentes calidades del producto para el RHF y la inclusión de la escoria Waelz como un producto útil.

	Waelz Kiln (traditional)	Waelz Kiln (optimized)	Waelz Kiln (optimized)	RHF (HBI)	RHF (DRI)	IPS (95% dust collection)
Products						
Zn-containing	Waelz Oxide	Waelz Oxide	Waelz Oxide	Zinc oxide	Zinc oxide	Zinc oxide
Fe-containing	/	/	Waelz Slag	HBI	DRI	Fe-particles (back to EAF)
Waste + emissions	Waelz Slag + off-gas	Waelz Slag + off-gas	Off-gas	Off-gas	Off-gas	Off-gas (much less)
Total resource exergy input per kg EAFD	10,214 kJ	7119 kJ	7119 kJ	10,896 kJ	10,896 kJ	0 kJ
Total exergy efficiency (%)						
In EAF	24.24	24.24	24.24	24.24	24.24	52.62
EAFD treatment	0.91	4.03	9.71	21.29	23.34	/
Total	0.22	0.98	2.35	5.16	5.66	52.62

Tabla2.6. Comparación de las tecnologías usando la eficiencia energética [180]

En la tabla 2.6 se muestra un resumen del análisis de exergía para los tres procesos. Se observa que el proceso RHF es más eficiente que el proceso de Waelz a pesar de que tiene una mayor entrada de exergía por kg de EAFD.

La eficiencia total de exergía indica cuánto de la energía utilizable a partir del flujo de entrada está disponible en las corrientes de producto. Incluso cuando la escoria Waelz se considera un producto para el proceso optimizado de Waelz, la eficiencia total de exergía es alrededor de un 10%. Para el RHF, este valor se encontró que era alrededor del 21% para HBI y 23% para la producción de DRI.

Este estudio también muestra que la influencia del contenido de zinc del EAFD en la eficiencia de exergía del proceso es doble. Un aumento en el contenido de zinc da lugar a un producto de óxido de zinc de mayor calidad, aumentando la eficiencia del proceso. Sin embargo, esto va acompañado con una disminución en el contenido de Fe del EAFD y por tanto una menor producción en la corriente secundaria. Esto hace que la eficiencia de exergía disminuya con el aumento de zinc en el EAFD cuando la corriente secundaria se considera producto. Para el proceso Waelz optimizado, el efecto sobre la eficiencia es pequeño ya que la escoria Waelz se oxida y su valor de

exergía es más bien baja. Para el proceso RHF sin embargo, el efecto en las eficiencias del proceso es más grande ya que las corrientes de hierro son reducidas y por lo tanto tienen contenidos de exergía más altos.

Desde el punto de vista económico los diferentes metales no tienen el mismo valor, y la eficiencia económica no siempre se relaciona con la eficiencia de exergía de manera lineal. En este caso, el reciclado de EAFD con alto contenido en zinc es más rentable ya que el valor principal del polvo es el zinc, pero tiene una eficiencia de exergía inferior cuando la corriente de hierro se considera producto.

Los resultados de la tecnología ISP confirman que este es un buen método de bajo consumo de exergía para evitar el tratamiento de EAFD. En comparación con el tratamiento estándar off-gas de un horno de arco eléctrico, el ISP promete tener el doble de eficiencia. También ofrece dos corrientes que se pueden utilizar como productos, en lugar de una corriente residual que tiene que ser tratada con un proceso intensivo de exergía para dar lugar a dos corrientes que son similares a los productos de la separación en el proceso (ISP).

Todos los resultados de exergía representan las eficiencias termodinámicas de estos procesos en operación. El impacto de la sustitución de los consumibles y las piezas dañadas en la eficiencia de exergía no se incluyó en este estudio debido a la falta de datos de los procesos comerciales. Además de estos datos se tendría que añadir una corriente de entrada adicional, sin resultar un producto adicional que terminaría reduciendo la eficiencia total. Una tecnología que utiliza equipos frágiles sufre de esto. Aunque un estudio más detallado ofrecería una visión mejor de la eficiencia de los procesos, el presente análisis ya muestra una comparativa de los diferentes procesos entre sí.

2.3.2.2 TRATAMIENTO HIDROMETALÚRGICO

Tabla 2.7 Estudio de artículos de la Bibliografía para recuperación de metales. Métodos hidrometalúrgicos

RECUPERACIÓN/EXTRACCIÓN METALES. MÉTODOS HIDROMETALÚRGICOS							
PROCESO	METAL/ÓXIDO RECUPERADO	TIPO DE LIXIVIANTE	CONDICIONES DE LA LIXIVIACIÓN	CANTIDAD DE METAL RECUPERADO	TIPO DE PROCESO	REFERENCIA	AÑO
Lixiviación	Zn	NaOH	[NaOH]: 260g/l T ^a : 80°C Tiempo: 30 min Concentración de sólido: 10% (w/w)	99,27% Zn	En planta	Mordogan, H., et al.,1999 [119]	1999
Lixiviación	Zn	NaOH	1) Ferrita de Zn con NaOH 5M 2) NaOH/Ferrita distintas (de 0,45 a 2) 75% Zn recuperado	90% Zn	Laboratorio	Youcai, Z., Stanforth, R [208]	2000
Lixiviación alcalina	Zn Pb	NaOH	NaOH: 5 M T ^a : 290°C → 20 minutos T ^a : 350°C → 1 h Aditivos: NaF y Na ₂ HPO ₄	95% Zn 74,5% Pb	Laboratorio	Youcai, Z., Stanforth, R [209]	2000
Lixiviación cáustica	Zn	NaOH (8M óptimo para el Zn)	Microondas y lixiviación cáustica Concentraciones: 2M, 4M, 6M, 8M y temperaturas de 20°C – 90°C Tiempo: 30 – 255 mins. Microondas Samsung de 200W	70% Zn	Laboratorio	Xia, D K., & Pickles, C. A. [202]	2000

Tabla 2.7 Continuación

PROCESO	METAL/ÓXIDO RECUPERADO	TIPO DE LIXIVIANTE	CONDICIONES DE LA LIXIVIACIÓN	CANTIDAD DE METAL RECUPERADO	TIPO DE PROCESO	REFERENCIA	AÑO
Lixiviación selectiva	Zn Pb	Anión nitrilotriacetato(NTA ³⁻) para ZnO y FeCl ₃ ·6H ₂ O (8M) para ferritas de Zn	5 muestras Tiempo: 8h T ^a :150°C Relación FeCl ₃ ·6H ₂ O/ZnFe ₂ O ₄ :10 Na ₂ S ₄ (2M)	99,9%	Laboratorio	Leclerc, N. et al [85]	2002
Lixiviación	Zn	FeCl ₃ ·6H ₂ O	T ^a 150°C t:8h Relación molar FeCl ₃ ·6H ₂ O/ZnFe ₂ O ₄ : 10	100%	Laboratorio	Leclerc, N. et al [86]	2003
Lixiviación	Zn	H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄ : 0.4M T ^a : 20°C, 40°C, 60°C, 80°C Ácido/polvo: 0,4 a 1.2	84%	Laboratorio	Havlík, T. et al [60]	2004
Lixiviación	Zn, Pb	H ₂ SO ₄	Se mezclan los residuos con H ₂ SO ₄ , se realiza una tostación durante 30 minutos a 200°C. se realiza una filtración y un lavado con agua. El Zn se lixivia con H ₂ SO ₄ y se extrae mediante electrólisis.	↑ con la T ^a (200°→80%) +90% Pb	Laboratorio	Turan, M. D. et al. [192]	2004

Tabla 2.7 Continuación

PROCESO	METAL/ÓXIDO RECUPERADO	TIPO DE LIXIVIANTE	CONDICIONES DE LA LIXIVIACIÓN		CANTIDAD DE METAL RECUPERADO	TIPO DE PROCESO	REFERENCIA	AÑO
Diferentes técnicas de lixiviación alcalina	Zn	NaOH	Lixiviación convencional. NaOH: 2M a 6M Tª: 25°C-90°C Tiempo: 240 minutos	74% Zn	Laboratorio		Dutra, A. J. B et al. [33]	2005
Lixiviación	Zn Pb	NaOH	NaOH: 10M Relación S/L: 1/7 Tª: 95°C 600 rpm Tiempo: 2 horas	85% Zn 90% Pb	Laboratorio		Orhan, G [134]	2005
Lixiviación alcalina	Zn Fe (fase sólida)	H2SO4	H2SO4: 0.5 mol/l Tª: 70°C-90°C	75% Zn	Laboratorio		Havlík, T. et al [62]	2006
Lixiviación	Zn (ZnO)	(NH ₄) ₂ CO ₃ NaOH	(NH ₄) ₂ CO ₃ :100g/l t:30 min y 2 h NaOH:5M-8M Tª: 75-90°C	80.34% Zn	Laboratorio		Ruiz, O. et al. [158]	2006
Proceso EZINEX	Zn	NH ₄ Cl	pH: neutro Tª: >70°C	-	Comercial		Olper, M., Maccagni, M. [132]	2009
Lixiviación	ZnO	NaOH	NaOH: 5M Tª: 70°C S/L: 1:10 Tiempo: 2 horas	98%	Planta		Yu, B. et al [211]	2011

Tabla 2.7 Continuación

PROCESO	METAL/ÓXIDO RECUPERADO		TIPO DE LIXIVIANTE	CONDICIONES DE LA LIXIVIACIÓN	CANTIDAD DE METAL RECUPERADO	TIPO DE PROCESO	REFERENCIA	AÑO
Lixiviación	Zn Cd	H2SO4	3 estados de lixiviación. - H2SO4 (2N), tiempo: 20 minutos - H2SO4 (0.5N, diluido), tiempo: 20 minutos - H2SO4 (2N, diluido), Tª: 200°C, tiempo: 60 minutos	99% Zn 94% Cd	Laboratorio	Montenegro, V. et al [117]		2013
Lixiviación	Zn Pb	Disolventes iónicos: Cloruro de colina y urea		60% Zn 39% Pb selectivamente disueltos	Laboratorio	Bakkar, A. [8]		2014
Lixiviación	Zn	NaOH	NaOH: 7M Tiempo: 48h de agitación S/L: 1:10 Tª: ambiente	99.1%	Planta	Wu et al. [201]		2014
Lixiviación asistida por ultrasonido	Zn	H2SO4	H2SO4: 0.2M-2M Tª: 50°C-		Planta ¿	Brunelli, K., Dabalà, M. [16]		2015

			80°C				
Lixiviación	Zn	H ₂ SO ₄	Tiempo:56.42 minutos H ₂ SO ₄ : 2.35 mol/l Tª: 25°C	79.09%	Planta	Kul, M. el al. [83]	2015
Lixiviación selectiva	Zn	NaOH	NaOH: 8M Tiempo: 5, 10, 15, 20, 25, 30, 60 y 120 minutos para ambas muestras	EAFD1: 60% EAFD2:30%	Laboratorio	Stefanova, A. et al. [177]	2015

Debido al agotamiento de los yacimientos de minerales, para la producción de metales no ferrosos, específicamente el Zn, se necesitan métodos que recuperen metales valiosos de residuos, por ello ha aumentado el interés en desarrollar procesos para la recuperación de metales de residuos secundarios, como el polvo de EAF. Generalmente los procesos piro e hidrometalúrgicos son empleados para tratar los residuos (79).

Los últimos años nuevos procesos hidrometalúrgicos para la recuperación de Zn de EAFD están desarrollándose porque se pueden realizar a pequeña escala, en un mismo emplazamiento, lo que genera un ahorro económico, además presentan la ventaja medio ambiental frente a los pirometalúrgicos: cero emisiones (202). Los procesos hidrometalúrgicos son más ecológicos y económicos para tratar materiales con bajo contenido en Zn pequeña escala

Numerosas publicaciones han aparecido en la literatura, desarrollando diferentes métodos para la extracción de metales del EAFD usando diferentes lixiviantes como: NaOH, H₂SO₄, carbonato amónico.

Los trabajos más abundantes en la literatura son los estudios a escala de laboratorio o planta piloto y poco a escala comercial (117).

El metal de la disolución lixiviante es recuperado por diferentes métodos tal como precipitación, cristalización, extracción, intercambio iónico, electrólisis, etc. Algunos métodos han sido propuestos para aumentar la disolución de las ferritas: tostación previa (114), adición de CaO en el proceso pirometalúrgico (113).

Ventajas de los procesos hidrometalúrgicos frente a los pirometalúrgicos:

- Gran variedad de metales se pueden recuperar por medio de los procesos hidrometalúrgicos, lo que conlleva a un aumento de los subproductos que pueden venderse.
- Necesitan menos mano de obra
- Los procesos hidrometalúrgicos operan a temperaturas más bajas, por lo que el coste energético es menor.

Los procesos hidrometalúrgicos que se han investigado a lo largo de los últimos años:

- Lixiviación ácida (60, 192, 61, 117, 16, 83)
- Lixiviación NaOH (102, 208, 209, 202, 33, 113, 211)
- Proceso EZINEX (132)
- Proceso modificado Zincex (188, 43)
- Lixiviación con cloruro de hierro (85, 86)
- Proceso con carbonato amónico (157)
- Procesos con disolventes iónico (8)

Los procesos hidrometalúrgicos están basados, en su mayoría, en lixiviación alcalina o ácida, obteniéndose una alta recuperación de Zn. Como se ha mencionado anteriormente, el Zn no se encuentra como metal en el EAFD, sino en forma de ZnO y ZnFe_2O_4 en el EAFD. El resultado ideal de un proceso hidrometalúrgico sería la extracción selectiva del Zn quedando el Fe en el residuo sólido.

Caben destacar dos procesos de tratamiento para el EAFD que sí son comerciales: Zincex y EZINEX. Los cuales son aptos para polvos con bajo contenido en ferritas que no se disolverán en la disolución lixivante.

A principios de los noventa Engitec desarrolló el proceso EZINEX y luego el INDUTEC para tratar EAFD. La planta piloto operó produciendo 500t/año de Zn del EAFD y comercializando al año siguiente su planta industrial 2000t/año.

El proceso INDUTEC es un proceso pirometalúrgico para producir C.Z.O. (óxido de zinc bruto), el cual en el proceso EZINEZ será lixiviado con NH_4Cl y obteniéndose con este proceso zinc metálico (132).

El proceso EZINEX está basado en la lixiviación con cloruro amónico y electrowinning que consta de:

- Lixiviación del polvo
- Purificación de la disolución.
- Electrowinning del Zn
- Control de elementos menos nobles que el Zn (carbonatación)
- Evaporización / Cristalización

Con la lixiviación ácida aparecen mejores resultados cinéticos y no requieren altas concentraciones de lixivante. Una desventaja muy importante de la lixiviación ácida es el paso de hierro a la disolución.

En ambos procesos hidrometalúrgicos los metales son extraídos en una etapa de lixiviación líquida, y recuperados en forma metálica por electrólisis (120).

Como se puede apreciar a lo largo de la bibliografía, existe una clara predominancia de los métodos pirometalúrgicos para la recuperación de metales que de los métodos hidrometalúrgicos. Si observamos la tabla XX en los últimos años hay una clara tendencia a estudiar métodos hidrometalúrgicos, (202).

Youcai y Stanforth lixivian el residuo con NaOH 5M a 290°C durante 20 min y a 350°C y 1h en presencia de NaF y Na₂HSO₄ la recuperación del Zn es de un 95% y del Pb de un 74,5%.

Xia y Pickles (2000) han usado diferentes concentraciones de NaOH de lixivante, con rangos de temperaturas de entre 20-90°C y tiempos con acción de microondas, produciéndose una recuperación del 70% del zinc.

Los procesos hidrometalúrgicos integran:

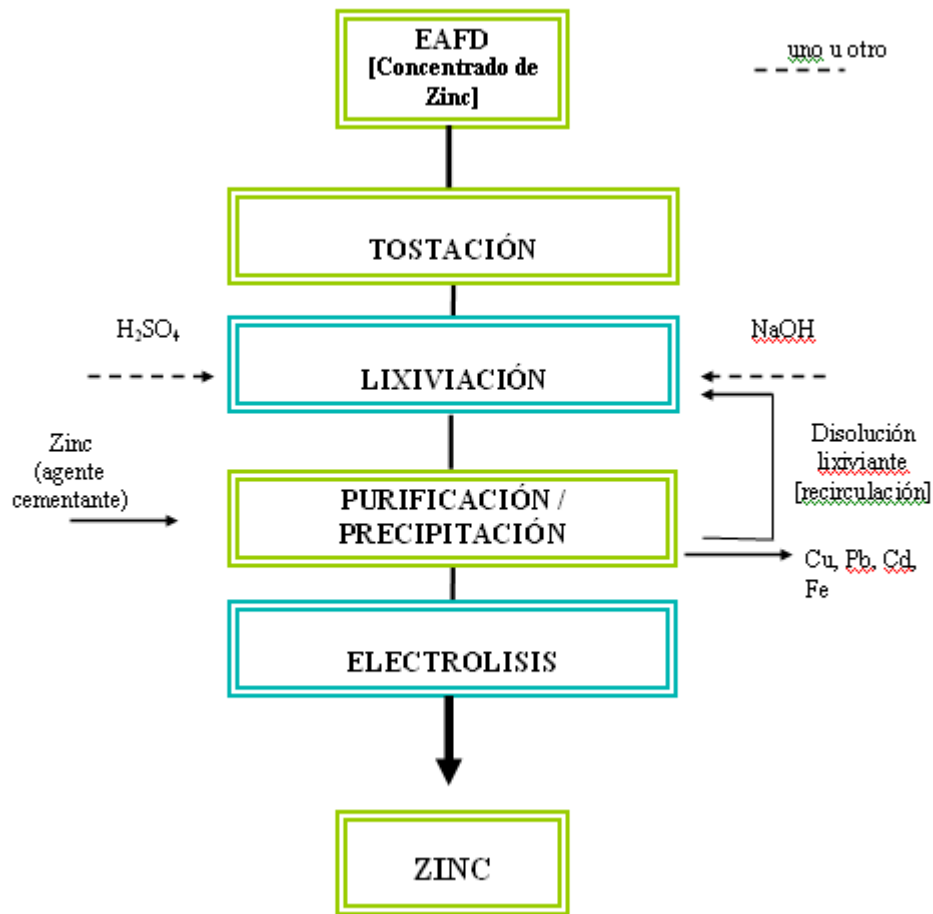


Figura 2.16. Diagrama de flujo de un proceso general hidrometalúrgico.

Lixiviación

Lixiviación ácida.

Las más comunes son la lixiviación con ácido sulfúrico y la lixiviación con ácido clorhídrico.

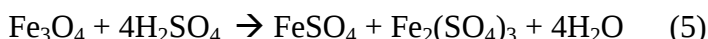
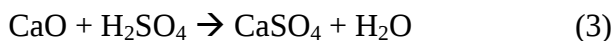
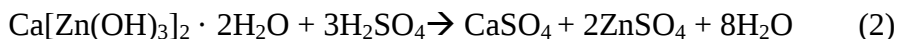
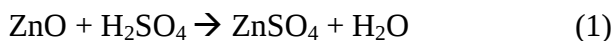
➤ Procesos de lixiviación con H_2SO_4

En los años 80 y 90 del siglo pasado, los EAFD han sido muy estudiados usando H_2SO_4 como lixivante. (79,, 60, 192, 61, 117, 16, 83)

Estudios reflejan que con este ácido se puede llegar a elevados porcentajes de recuperación de Zn (116). Suelen ser procesos rápidos y se realizan a bajas temperaturas. A veces, el proceso de lixiviación con ácido se ve complementado con la adición de NaCl que ayudara a una mayor extracción de Zn y extraer Pb (194). La

cantidad de hierro extraído se incrementa con el aumento de la concentración del ácido (61).

El EAFD contiene diferentes especies que reaccionaran con al ácido sulfúrico de acuerdo a las siguientes reacciones. (79)



El óxido de Ca y cualquier traza de carbonato reacciona con el ácido sulfúrico e incrementa el consumo de ácido. El CaSO_4 formado tiene una solubilidad limitada y permanece en el residuo. La reacción (4) tiene lugar a baja velocidad.

Havlik et al (2005), estudiaron a escala de laboratorio el comportamiento del hierro y del zinc con ácido sulfúrico a baja concentración (0.5M) y presión atmosférica, la dependencia de la temperatura y la relación sólido-líquido. Hay una alta recuperación a bajas temperaturas (20-80°C) y concentración de H_2SO_4 ; hay una alta recuperación de zinc y el hierro permanece en la solución.

En el trabajo posterior (**Havlik, 2006**), las condiciones óptimas del zinc y mínima extracción Fe 70-90°C y 0.5M de H_2SO_4 , con una relación de ácido/EAFD de 12,5:25. el descenso de la relación L/S causa también en la relación de zinc lixiviado.

El proceso Zincex Modificado se usa para obtener zinc de alta pureza.

Consta de tres etapas:

- Lixiviación ácida (H_2SO_4) y extracción del zinc que se ha disuelto mediante disolvente orgánico.
- Lavado y recirculación del zinc para su posterior reextracción.
- Reextracción de zinc y obtención del producto final por electrólisis.

Se necesitan además etapas intermedias de purificación para eliminar las impurezas de Fe, Al y Si de la disolución mediante precipitación (187).

➤ Procesos de lixiviación con HCl

No se han encontrado procesos basados en el ácido clorhídrico; los estudios realizados indican que se trata de una lixiviación no selectiva con alto costo de materiales de construcción por lo que no tiene ninguna aplicación comercial. (Jha, 68)

Lixiviación básica

Los más estudiados como agentes lixiviantes son: NH_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, y NaOH . Con esta clase de lixiviación también se producen altos porcentajes de recuperación de zinc.

➤ Proceso de lixiviación con NaOH

En el proceso de lixiviación con NaOH figura 3, el Zn y el Pb son disueltos selectivamente, el Fe queda en el residuo. Para la recuperación de Zn lixiviando con NaOH : Mordogan, H., et al., 1999; Youcai, Z., Stanforth, R., 2000; Xia, D K., & Pickles, C. A., 2000; Dutra, A. J. B et al. 2005; Orhan, G., 2005; Yu, B. et al, 2011; Wu et al. 2014; Stefanova, A. et al. 2015.

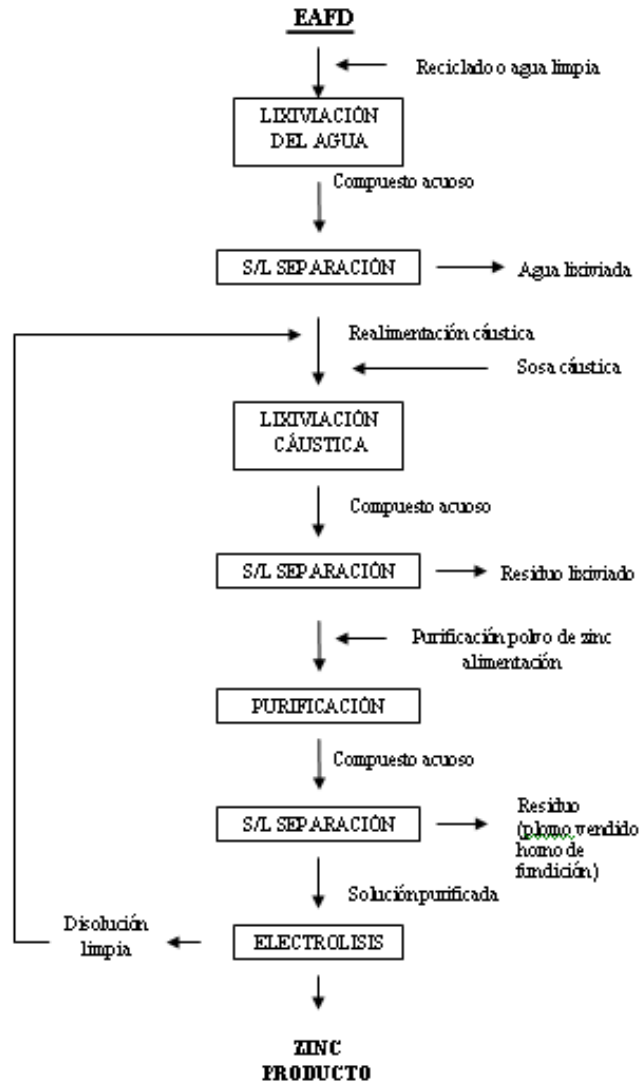


Figura 2.17. Diagrama de flujo para la lixiviación cáustica (Eacott, 1984)

Dutra et al (2006) estudiaron la lixiviación de EAFD con NaOH con concentraciones 2-6M y de 5-8M respectivamente concluyendo que el proceso es atractivo por el bajo contenido de hierro disuelto, así que recuperar el Zn como metal con una electrólisis tras la purificación es un proceso viable.

Orhan (2005) realizó lixiviación de EAFD con las siguientes condiciones: NaOH:10M, s/l= 1:7, a 95°C y dos horas de lixiviación con lo que consigue una recuperación de un 85% de Zn y de un 90% de Pb.

Youcai y Standforth, (2000) concluyeron que la extracción química del Zn de las ferritas es difícil por la estructura estable de la ferrita. La estructura de la ferrita puede romperse en la fusión de ésta con el NaOH (a 350°), con alta temperatura se nota un

incremento en la extracción del Zn de un 70%. La recuperación de éste se ve incrementada por un lavado previo a la fusión con agua o NaOH.

Xia y Pickles (2000) estudiaron sobre el uso de microondas en la lixiviación con NaOH, en los que es comprobable que la disolución a óxido de zinc se produce de manera más rápida y en la que aumenta un 5-10% de la extracción de zinc lo que supone que algo de zinc de la ferrita se ha disuelto. (200)

El proceso de lixiviación cáustica tiene la ventaja de que no lixivía el hierro. Las rutas investigadas para la lixiviación alcalina presentan varias ventajas respecto a los procesos de lixiviación ácida; produce menos residuos peligrosos ya que los metales más pesados (Cd y Pb) son lixiviados y la fase sólida es rica en óxido de hierro y cuarzo, presentando ferritas de Zn muy difíciles de lixiviar.

➤ Procesos de lixiviación amónicos

Disoluciones de carbonato amónico y cloruro amónico han sido usadas para la disolución selectiva de zinc de EAFD

El proceso EZINEX ha sido desarrollado a escala comercial

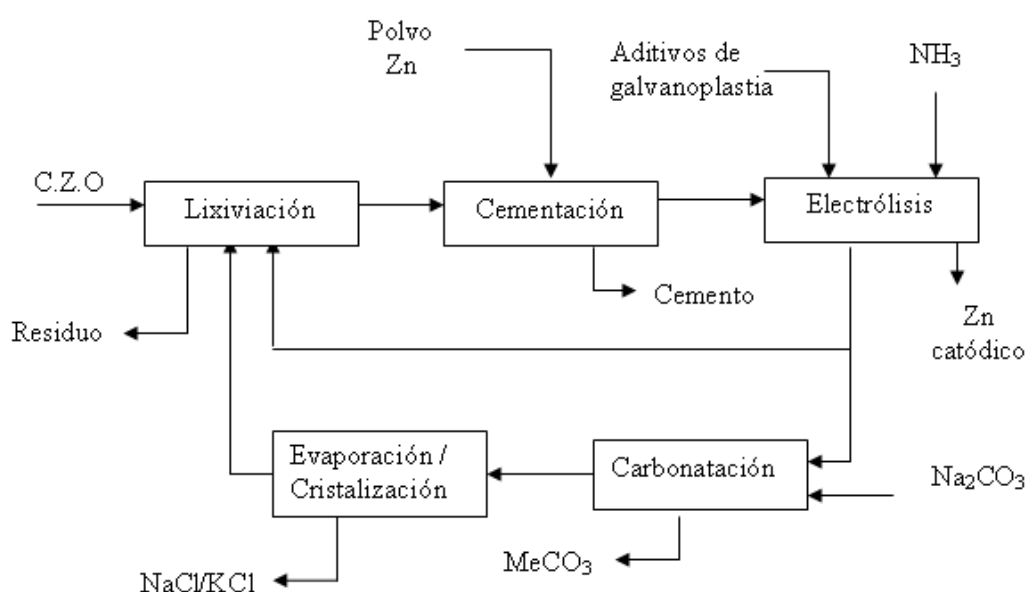
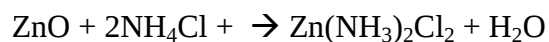


Figura 2.18. Diagrama de flujo del proceso EZINEX

En una lixiviación alcalina se puede extraer el Zn y también pasan a la disolución Pb, Cd si están presentes, quedando el hierro en el sólido. Este método requiere altas concentraciones de lixivante, lo que provoca problemas técnicos en las instalaciones. Además el Zn que se encuentra en la ferrita lixivia muy poco, por lo que es necesario como paso intermedio un proceso pirometalúrgico. Una de las desventajas del proceso alcalino es el alto costo que esto conlleva.

La lixiviación con cloruro amónico:



Y las otras impurezas (Cd, Cu), son eliminadas de la disolución de Zn vía cementación. La purificación de la disolución de Zn se hace mediante evaporación hasta precipitación del zinc en carbonatos que se calcinarán para dar óxido de zinc de alto grado (Ruíz, 2006)

El proceso para la purificación del lixiviado: cementación

La cementación es proceso utilizado para la purificación del lixiviado es la cementación que consiste en el uso de un agente cementante (normalmente polvo de zinc) que se oxida y en cuya superficie se depositarán la impurezas metálicas ya reducidas.

Se aplica la cementación del zinc antes de la electrólisis para eliminar los metales Cu, Pb, y Cd de la disolución.

La calidad de la disolución que se obtiene después de la cementación hace que esta sea aceptable para el proceso de electrólisis.

Orhan G. (2005) realiza un estudio de cementación en medio dando lugar a concentraciones de Fe, Cu y Cr menores de 0.01g/L, de Cd menores de 0.001g/L y de Pb se mantuvo más o menos a 0.10-0.12g/L. También se sugiere que si se realiza otra cementación se reduciría el Pb a 50ppm, lo cual sería excelente para el proceso de electrólisis. (133)

Otra investigación usando el zinc como cementante la llevan a cabo **Ruiz et al. (2007)**; esta vez con lixivante de carbonato amónico.

El zinc puede cementar todos los metales de la disolución sin contaminarla con elementos extraños. Los resultados obtenidos de la investigación de Ruiz et al son: el Pb presente tras la cementación es de 0.01g/l; el Cd 0.0008g/L y el Cu 0.002g/L. (156)

En el caso de que se usase otro agente cementante sería necesario su eliminación para realizar la electrolisis.

Electrolisis

Después la purificación, el lixiviado pasa a una serie de celdas electrolíticas donde se deposita el Zn aplicando corriente eléctrica a través de electrodos: ánodo de plomo y cátodo de aluminio o de cobre (118). El zinc se deposita en el cátodo y se forma oxígeno en el ánodo. Durante este proceso se desprende calor que es absorbido por un circuito de refrigeración.

El proceso de electrólisis en una disolución acuosa se puede resumir:



La electrólisis del zinc es muy sensible a la presencia de impurezas en el electrolito. Las sustancias más electronegativas que el zinc no intervienen en el proceso (Ca, Na); las sustancias más electropositivas que el zinc pueden tener un efecto negativo sobre el rendimiento de la celda, (Cu, Ar), porque provocan una reducción del voltaje. Los cloruros y fluoruros, reducen significativamente la vida útil de los electrodos.

La recuperación de zinc por electrólisis es uno de los procesos industriales más antiguos, su importancia radica en la demanda mundial de zinc; 13.4 millones de toneladas se produjeron en 2015 (usgs.gov).

Esta etapa del proceso hidrometalúrgico es usado en el 80% de las operaciones. Este proceso es posible por el alto sobrepotencial de la formación de hidrógeno en la capa de zinc que cubre el cátodo de aluminio. Para conseguir este sobrepotencial, la temperatura del electrolito no debe ser muy alta. (187)

En las lixiviaciones alcalinas, tras la electrólisis, la disolución alcalina sobrante puede ser reciclada, ya que el álcali apenas se pierde en la reacción con indeseables

constituyentes. **Youcai y Stanforth (2000)** demuestran que hay muy poca cantidad de aluminio o sílice lixiviados.

Como en las lixiviaciones alcalinas se requiere muchas cantidad de NaOH es importante económicamente el reciclado (207).

En las lixiviaciones ácidas suele presentarse el problema de impurezas en el lixiviado, lo que disminuye al final la eficiencia y la pureza del zinc obtenido (187).

Cabe destacar del estudio de **Yuocai y Stanforth** la conclusión de que, económicamente hablando, es más rentable asumir los costes de la producción de la disolución alcalina que los de la disolución ácida (207).

Como se observa en la Tabla 2.7, hay numerosos procesos que recuperan un alto porcentaje de zinc. Pero también hay un número considerable de ellos que no van hasta esa parte del proceso, como en el artículo de **Bakkar, 2014**; usando como líquido iónico cloruro de colina y urea (relación 1:2) establece que se disuelve un 60% de Zn y un 39% de Pb.

En la Tabla 2.7 también se puede observar que no sólo se recupera zinc, sino que se recuperan otros metales con valor (como el anterior) como en el artículo de Montenegro et al., 2013, en el que a través de dos lixiviaciones (H_2SO_4 : 0.5N y 2N) se extrae un 99% de zinc y un 94% de Cd, permaneciendo en este caso el Fe y el Pb en el residuo del lixiviado.

En otros estudios como los realizados por **Ruiz, O. et al. (2006)**, y **(Yu, B. et al 2011)** no se obtiene en la etapa final Zn metal sino ZnO. En el primero, tras una lixiviación con carbonato amónico se precipita las especies carbonatadas del zinc y tras una calcinación, se obtiene óxido de zinc de alto grado. En el último tras una lixiviación alcalina (NaOH), purificación y un proceso hidrotermal realizado en autoclave se obtiene ZnO.

Leclerc et al, en 2001 realizó un estudio a escala de laboratorio en el que usaba mononitrolotriacetato y cloruro férrico hexahidratado. Este nuevo proceso consiste en una lixiviación usando disoluciones de hidrogenonitrilotriacetato que permite la disolución selectiva de ZnO y PbOHCl , recuperación del zinc y del plomo mediante

precipitación con sulfuro y un tratamiento del residuo con $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ para destruir la ferrita. Se podría conseguir hasta un 99.5% de Zn.

En estudio posterior, **Leclerc (2003)** sigue la investigación de extraer Zn de la ferrita sin destruir la matriz de óxido de hierro para su uso en la industria del acero. Se produce la destrucción de la ferrita que contiene un 24% en peso de Zn con $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ durante 8h a 150°C y un rango molar $n_{\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{ZnFe}_2\text{O}_4}$ de 10.

2.3.2.3 OTROS TRATAMIENTOS

Se están desarrollando tratamientos de recuperación de metales de polvo de acería se haciéndolos reaccionar con materiales. Bajo ciertas circunstancias el halógeno (tal como cloro) contenido en muchos materiales poliméricos es liberado del plástico en la forma de HCl como en la descomposición térmica del PVC, el cual puede reaccionar con los óxidos metálicos del polvo y generar cloruros con temperaturas de volatilización más bajas y/o cloruros solubles en agua

Lee y Jun Song (2007) estudian el tratamiento del polvo con policloruro de vinilo (PVC). El polvo de PVC fue mezclado con polvo de horno de arco eléctrico, se forman pellets, estos se calentaron a temperaturas que iban desde los 300 hasta los 1000°C en 1 hora.

La volatilización del zinc, plomo y cadmio se incrementa con la temperatura y particularmente desde los 600°C se incrementa rápidamente la volatilización. La volatilización del cadmio termina a los 800°C y la del zinc y el plomo a los 1000°C. Los cloruros pueden ser recuperados por volatilización o bien por lixiviación después del tratamiento de calentamiento.

El proceso estudiado por **Lee y Jun Song** puede generar dioxinas, pero es algo que ellos no lo tienen en cuenta en su investigación. Al final de este proceso se recupera: 96.2% de zinc, 97.4% de plomo y 98.8% de cadmio. El residuo final contiene un 46% de hierro y un 20.9% de carbón.

Otro estudio sobre el tratamiento del polvo de horno de arco eléctrico con materiales de plástico para recuperar metales valiosos en el polvo y minimizar el daño medioambiental del polvo y los plásticos, es llevado a cabo por *Al-harahsheh et al (2014)* usando microondas como fuente de calor para liberar el HCl del PVC. La radiación de las microondas es muy conocida por su eficiencia para calentar materiales que presentan pérdidas dieléctricas mayores de 0.1. El rápido, selectivo y volumétrico calentamiento son considerados algunas de las principales ventajas del calentamiento con microondas. En este trabajo la medida de las propiedades dieléctricas del polvo y del PVC a diferentes temperaturas serán consideradas. *Al-harahsheh et al*, tras la pirólisis con microondas del polvo y del PVC realizan una lixiviación con microondas también, así realizan un proceso de pirolisis-lixiviación con microondas. Se trata del primer estudio de este tipo.

Las conclusiones que sacan del estudio son las siguientes: la mezcla de PVC y polvo de horno de arco eléctrico puede ser bien calentada por microondas una vez se sobrepasa la temperatura de fusión de los polímeros; el calentamiento con microondas es muy eficiente en términos de pirolisis (2-3 minutos); la pirolisis con microondas del polvo y del PVC seguida de lixiviación con agua es muy eficiente para la extracción de Zn; la pirolisis del PVC con polvo es buena porque se produce la decoloración del PVC, si bien es cierto que en este estudio tampoco, al igual que el de *Al-harahsheh et al*, se estudia la posibilidad de la emisión de dioxinas.

Un proceso similar a la cloración selectiva del polvo usando PVC, es la utilización de bromuro de hidrógeno (HBr) generado durante la descomposición térmica de tetrabromobisfenol A como reactivo para la bromación selectiva y evaporación del óxido de zinc. *Grabda et al (2009)* investigan la dependencia de la reacción de bromación con el tiempo y la temperatura, usando un horno a escala de laboratorio. Las formas: sólida, condensada y gaseosa fueron analizadas con difracción de rayos-x, cromatografía de gases acoplado con espectrometría de masas, cromatografía iónica. La velocidad de bromación del ZnO aumenta con el tiempo hasta que la fuente de bromo se agota. El proceso es más corto a temperaturas más altas y es instantáneo a 310°C y por encima de ésta. La bromación máxima está en el rango 64-70% y es independiente de las condiciones aplicadas.

Pickles (2008) hace un análisis termodinámico del proceso de cloración del polvo del zinc y plomo en un horno de aceria usando el software SOLGASMIX y el módulo de equilibrio Outokumpu HSC Chemistry[®] investigando los siguientes factores: temperatura, cantidad de cloro, contenido de cal, contenido de silicio, presencia de gas inerte y potencial de oxígeno. Se obtiene una alta recuperación de Zn y Pb como cloruros gaseosos, pero también algo de óxido de hierro puede ser clorado. Además el óxido de calcio en el polvo consume cloro, por lo que se añade sílice para minimizar este problema, formándose silicato de calcio. Las selectividades alcanzadas con la cloración fueron más bajas que por la reducción.

La recuperación de plomo que se alcanza es de 98% a 1377°C, obteniendo su máximo valor en 1527°C de un 99.5% y después decrece su recuperación ligeramente. El zinc recuperado alcanza su máximo valor, 90%, a 1527°C antes de decrecer. Alrededor de los 1277°C, la formación de cloruro de hierro gaseoso llega a ser significativa lo que contribuye a que se recupere valores menores de cloruros de Zn y Pb.

2.3.3 REUTILIZACIÓN

2.3.3.1 Materiales de construcción

Materiales de construcción

Novedosos métodos de valorización de EAFD incluye su estabilización en materiales que puedan ser usado en construcción. Este es el método muy prometedor debido a los bajos costes y reducción de residuos (126)

Barreneche et al (2012) evalúan diferentes materiales compuestos con mejoradas inercias térmicas formuladas con EAFD para ser usados en edificio.

El EAFD se usa como relleno en la matriz polimérica. La parafina se añade como lubricante entre el relleno inorgánico y la matriz polimérica y como material de cambio de fase (PCM) debido a su alta capacidad de almacenar energía térmica (TES)

Para ello usan la siguiente composición:

COMPONENTE	PORCENTAJE (EN PESO%)
Matriz de polímero	17.7
PCM	10-12
EAFD	70-72
Estearato Zn	0.3

Tabla 2.8. Composición de materiales del estudio [10]

Numerosas formulaciones de compuestos fueron preparadas para evaluar su manejabilidad. Basado en estudios previos (10), la composición del material analizado se muestra en la tabla 2.8

Es viable añadir EAFD a la matriz de polímero usando parafina como PCM y como lubricante. El cambio de fase del PCM ocurre a 20-21°C, siendo adecuado para ser usado en el entorno de las temperaturas de confort térmico, puede usarse como aislante acústico.

Maslehuddin et al (2010) estudian el efecto del EAFD sobre las propiedades mecánicas y de durabilidad de hormigones de cemento Pórtland ordinario (OPC) y cemento mezclado (humo de sílice y cenizas volantes).

Cemento	Tiempo de fraguado inicial	Tiempo de fraguado final
OPC	3h 50min	5h 22min
OPC + EAFD	17h 50min	25h 57min
OPC + SF	2h 59min	4h 8min
OPC + SF + EAFD	16h 48min	22h 57min
OPC + FA	4h 420min	5h 5min
OPC + FA + EAFD	17h 28min	24h 20min

Tabla 2.9 Tiempo inicial y final de fraguado del OPC y hormigón mezclado con y sin EAFD [104]

Cemento	% de absorción de agua	Disminución de % de absorción agua por la incorporación de EAFD
OPC	5.74	-
OPC + EAFD	5.01	12.7
OPC + SF	5.32	-
OPC + SF + EAFD	4.72	11.3
OPC + FA	5.53	-
OPC + FA + EAFD	4.76	13.9

Tabla 2.10. Absorción de agua en el OPC y mezcla de hormigón con y sin EAFD [104]

La incorporación de EAFD mejora las propiedades mecánicas y la durabilidad tanto de hormigones de OPC como del cemento mezclado. La manejabilidad de las pastas y la retención de agua, aumentó con la incorporación de polvos así como el tiempo de fraguado inicial y final.

El uso de EAFD en los hormigones con cemento, cenizas volantes y humo de sílice se traduce en un ahorro de costes y beneficios técnicos.

De Vargas et al (2006) estudian el comportamiento del uso del EAFD en pastas de cemento Pórtland modificado con puzolana (MP).

Para ello añaden a la pasta de cemento-MP polvo de horno de arco eléctrico variando los contenidos: 5%, 15% y 25% por masa de MP-cemento.

El tiempo de fraguado fue determinado siguiendo la Norma Brasileña NBR

La determinación del test para la determinación de calor de hidratación verificó que la adición de más EAFD resulta en un tiempo mayor para el comienzo de la hidratación del cemento y que la fuerza compresiva en las pastas de cementos-MP con grandes cantidades de EAFD es baja en las edades tempranas pero según avanzan las edades, crece la resistencia significativamente. Se verificó que la pasta de cemento MP con 5% de EAFD presenta la misma resistencia que la pasta de cemento-MP a los 28 días. Las pastas de cemento-MP con 15% y 25% de EAFD a la misma edad presenta un 80% de las pastas de referencia cemento-MP y las pastas de cemento conteniendo el 5% de EAFD.

Alsheyab y Khedaywi (2012) realizan un proceso de estabilización/solidificación del EAFD usando el asfalto como aglutinante de los contaminantes.

Se usaron los siguientes porcentajes de EAFD : 0%, 5%, 10% y 20% (por volumen de aglutinante, que se añadieron al asfalto y se estudió la viabilidad de usar el EAFD como aditivo del asfalto, el efecto del EAFD en las propiedades del asfalto y comprobar su aplicación en carreteras. Según los resultados de índice de penetración (mide la consistencia del asfalto) de los ensayos llevados a cabo, el EAFD es aceptable su adición al cemento. Desde el punto de vista medioambiental, la mezcla del EAFD y del asfalto podría ser una excelente opción para tratamiento de los residuos peligrosos del EAFD usándolo en la construcción de carreteras. Se produce un aumento del punto de inflamación y de combustión en la mezcla respecto al asfalto solo. Económicamente se produce la ventaja de que se ahorra la cantidad de cemento que se usa de polvo, y el tratamiento del polvo también es ahorrado.

2.3.3.2 Material vitrocerámico

La vitrificación de los residuos peligrosos se ha establecido como proceso de estabilización porque permite la inmovilización de los metales peligrosos en el vidrio ya que estos residuos peligrosos que en su mayoría son metales quedan atómicamente agrupados en estructuras muy compactas. (151)

Cuando la recuperación de metales no es rentable se lleva a cabo el proceso de estabilización/solidificación en una matriz cementítica o bien la vitrificación del polvo la cual está adquiriendo importancia como forma de inmovilización de metales pesados contenidos en el polvo por la reducción del volumen del residuo y la destrucción de los componentes orgánicos.(141).

Pelino et al (2002) estudian la vitrificación de polvos de horno de arco eléctrico, de la producción de aceros al carbono y aceros inoxidable. Los vidrios los obtienen de la mezcla de EAFD con residuos de vidrio y arena. El polvo y el producto vítreo son caracterizados por: DTA, TG, rayos-X y el ensayo de TCLP.

Los resultados muestran que la estabilidad del producto vítreo está influenciada por la estructura del vidrio que depende, principalmente de la relación Si/O. Cuando la proporción de éstos es menor de 0.33 el vidrio no es estable y se encuentran altas concentraciones de metales pesados en la disolución del TCLP. La evaporación de zinc de los baños de polvos de aceros al carbono permite obtener un vidrio más estable y se recupera una porción valiosa de zinc

Tsilika y Komninou (2006) investigan desde el punto de vista estructural la inmovilización del polvo de horno de arco eléctrico en vidrios cerámicos y analizar el uso del material vitrocerámico obtenido en aplicaciones útiles.

El EAFD se mezcla con SiO_2 , Na_2CO_3 y CaCO_3 en varias proporciones, dicha mezcla se lleva a cabo en un crisol de platino calentadas a 1400°C en el horno de arco eléctrico a presión atmosférica durante 2h. El material fundido se vierte en una placa de acero inoxidable y se enfría a temperatura ambiente. Posteriormente las muestras se calientan a 680°C durante 15min donde se inicia la nucleación y después se vuelven a calentar hasta los 900°C durante 30min para el crecimiento de cristales y

su cristalización. La wollastonita CaSiO_3 – Ca_3 ha sido el compuesto mayoritario en las muestras obtenidas.

El entorno químico local parece determinar los diferentes tipos de cristales formados. A medida que la concentración de Ca aumenta en la composición inicial la relación Ca/Si se aproxima a 1 por lo que más cristales de wollastonita se forman. Los elementos del polvo de acería parecen facilitar la formación de wollastonita y muestra una tendencia a difundirse en la matriz inerte cerca de los cristales, donde son estabilizadas.

Stathopoulos et al (2013) investigan las propiedades del polvo de acería en estructuras cerámicas de arcilla. Usan una planta piloto para la producción de bloques de cerámica de arcillas conteniendo de 2.5 % a 5 % de polvo de acería. Se demuestra que se necesitan menores temperaturas para la producción. El comportamiento de la mezcla en las medidas de TG es muy parecido al de la arcilla pura y las propiedades mecánicas muestras muy buenos resultados (siendo el mejor cuando contiene un 5% de EAFD) las pruebas de toxicidad los componentes alcanzan estado inerte.

2.3.4 REINTRODUCCIÓN AL HORNO

Drissen et al (2002) estudian el reciclado de polvos al horno de arco eléctrico. En Krupp Edelstahlprofile GmbH (KEP) se usa el reciclado del polvo durante la producción de acero al carbón. Por la inyección del polvo, los contenidos de Zn y Pb aumentan en el nuevo polvo generado (de 15-30% sin inyección a 30-45% con inyección) con una recuperación más económica de estos metales. Otro efecto económico y ecológico es la reducción de la cantidad de polvo.

El reciclado de polvos de acero inoxidable combinado con la inyección de FeSi mejora la reducción de Cr_2O_3 de la escoria en el horno, con una distribución d Cr entre escoria y metal $[\text{Cr}_2\text{O}_3]/[\text{Cr}]$ del 18%.

Yang y Gustafsson (2003) estudian en planta piloto la influencia dekl reciclado del polvo en la calidad del acero. El reciclado no tiene efectos negativos en los productos y procesos del horno de arco eléctrico. El contenido de zinc aumentó un 11% y el peso del polvo de acería disminuyó un 40%.

3. CONCLUSIONES

Atendiendo a los objetivos expuestos en el planteamiento, se ha llevado a cabo un estudio bibliográfico basado en un total de los 200 artículos seleccionados de los últimos 15 años sobre las vías de gestión del polvo de acería.

Las vías de gestión más utilizadas en el tratamiento del polvo de acería a través de la investigación son la recuperación de metales tanto mediante procesos pirometalúrgicos como hidrometalúrgicos. De ambos procesos se han encontrado aproximadamente igual número de referencias, habiendo un notable aumento en los procesos hidrometalúrgicos respecto a años anteriores a esta revisión.

Únicamente dos procesos comerciales utilizan estos procesos hidrometalúrgicos combinados con procesos pirometalúrgicos.

El proceso pirometalúrgico más utilizado es la tecnología Waelz.

Las publicaciones encontradas de pirometalúrgicos investigan la optimización del horno Waelz o bien nuevas rutas para sustituir al horno Waelz por otros hornos.

Dentro del tratamiento de estabilización/solidificación se observa una tendencia hacia la reutilización de los sólidos estabilizados con diferentes aplicaciones: como materiales de construcción, vitrocerámicas,...

El menor número de referencias encontradas ha sido en la reintroducción en el horno.

4. BIBLIOGRAFÍA

1. Abdel-Latif, M. A. (2002). Fundamentals of zinc recovery from metallurgical wastes in the Enviropilas process. *Minerals Engineering*, 15(11 SUPPL. 1), 945-952.
2. Al-Harabsheh, M., Kingman, S., Al-Makhadmeh, L., & Hamilton, I. E. (2014). Microwave treatment of electric arc furnace dust with PVC: Dielectric characterization and pyrolysis-leaching. *Journal of Hazardous Materials*, 274, 87-97.
3. Al-Harabsheh, M., Al-Otoom, A., Al-Makhadmeh, L., Hamilton, I. E., Kingman, S., Al-Asheh, S., Hararah, M. (2015). Pyrolysis of poly (vinyl chloride) and electric arc furnace dust mixtures. *Journal of Hazardous Materials*, 299, pp. 425-436.
4. Alsheyab, M. A. T., & Khedaywi, T. S. (2013). Effect of electric arc furnace dust (EAFD) on properties of asphalt cement mixture. *Resources, Conservation and Recycling*, 70, 38-43.
5. Andrews, D., Raychaudhuri, A., & Frias, C. (2000). Environmentally sound technologies for recycling secondary lead. *Journal of Power Sources*, 88(1), 124-129.
6. Antrekowitsch, J., & Antrekowitsch, H. (2001). Hydrometallurgically recovering zinc from electric arc furnace dusts. *Jom*, 53(12), 26-28
7. Bafghi, M. S., Karimi, M., Adeli, M. (2013). A kinetic study of carbothermic reduction of zinc oxide from electric arc furnace dust. *Iranian Journal of Materials Science and Engineering*, 60, pp 18-30.
8. Bakkar, A. (2014). Recycling of electric arc furnace dust through dissolution in deep eutectic ionic liquids and electrowinning. *Journal Hazardous Materials*, 280, pp 191-199.
9. Balomenos, E., Gianopoulou, I., Pantias, D., & Paspaliaris, I. (2013). EAF treatment for the efficient and complete exploitation of the bauxite residue (red mud) produced in the bayer process. *European Metallurgical Conference, EMC 2013*, pp. 285-292.

10. Barreneche, C., Fernández, A. I., Niubó, M., Chimenos, J. M., Espiell, F., Segarra, M., et al. (2013). Development and characterization of new shape-stabilized phase change material (PCM) - polymer including electrical arc furnace dust (EAFD), for acoustic and thermal comfort in buildings. *Energy and Buildings*, 61, 210-214.
11. Barreneche, C., Navarro, M. E., Niubó, M., Cabeza, L. F., Fernández, A. I. (2014). Use of PCM-polymer composite dense sheet including EAFD in constructive systems. *Energy and Building*, 68 (PART A), pp. 1-6.
12. Barreneche, C., Navarro, L., De García, A., Fernández, A., Cabeza, L. F. (2015). In situ thermal and acoustic performance and environmental impact of the introduction of a shape-stabilized PCM layer for building applications. *Renewable Energy*, 85, pp. 281-286.
13. Best, T. E., Pickles, C. A. (2001). In-Flight Plasma Reduction of Electric Arc Furnace Dust in Carbon. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 40, pp. 61-68.
14. Best, T. E., Pickles, C. A. (2001). Selective reduction of electric arc furnace dust in carbon monoxide, *Iron and Steelmaker (I and SM)*. 28, pp. 55-70.
15. Bruckard, W. J., Davey, K. J., Rodopoulos, T., Woodcock, J. T., & Italiano, J. (2005). Water leaching and magnetic separation for decreasing the chloride level and upgrading the zinc content of EAF steelmaking baghouse dusts. *International Journal of Mineral Processing*, 75(1-2), 1-20.
16. Brunelli, K., Dabalà, M. (2015). Ultrasound effects on zinc recovery from EAF dust by sulphuric acid leaching. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 22(4), pp. 353-362.
17. Bulut, U., Ozverdi, A., & Erdem, M. (2009). Leaching behavior of pollutants in ferrochrome arc furnace dust and its stabilization/solidification using ferrous sulphate and portland cement. *Journal of Hazardous Materials*, 162(2-3), 893-898.
18. Busè, R., Mombelli, D., Mapelli, C. (2014). Metals recovery from furnace dust: Waelz process [Recupero dei metalli dalle polveri di aspirazione dei forni: Processo Waelz]. *Metallurgia Italiana*, 106(5), pp. 19-27.

19. Castellote, M., Ordóñez, M., Andrade, C., Zuloaga, P., & Navarro, M. (2011). Electrochemical treatment to condition contaminated EAFD as addition to immobilisation mortar in low level waste concrete containers. *Corrosion Engineering Science and Technology*, 46(2), 190-194.
20. Chairaksa-Fujimoto, R., Inoue, Y., Umeda, N., Itoh, S., Nagasaka, T. (2015). New pyrometallurgical process of EAF dust treatment with CaO addition. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 22(8), pp. 788-797.
21. Cubukcuoglu, B., & Ouki, S. K. (2012). Solidification/stabilisation of electric arc furnace waste using low grade MgO. *Chemosphere*, 86(8), 789-796.
22. Danilov, E. V. (2003). Economical method of utilization of metallurgical and mill scale in EAF. *Metallurg*, (5), 49-50.
23. De Paulo Ferreira Marques Sobrinho, V., Grillo, F. F., Espinosa, D. C. R., De Oliveira, J. R., & Tenório, J. A. S. (2010). Recycling of electric arc furnace dust. *65th ABM International Congress, 18th IFHTSE Congress and 1st TMS/ABM International Materials Congress 2010*, 5. pp. 3709-3718.
24. De Paulo Ferreira Marques Sobrinho, V., De Oliveira, J. R., Vieira, E. A., Grillo, F. F., Telles, V. B., Tenório, J. A. S., et al. (2013). Assessment of the addition in hot metal of electric arc furnace dust at a temperature of 1500 °C. *European Metallurgical Conference, EMC 2013*, pp. 427-436.
25. De Araújo, J. A., Schalch, V. (2014). Recycling of electric arc furnace dust (EAFD) for use in steel making process. *Journal of Materials Research and Technology*, 3(3), pp. 274-279.
26. De Siqueira, R. N. C., De Albuquerque Brocchi, E., De Oliveira, P. F., & Motta, M. S. (2014). Hydrogen reduction of zinc and iron oxides containing mixtures. *Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science*, 45(1), 66-75.
27. De Souza, C. A. C., Machado, A. T., De Andrade Lima, L. R. P., & Cardoso, R. J. C. (2010). Stabilization of electric-arc furnace dust in concrete. *Materials Research*, 13(4), 513-519.

28. De Vargas, A. S., Masuero, Â. B., & Vilela, A. C. F. (2006). Investigations on the use of electric-arc furnace dust (EAFD) in pozzolan-modified portland cement I (MP) pastes. *Cement and Concrete Research*, 36(10), 1833-1841.
29. Derda, W., & Mierzwa, K. (2009). The thermal treatment of electric arc furnace dust under low gas phase pressure. *Metallurgija*, 48(2), 91-94.
30. Doronin, I. E., & Svyazhin, A. G. (2011). Commercial methods of recycling dust from steelmaking. *Metallurgist*, 54(9-10), 673-681.
31. Drissen P., Kuehn, M., Jung, H.P., Tavernier, H., Grisvard, C. (2002) Recycling of EAF dust into the EAF especially from high alloy steelmaking. *La Revue de Métallurgie.CIT* avril 2002
32. Du, G. -, Zhang, M., & Guo, M. (2010). Experiments study on metallic zinc reclaiming from electric arc furnace dust. *Journal of Iron and Steel Research*, 22(10), 25-29.
33. Dutra, A. J. B., Paiva, P. R. P., & Tavares, L. M. (2006). Alkaline leaching of zinc from electric arc furnace steel dust. *Minerals Engineering*, 19(5), 478-485.
34. EIPPCB European Integrated Pollution Prevention and Control Bureau. (2010). Best Available Techniques Reference Document on the Production on Iron and Steel (BREF) [en línea]. European Comision.
<http://www.ineris.fr/ippc/sites/default/files/files/IS_Adopted_03_2012_sans_pcMetaRecadr.pdf> [Consulta: 18 de Setiembre de 2014].
35. Faleschini, F., De Marzi, P., & Pellegrino, C. (2014). Recycled concrete containing EAF slag: Environmental assessment through LCA. *European Journal of Environmental and Civil Engineering*, 18(9), 1009-1024.
36. Fernández, A. I., Chimenos, J. M., Raventós, N., Miralles, L., & Espiell, F. (2003). Stabilization of electrical arc furnace dust with low-grade MgO prior to landfill. *Journal of Environmental Engineering*, 129(3), 275-279.

37. Fernández-Olmo I., Lasa C., Irabien A. (2007). Modeling of zinc solubility in stabilized/solidified electric arc furnace dust *Journal of Hazardous Materials*, 144(3), 720-724
38. Fernández Pereira, C., Rodríguez-Piero, M., & Vale, J. (2001). Solidification/stabilization of electric arc furnace dust using coal fly ash: Analysis of the stabilization process. *Journal of Hazardous Materials*, 82(2), 183-195.
39. Fernández Pereira, C., Galiano, Y. L., Rodríguez-Pinero, M. A., Vale, J., & Querol, X. (2002). Utilisation of zeolitised coal fly ash as immobilising agent of a metallurgical waste. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 77(3), 305-310.
40. Fernández Pereira, C., Galiano, Y. L., Rodríguez-Piñero, M. A., & Parapar, J. V. (2007). Long and short-term performance of a stabilized/solidified electric arc furnace dust. *Journal of Hazardous Materials*, 148(3), 701-707.
41. Fernández Pereira, C., Luna, Y., Querol, X., Antenucci, D., & Vale, J. (2009). Waste stabilization/solidification of an electric arc furnace dust using fly ash-based geopolymers. *Fuel*, 88(7), 1185-1193.
42. Flores-Velez, L. M., & Dominguez, O. (2002). Characterization and properties of portland cement composites incorporating zinc-iron oxide nanoparticles. *Journal of Materials Science*, 37(5), 983-988.
43. Frias, C., Palma, J., Martin, D., & Diaz, G. (2007). The ZINCEX™ technology - A safe and profitable way for zinc dusts and zinc oxides recycling. *Proceedings - European Metallurgical Conference, EMC 2007*, 3. pp. 1107-1118.
44. Frias, C., Diaz, G., Martin, D., & Sanchez, F. (2009). Implementation of first ZINCEX commercial plant treating zinc oxides secondaries. *Proceedings - European Metallurgical Conference, EMC 2009*, 3. pp. 1009-1018.
45. Frias, C. (2009) Reports on a new deal for the primary zinc industry. *International Mining* October 2009

46. Frieden, P., Hansmann, T., Monan, J., Rot, J. L., Solvi, M., & Engel, A. (2001). New process of prereduction of iron ores and waste treatment. *Stal'*, (4), 69-72.
47. Gahan, C. S., Sundkvist, J. -, & Sandström, A. (2010). Use of mesalime and electric arc furnace (EAF) dust as neutralising agents in biooxidation and their effects on gold recovery in subsequent cyanidation. *Minerals Engineering*, 23(9), 731-738.
48. Ghafarizadeh, B., Rashchi, F., & Vahidi, E. (2011). Recovery of manganese from electric arc furnace dust of ferromanganese production units by reductive leaching. *Minerals Engineering*, 24(2), 174-176.
49. Gimenez, M., Bouillon, C., Ferey, F., & Sorrentino, F. (2005). Zero waste. *World Cement*, 36(9), 79-84.
50. Glinin, A., Creedy, S., Matusiewicz, R., Hughes, S., & Reuter, M. (2013). Outotec® Ausmelt technology for treating zinc residues. *European Metallurgical Conference, EMC 2013*, pp. 485-494.
51. Gotfryd, L., Chmielarz, Z., Szolomicki, Z. (2011). Recovery of zinc from ardous wastes using solvent extraction technique. Part I. Preliminary laboratory studies. *Phsicochemical Problems of Mineral Processing* 47 (2001) 149-158.
52. Grabda, M., Oleszek-Kudlak, S., Shibata, E., & Nakamura, T. (2009). Influence of temperature and heating time on bromination of zinc oxide during thermal treatment with tetrabromobisphenol A. *Environmental Science and Technology*, 43(23), 8936-8941.
53. Grabda, M., Oleszek-Kudlak, S., Shibata, E., & Nakamura, T. (2013). Concept of EAF dust treatment using waste plastics containing brominated flame retardants. *European Metallurgical Conference, EMC 2013*, pp. 293-302.
54. Grabda, M., Oleszek, S., Shibata, E., & Nakamura, T. (2014). Study on simultaneous recycling of EAF dust and plastic waste containing TBBPA. *Journal of Hazardous Materials*, 278, 25-33.

55. Griessacher, T., & Antrekowitsch, J. (2012). Utilization of biomass at the recycling of heavy metal containing wastes. *Waste and Biomass Valorization*, 3(3), 369-374.
56. Grillo, F. F., De Oliveira, J. R., Espinosa, D. C. R., & Tenório, J. A. S. (2011). Zn and Fe recovery from electric steelmaking dust. *Proceedings - European Metallurgical Conference, EMC 2011*, , 4. pp. 1363-1374.
53. Grillo, F. F., De Oliveira, J. R., Espinosa, D. C. R., & Tenório, J. A. S. (2012). Addition of electric arc furnace dust in hot metal. *TMS Annual Meeting*, pp. 361-367.
57. Grillo, F. F., Coleti, J. L., Espinosa, D. C. R., Oliveira, J. R., & Tenório, J. A. S. (2014). Zn and Fe recovery from electric arc furnace dusts. *Materials Transactions*, 55(2), 351-356.
58. Grillo, F. F., De Oliveira, J. R., Espinosa, D. C. R., & Tenório, J. A. S. (2012). Addition of electric arc furnace dust in hot metal. *TMS Annual Meeting*, pp. 361-367.
59. Guézennec, A. -, Huber, J. -, Patisson, F., Sessiecq, P., Birat, J. -, & Ablitzer, D. (2005). Dust formation in electric arc furnace: Birth of the particles. *Powder Technology*, 157(1-3), 2-11.
60. Havlik, T., Turzakova, M., Stopic, S., & Friedrich, B. (2005). Atmospheric leaching of EAF dust with diluted sulphuric acid. *Hydrometallurgy*, 77(1-2), 41-50.
61. Havlík, T., Souza, B. V. e., Bernardes, A. M., Schneider, I. A. H., & Miškuřová, A. (2006). Hydrometallurgical processing of carbon steel EAF dust. *Journal of Hazardous Materials*, 135(1-3), 311-318.
62. Hekal, E. E., Abo-El-Enein, S. A., El-Korashy, S. A., Megahed, G. M., & El-Sayed, T. M. (2013). Utilization of electric arc furnace dust as an admixture to portland cement pastes. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 114(2), 613-619.
63. Heritage Environmental Services, Llc. Assemblies and methods for processing zing-bearing materials. Frame, S.; Wilson, Shannon, R.; Bratina, James, E. WO 03/031334 A2. 17 Abril 2003

64. Herrero, D., Arias, P. L., Cambra, J. F., Barrio, V. L., & Güemez, B. (2009). Zinc recuperation through acid leaching of waelz oxide. *Proceedings - European Metallurgical Conference, EMC 2009*, , 3. pp. 1047-1062.
65. Hilber, T., Marr, R., Siebenhofer, M., & Zapfel, W. (2001). Solid/liquid extraction of zinc from EAF-dust. *Separation Science and Technology*, 36(5-6), 1323-1333.
66. Hoang, J., Reuter, M. A., Matusiewicz, R., Hughes, S., & Piret, N. (2009). Top submerged lance direct zinc smelting. *Minerals Engineering*, 22(9-10), 742-751.
67. Hofstadler, K., Gebert, W., Lanzerstorver, K., Lener, J., & Vridaher, A. (2001). The 'airfine' system for removing the dioxin from off-gases. *Stal'*, (12), 81-84.
68. Holloway, P. C., & Etsell, T. H. (2006). Application of transformational roasting to the treatment of metallurgical wastes. *TMS Annual Meeting*, , 2006. pp. 525-534.
69. Holloway, P. C., & Etsell, T. H. (2008). Evaluation of options for metals recovery from altasteel EAF dust. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 47(2), 149-162.
70. Hughes, S., Matusiewicz, R., Reuter, M. A., & Sherrington, D. (2007). Ausmelt - extracting value from EAF dust. *Proceedings - European Metallurgical Conference, EMC 2007*, , 3. pp. 1193-1208.
71. Hughes, S. Reuter, M. A., Baxter, R., Kaye, A., (2008). Ausmelt technology for lead and zinc processing. In: van der Merwe, W. (Ed), *Proceedings: Lead and Zinc 2008, 25-29 February 2008*. Shoth African Institute of Mining and Metallurgy (SAIMM), South África, pp. 147-162
72. Hung, P. C., Chi, K. H., Chen, M. L., & Chang, M. B. (2012). Characteristics of dioxin emissions from a waelz plant with acid and basic kiln mode. *Journal of Hazardous Materials*, 201-202, 229-235.
73. Ironback Llc. 2006. Process for hydrometallurgical treatment of electric arc furnace dust. Karkkainen R.; Mcdevitt B.; Nahmad D.; Sacris E.; Sendil E. US20070041883. 10 Agosto 2006.

74. Issa, H., Korac, M., Gavrilovski, M., Pavlovic, M., & Kamberovic, Z. (2012). Possibility of carbon steel EAFD solidification/stabilization in concrete. *Revista De Chimie*, 63(10), 1008-1012.
75. Issa, H., Korac, M., Gavrilovski, M., & Kamberovic, Ž. (2013). Possibility of carbon steel EAFD solidification/stabilization in concrete. *Metalurgia International*, 18(SPEC.4), 182-188.
76. Itoh, S., Tsubone, A., Matsubae-Yokoyama, K., Nakajima, K., & Nagasaka, T. (2008). New EAF dust treatment process with the aid of strong magnetic field. *ISIJ International*, 48(10), 1339-1344.
77. Jarupisitthorn, C., Pimtong, T., & Lothongkum, G. (2003). Investigation of kinetics of zinc leaching from electric arc furnace dust by sodium hydroxide. *Materials Chemistry and Physics*, 77(2), 531-535.
78. Jensen, J. T., Wolf K. (1997). Reduction of eaf dust emissions by injecting it into the furnace. *MPT- Metallurgical Plant and Technology International*. N° 3/1997, 58-62
79. Jha, M. K., Kumar, V., & Singh, R. J. (2001). Review of hydrometallurgical recovery of zinc from industrial wastes. *Resources, Conservation and Recycling*, 33(1), 1-22.
80. Kavouras, P., Ioannidis, T. A., Kehagias, T., Tsilika, I., Chrissafis, K., Kokkou, S., et al. (2007). EAFD-loaded vitreous and glass-ceramic materials. *Journal of the European Ceramic Society*, 27(5), 2317-2323.
81. Kavouras, P., Kehagias, T., Tsilika, I., Kaimakamis, G., Chrissafis, K., Kokkou, S., et al. (2007). Glass-ceramic materials from electric arc furnace dust. *Journal of Hazardous Materials*, 139(3), 424-429.
82. Kekki, A., Aromaa, J., Forsén, O., Kukurugya, F., & Havlik, T. (2011). Leaching and recovery of stainless steel production dusts in acidic media. *Proceedings - European Metallurgical Conference, EMC 2011*, , 4. pp. 1437-1452.

83. Kul, M., Oskay, K. O., Şimşir, M., Sübütay, H., Kirgezen, H. (2015). Optimisation of selective leaching of Zn from electric arc furnace steelmaking dust using response surface methodology. *Transaction of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*, 25(8), pp. 2753-2762.
84. L'APAT (2003), Il ciclo industriale dell'acciaio da forno elettrico in Italia. 38/2003.ISBN: 88-448-0112-4.
(<http://www.isprambiente.gov.it/it/pubblicazioni/rapporti/il-ciclo-industriale-dell2019acciaio-da-forno>)
85. Leclerc, N., Meux, E., & Lecuire, J. -. (2002). Hydrometallurgical recovery of zinc and lead from electric arc furnace dust using mononitilotriacetate anion and hexahydrated ferric chloride. *Journal of Hazardous Materials*, 91(1-3), 257-270.
86. Leclerc, N., Meux, E., & Lecuire, J. -. (2003). Hydrometallurgical extraction of zinc from zinc ferrites. *Hydrometallurgy*, 70(1-3), 175-183.
87. Lee, Y. H., Moon, N. I., Kim, B. M., & Choi, C. Y. (2006). Recycling of EAF dust by using top submerged lance technology. *2006 TMS Fall Extraction and Processing Division: Sohn International Symposium*, , 9. pp. 301-314.
88. Lee, G. -, & Song, Y. J. (2007). Recycling EAF dust by heat treatment with PVC. *Minerals Engineering*, 20(8), 739-746.
89. León, G., Cantú, R., Villareal, J. A., Micheloud, O. M., Montesinos-castellanos, A. (2015). Treatment of hazardous waste by carbon dioxide capture from an electric arc furnace. *ISIJ Intrrnational*, 55(3), pp. 559-563.
90. Liebman, M. (2000). The current status of electric arc furnace dust recycling in north america. pp. 237-250.
91. Lockwood, J. M. (2008). Eureka process for recycling of electric arc furnace dust (EAFD). *Proceedings of the 2008 Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology, REWAS 2008*, pp. 583-588.
92. Lu, H. -, & Yuan, S. -. (2006). Technology and application of comprehensively treating electric arc furnace dust. *Journal of Iron and Steel Research*, 18(7), 1-5.

93. Luna, Y., Arenas, C. G., Cornejo, A., Leiva, C., Vilches, L. F., Fernández-Pereira, C. (2014). Recycling by products from coal fired power stations into different construction materials. *International Journal of Energy and Environmental Engineering*, 5(4), pp. 387-397.
94. Lutandula, M. S., & Kashala, G. N. (2013). Zinc oxide production through reprocessing of the electric arc furnace flue dusts. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1(3), 600-603.
95. Ma, G. -, Weng, J. -, Xue, Z. -, Gao, J. -, & Su, W. -. (2009). Study on environmental leaching behavior of EAF dust generated from stainless steel plant. *Guocheng Gongcheng Xuebao/The Chinese Journal of Process Engineering*, 9(SUPPL.), 254-257.
96. Ma, N. -. (2011). On in-process separation of zinc from EAF dust. *TMS Annual Meeting*, , 2. pp. 947-952.
97. Maccagni, M., Nelsen, J. (2010). Zinc recovery from secondaries and wastes. *Conference: 5th Lead-Zinc Symposium, Pb Zn 2010, Held in Conjunction with COM 2010*.
98. Maccagni, M. (2011). Oxidized zinc bearing materials, to CZO, to metal - simple and effective. *Proceedings - European Metallurgical Conference, EMC 2011*, , 2. pp. 455-470.
99. Maccagni, M. (2014). New approaches on non ferrous metals electrolysis. *Chemical Engineering Transactions*, 41 (Special Issue), pp. 61-66.
100. Machado, A. T., Valenzuela-Diaz, F. R., de Souza, C. A. C., & de Andrade Lima, L. R. P. (2011). Structural ceramics made with clay and steel dust pollutants. *Applied Clay Science*, 51(4), 503-506.
101. Machado, J. G. M. S., Brehm, F. A., Moraes, C. A. M., Santos, C. A. d., Vilela, A. C. F., & Cunha, J. B. M. d. (2006). Chemical, physical, structural and morphological characterization of the electric arc furnace dust. *Journal of Hazardous Materials*, 136(3), 953-960.

102. Madías, J. (2009). Tendencias tecnológicas: Reciclado de polvos de horno eléctrico. <http://www.construccionenacero.com>
103. Mantovani, M. C., Takano, C., & Büchler, P. M. (2004). EAF and secondary dust characterisation. *Ironmaking and Steelmaking*, 31(4), 325-332.
104. Maslehuudin, M., Awan, F. R., Shameem, M., Ibrahim, M., & Ali, M. R. (2011). Effect of electric arc furnace dust on the properties of OPC and blended cement concretes. *Construction and Building Materials*, 25(1), 308-312.
105. Matsuura, H., & Tsukihashi, F. (2006). Recovery of metals from steelmaking dust by selective chlorination - evaporation process. *2006 TMS Fall Extraction and Processing Division: Sohn International Symposium*, , 1. pp. 399-408.
106. Matsuura, H., & Tsukihashi, F. (2008). Recovery of metals from steelmaking dust by selective chlorination- evaporation process. *Transactions of the Institutions of Mining and Metallurgy, Section C: Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, 117(2), 123-128.
107. Matsuura, H., Yajima, K., & Tsukihashi, F. (2011). Chlorination and evaporation behaviours of zinc and lead at chlorinating and oxidising atmosphere. *Transactions of the Institutions of Mining and Metallurgy, Section C: Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, 120(4), 235-239.
108. Mauthoor, S., Mohee, R., & Kowlessar, P. (2014). An assessment on the recycling opportunities of wastes emanating from scrap metal processing in mauritius. *Waste Management*
109. McClelland, J. M., & Metius, G. E. (2003). Recycling ferrous and nonferrous waste streams with FASTMET. *Jom*, 55(8), 30-34.
110. Mecozzi, R., Di Palma, L., Pilone, D., & Cerboni, L. (2006). Use of EAF dust as heterogeneous catalyst in fenton oxidation of PCP contaminated wastewaters. *Journal of Hazardous Materials*, 137(2), 886-892.

111. Menad, N., Ayala, J. N., Garcia-Carcedo, F., Ruiz-Ayúcar, E., & Hernández, A. (2003). Study of the presence of fluorine in the recycled fractions during carbothermal treatment of EAF dust. *Waste Management*, 23(6), 483-491.
112. Miette, G., Mévisse, X., Van Lierde, A., & Dehon, H. (2002). Electric arc furnace dusts recycling process in a cupola to produce commercial zinc dusts and high quality cast iron. *TMS Annual Meeting*, pp. 461-476.
113. Miki, T., Chairaksa-Fujimoto, R., Maruyama, K., Nagasaka, T. (2015). Hydrometallurgical extraction of zinc from CaO treated EAF dust in ammonium chloride solution. *Elsevier B. V.*
- 114.. Mishra, D., Kanari, N., Gaballah, I., & Dupré, B. (2002). Zinc recovery from EAF dust through thermal reduction. *TMS Annual Meeting*, pp. 349-357.
115. Mitrakas, M. G., Sikalidis, C. A., & Karamanli, T. P. (2007). Immobilization of EAFD heavy metals using acidic materials. *Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 42(4), 535-541.
116. Mombelli, D., Mapelli, C., Barella, S., Gruttadauria, A., & Di Landro, U. (2014). Laboratory investigation of waelz slag stabilization. *Process Safety and Environmental Protection* (2014), <http://dx.doi.org/10.1016/j.psep.2014.06.015>
117. Montenegro, V., Oustadakis, P., Tsakiridis, P. E., & Agatzini-Leonardou, S. (2013). Hydrometallurgical treatment of steelmaking electric arc furnace dusts (EAFD). *Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science*, 44(5), 1058-1069.
118. Morcali, H., Derin, B., Aydin, A., & Yucel, O. (2008). A study on recovery of metallic values from EAF flue dusts. *Proceedings of the 2008 Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology, REWAS 2008*, pp. 605-609.
119. Morcali, M. H., Yucel, O., Aydin, A., & Derin, B. (2012). Carbothermic reduction of electric arc furnace dust and calcination of waelz oxide by semi-pilot scale rotary furnace. *Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy*, 48(2), 173-184.

120. Mordogan, H., Çiçek, T., & Isik, A. (1999). Caustic soda leach of electric arc furnace dust. *Turkish Journal of Engineering and Environmental Sciences*, 23(3), 199-207.
121. Morrison, N. (2010). Pizo technology from concept to commercial facility. *Pb Zn 2010 - Lead-Zinc 2010 Symposium, Held in Conjunction with COM 2010*, pp. 1245-1254.
122. Moskalyk, R. R., & Alfantazi, A. M. (2003). Review of copper pyrometallurgical practice: Today and tomorrow. *Minerals Engineering*, 16(10), 893-919.
123. Nakajima, K., Matsubae-Yokoyama, K., Nakamura, S., Itoh, S., & Nagasaka, T. (2008). Substance flow analysis of zinc associated with iron and steel cycle in Japan, and environmental assessment of EAF dust recycling process. *ISIJ International*, 48(10), 1478-1483.
124. Nakayama, T., Taniishi H. (2011). Dust technology for electric arc furnace using RHF. *Nippon steel Engineering Co., Ltd. Technical Review*. 2, pp. 25-29.
125. Nakayama, M. (2012). EAF dust treatment for high metal recovery. *SEAISI Quarterly (South East Asia Iron and Steel Institute)*, 41(1), 22-26.
126. Nikolic, I., Crossed D Signurovic, D., Blečić, D., Zejak, R., Karanovic, L., Mitsche, S., et al. (2013). Geopolymerization of coal fly ash in the presence of electric arc furnace dust. *Minerals Engineering*, 49, 24-32.
127. Niubó, M., Fernández, A. I., Chimenos, J. M., & Haurie, L. (2009). A possible recycling method for high grade steels EAFD in polymer composites. *Journal of Hazardous Materials*, 171(1-3), 1139-1144.
128. Niubó, M., Fernández, A. I., Haurie, L., Capdevila, X. G., Chimenos, J. M., & Velasco, J. I. (2011). Influence of the electric arc furnace dust in the physical and mechanical properties of EVA-polyethylene-butene blends. *Materials Science and Engineering A*, 528(13-14), 4437-4444.

129. Oleszek-Kudlak, S., Grabda, M., Shibata, E., & Nakamura, T. (2011). Alternative method for pyrometallurgical recycling of EAF dust using plastic waste containing tetrabromobisphenol A. *High Temperature Materials and Processes*, 30(4), 359-366.
130. Olper, M., & Wiaux, J. P. (1998). EZINEX, le procédé électrolytique de valorisation des poussières d'aciéries électriques. *Revue De Metallurgie.Cahiers D'Informations Techniques*, 95(3), 1231-1237.
131. Olper, M., & Maccagni, M. (2005). The recycling of zinc bearing secondary materials and industrial wastes with the combined INDUTEC®/EZINEX® process. *REWAS'04 - Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology*, pp. 2125-2132.
132. Olper, M., & Maccagni, M. (2009). The EZINEX process - A simple and direct way of producing zinc cathodes from C.Z.O. , 3. pp. 1125-1138.
133. Orešcanin, V., Mikelic, L., Sofilic, T., Rastovcan-Mioc, A., Užarevic, K., Medunic, G., et al. (2007). Leaching properties of electric arc furnace dust prior/following alkaline extraction. *Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 42(3), 323-329.
134. Orhan, G. (2005). Leaching and cementation of heavy metals from electric arc furnace dust in alkaline medium. *Hydrometallurgy*, 78(3-4), 236-245.
135. Orhan, G. (2011). Atmospheric and pressure leaching of EAFD with sulphuric acid. *Proceedings - European Metallurgical Conference, EMC 2011*, , 5. pp. 1872-1873.
136. Oustadakis, P., Tsakiridis, P. E., Katsiapi, A., & Agatzini-Leonardou, S. (2010). Hydrometallurgical process for zinc recovery from electric arc furnace dust (EAFD). part I: Characterization and leaching by diluted sulphuric acid. *Journal of Hazardous Materials*, 179(1-3), 1-7.
137. Özverdi, A., & Erdem, M. (2010). Environmental risk assessment and stabilization/solidification of zinc extraction residue: I. environmental risk assessment. *Hydrometallurgy*, 100(3-4), 103-109.

138. PAUL WURTH S.A. PRIMUS®, a new process for the recycling of steelmaking by-products and the prereduction of iron ore. *Pavel Žáček, ING. (PAUL WURTH, a.s. – OSTRAVA)*. Frieden, R., Hansmann, T., Roth, J. L., Solvi, M., Engel, R.
139. PAUL WURTH. State of the art technology to recover metals from EAF/BF/BOF dust and sludge. *PAUL WURTH international S.A*, 39(1)
140. Pedrosa, F., Cabral, M., Margarido, F., & Nogueira, C. A. (2013). *Recycling of exhausted batteries and EAF dusts by leaching with several aqueous media*
141. Pelino, M., Karamanov, A., Piscicella, P., Crisucci, S., & Zonetti, D. (2002). Vitrification of electric arc furnace dusts. *Waste Management*, 22(8), 945-949.
142. Peng, B., Zhang, C. -, & Peng, J. (2000). Treatment of steelmaking dust in electric arc furnace by vitrification. *Zhongnan Gongye Daxue Xuebao/Journal of Central South University of Technology*, 31(2).
143. Peng, B., Peng, J., Chai, L., & Yu, D. (2012). Solidification of EAF stainless steel dust. *TMS Annual Meeting*, pp. 453-460.
144. Pickles, C. A. (2002). Reaction of electric arc furnace dust with molten iron containing carbon and silicon. *Iron and Steelmaker (I and SM)*, 29(12), 55-67.
145. Pickles, C. A. (2003). Reaction of electric arc furnace dust with molten iron containing carbon. *Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy, Section C: Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, 112(2 AUGUST), 81-89.
146. Pickles, C. A. (2007). Thermodynamic analysis of the selective carbothermic reduction of electric arc furnace dust. *Journal of Hazardous Materials*, 265-278
147. Pickles, C. A. (2007) Thermodynamic analysis of the separation of zinc and lead from electric arc furnace dust by selective reduction with metallic iron. *Separation and Purification Tecnology* , 115-128.
148. Pickles, C. A. (2008). Thermodynamic analysis selective chlorination of electric arc furnace dust. *Journal of Hazardous Materials*, 1030-1042.

149. Pickles, C. A. (2009). Thermodynamic modelling of the multiphase pyrometallurgical processing of electric arc furnace dust. *Minerals Engineering*, 22(11), 977-985.
150. Piret, N. L. (2012). EAF dust processing: Rotary hearth a potential substitute for the waelz kiln? *World of Metallurgy - ERZMETALL*, 65(5), 306-316.
151. Piscicella, P., Crisucci, S., Karamanov, A., & Pelino, M. (2001). Chemical durability of glasses obtained by vitrification of industrial wastes. *Waste Management*, 21(1), 1-9.
152. Polsilapa, S., Sadedin, D. R., & Gray, N. B. (2009). Treatment of EAF dust and zinc ferrite - thermodynamics and kinetics. *Proceedings - European Metallurgical Conference, EMC 2009*, , 3. pp. 1139-1154.
153. Prado, F. L., & Rossiter, G. (2007). Use of ammonia/ammonium carbonate solutions for the recovery of metals. *TMS Annual Meeting*, pp. 77-83.
154. Ranitovic, M., Kamberovic, Z., Korac, M., Gavrilovski, M., Issa, H., & Andic, Z. (2014). Investigation of possibility for stabilization and valorization of electric arc furnace dust and glass from electronic waste. *Science of Sintering*, 46(1), 83-93.
155. Repetto, E., & Baldieri, F. (2000). The electric-arc furnace: Technical options and environmental protection. [Il forno elettrico: Le opzioni tecniche e la salvaguardia dell'ambiente] *Metallurgia Italiana*, 92(7-8), 11-30.
156. Ros Moreno, A., Arce Sánchez, J. C., Martínez Caparrós, A. (2014) *Procedimiento integrado para la recuperación de zinc y otros metales a partir de polvo de acería o similares*. Inventores: Ros Moreno, A., Arce Sánchez, J. C., Martínez Caparrós, A. Int. Cl. C22B 19/30, C22B 7/02, C01G 9/02. España, patente de invención. ES 2 454 415 A1. 10 de Abril 2014.
157. Ruetten, J., Frias, C., Díaz, G., Martçin, D., Sánchez, F. (2011). Processing EAF dust through Waelz Klin and ZINZEX™ solvent extraction: The optimum solution. *European Metallurgical Conference. EMC 2011*, 5, pp.1673-1688.

158. Ruiz, O., Clemente, C., Alonso, M., & Alguacil, F. J. (2007). Recycling of an electric arc furnace flue dust to obtain high grade ZnO. *Journal of Hazardous Materials*, 141(1), 33-36.
159. Salihoglu, G., & Pinarli, V. (2008). Effect of surface area during stabilization of electric arc furnace dusts from steel foundries. *Environmental Progress*, 27(3), 339-345.
160. Salihoglu, G., & Pinarli, V. (2008). Steel foundry electric arc furnace dust management: Stabilization by using lime and portland cement. *Journal of Hazardous Materials*, 153(3), 1110-1116.
161. Salihoglu, G., Pinarli, V., Salihoglu, N. K., & Karaca, G. (2007). Properties of steel foundry electric arc furnace dust solidified/stabilized with portland cement. *Journal of Environmental Management*, 85(1), 190-197.
162. Sandström, Å., Yang, Q., Menad, N., & Lindblom, B. (2003). EAF dust processing with a combination of hydro- and pyrometallurgical techniques. *TMS Annual Meeting*, pp. 377-388.
163. Santos, F., Brocchi, E., Araújo, V., Souza, R. (2015). Behavior of Zn and Fe Content in Electric Arc Furnace Dust as Submitted to Chlorination Methods. *Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science*, 46(4), pp. 1729-1741.
164. Sapiña, M., Jimenez-Relinque, E., & Castellote, M. (2014). Turning waste into valuable resource: Potential of electric arc furnace dust as photocatalytic material. *Environmental Science and Pollution Research*,
165. Sauert, F. (2002). The 'CONTOP' technology for utilization of steel industry wastes and used cars. *Stal'*, (8), 123-126.
166. Schaffner, B., Hoffelner, W., Sun, H., & Steinfeld, A. (2000). Recycling of hazardous solid waste material using high-temperature solar process heat. 1. thermodynamic analysis. *Environmental Science and Technology*, 34(19), 4177-4184.

167. Schaffner, B., Meier, A., Wullemmin, D., Hoffelner, W., & Steinfeld, A. (2003). Recycling of hazardous solid waste material using high-temperature solar process heat. 2. reactor design and experimentation. *Environmental Science and Technology*, 37(1), 165-170.
168. Seh-Bardan, B. J., Sadegh-Zadeh, F., Seh-Bardan, E. J., & Wahid, S. A. (2013). Effects of electric-arc furnace dust application on soil properties, sorghum growth, and heavy-metal accumulation. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 44(11), 1674-1683.
169. Sikalidis, C., & Mitrakas, M. (2006). Utilization of electric arc furnace dust as raw material for the production of ceramic and concrete building products. *Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 41(9), 1943-1954.
170. Sikalidis, C., Mitrakas, M., & Tsitouridou, R. (2010). Immobilization of electric arc furnace dust toxic elements within the matrix of concrete based products. *Global Nest Journal*, 12(4), 368-373.
171. Silva, M. C., Espinosa, D. C., Tenório, J. A. S., Bergmann, C. P., & Bernardes, A. M. (2005). Pyrometallurgical processing of EAF dusts through the distillation of metals. *REWAS'04 - Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology*, pp. 2785-2786.
172. SOFRA, J., HEINZ, A.: "Effective treatment of Zinc Bearing Dusts & Residues –. Solution Ausmelt Technology" Proceedings of EMC 2003, Hannover, Germany, published by GDMB, 2003, pp. 491-506
173. Solozabal, R., Arteché, A., Kanari, N., Gaballah, I., & Ugarte, A. (2005). Recovery «in situ» of EAFD metals by means of process INTECT in the laboratory and pilot plant experimentations. *Afinidad*, 62(519), 373-382.
174. Son, B. -, Kim, J. -, Han, K. -, Cho, W. -, & Hwang, K. -. (2014). Synthesis and characteristics of blue ceramic pigments using electric arc furnace dust. *Journal of the Korean Ceramic Society*, 51(3), 184-189.

175. State-of-the-art steelmaking equipment - an interview with friedhelm wagener.(2004). *MPT Metallurgical Plant and Technology International*, 27(3), 26-28.
176. Stathopoulos, V. N., Papandreou, A., Kanellopoulou, D., & Stournaras, C. J. (2013). Structural ceramics containing electric arc furnace dust. *Journal of Hazardous Materials*, 262, 91-99.
177. Stefanova, A., Aromaa, J., Forsen, O. (2015). Alkaline leaching of zinc from stainless steel electric arc furnace dusts. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 51(1), pp. "93-302.
178. Steinlechner, S., & Antrekowitsch, J. (2011). Hydro - and pyrometallurgical options for the upgrading of low grade secondary zinc oxides. *Proceedings - European Metallurgical Conference, EMC 2011*, , 2. pp. 533-546.
179. Stoltz, R. (2010). State of the art technology to recover metals from EAF/BF/BOF dust and sludge. *SEAFISI Quarterly (South East Asia Iron and Steel Institute)*, 39(1), 30-35.
180. Suetens, T., Klaasen, B., Van Acker, K., & Blanpain, B. (2014). Comparison of electric arc furnace dust treatment technologies using exergy efficiency. *Journal of Cleaner Production*, 65, 152-167.
181. Sun, X., Hwang, J. .-, & Huang, X. (2008). The microwave processing of electric arc furnace dust. *Jom*, 60(10), 35-39.
182. Svanera, M., Panza, S., Uberto, F., & Roberti, R. (2012). An innovative system for the re-use of slag from the electric arc furnace. [Un impianto innovativo nella filiera del recupero della scoria da forno elettrico]*Metallurgia Italiana*, 104(2), 37-43.
183. Takano, C., Cavallante, F. L., Dos Santos, D. M., & Mourão, M. B. (2004). Recovery of Cr, Ni and Fe from electric arc furnace dust of stainless steel: An economic evaluation. , 1. pp. 653-662.

184. Takano, C., Cavallente, F. L., Dos Santos, D. M., Mourão, M. B. (2005). Recovery of Cr, Ni and Fe from dust generated in stainless steelmaking. *Mineral processing and Extractive Metallurgy*, 114, pp. 201-206.
185. Tateishi, M., Fujimoto, H., Harada, T., Sugitatsu, H. Developmente of EAF dust recycling and meeting technology using the coal based FASTMELT ® Process. *SEAISI conference in May 2008*.
186. Telles, V. B., Espinosa, D. C. R., & Tenório, J. A. S. (2012). Recycling of electric arc furnace dust in iron ore sintering. pp. 339-344.
187. Toporov, V. A., Osetrov, V. D., Murzin, A. V., Zhilin, A. M., Mikurova, M. I., Konstantinov, K. S. (2014). Manufacture of an Iron-Bearing Additive to Make Cement from Steelmaking wastes. *Metallurgist*, 58(7-8), pp. 568-569.
188. Tsakiridis, P. E., Oustadakis, P., Katsiapi, A., & Agatzini-Leonardou, S. (2010). Hydrometallurgical process for zinc recovery from electric arc furnace dust (EAFD). part II: Downstream processing and zinc recovery by electrowinning. *Journal of Hazardous Materials*, 179(1-3), 8-14.
189. Tsilika, I., & Komninou, P. (2007). Structural characterization of Na₂O-CaO-SiO₂ glass ceramics reinforced with electric arc furnace dust. *Journal of the European Ceramic Society*, 27(6), 2423-2431.
190. Tsilika, I., Eleftheriadis, I., Kehagias, T., Pavlidou, E., Karakostas, T., & Komninou, P. (2010). Crystallization process of thermally treated vitrified EAFD waste. *Journal of the European Ceramic Society*, 30(10), 2009-2015.
191. Tsutsumi, H., Yoshida, S., Tetsumoto, M. (2010). Features of FATMET® process. *R and D: Research and Development Kobe Steel Engineering Reports*, 36-42.
192. Turan, M. D., Altundogan, H. S., & Tümen, F. (2004). Recovery of zinc and lead from zinc plant residue. *Hydrometallurgy*, 75(1-4), 169-176.

193. Tzouganatos, N., Matter, R., Wieckert, C., Antrekowitsch, J., Gamroth, M., & Steinfeld, A. (2013). Thermal recycling of Waelz Oxide using concentrated solar energy. *Jom*, 65(12), 1733-1743.
194. Unión Europea. Propuesta de Decisión del Consejo relativa a la celebración por la Comunidad Europea del Protocolo de 1998 al Convenio de 1979 sobre contaminación atmosférica transfronteriza a gran distancia en materia de metales pesados. Presentada por la Comisión el 12 de abril de 2000. *Diario Oficial de las Comunidades Europeas*, 31 de octubre del año 2000. Fecha de revisión: 1 de abril del año 2016. <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/ES/TXT/PDF/?uri=CELEX:52000PC0177&from=ES>
195. Verscheure, K., Van Camp, M., Blanpain, B., Wollants, P., Hayes, P., & Jak, E. (2007). Continuous fuming of zinc-bearing residues: Part II. the submerged-plasma zinc-fuming process. *Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science*, 38(1), 21-33.
196. Vieira, C. M. F., & Monteiro, S. N. (2009). Incorporation of solid wastes in red ceramics - an updated review. *Revista Materia*, 14(3), 881-905.
197. Vieira, C. M. F., Sanchez, R., Monteiro, S. N., Lalla, N., & Quaranta, N. (2013). Recycling of electric arc furnace dust into red ceramic. *Journal of Materials Research and Technology*, 2(2), 88-92.
198. Viñals, J., Balart, M. J., & Roca, A. (2002). Inertization of pyrite cinders and co-inertization with electric arc furnace flue dusts by pyroconsolidation at solid state. *Waste Management*, 22(7), 773-782.
199. Wang, L., Lu, X., Wei, X., Jiang, Z., Gu, S., Gao, Q., et al. (2012). Quantitative zn speciation in zinc-containing steelmaking wastes by X-ray absorption spectroscopy. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 27(10), 1667-1673.
200. Wu, C. -, Chang, F. -, Chen, W. -, Tsai, M. -, & Wang, Y. -. (2014). Reduction behavior of zinc ferrite in EAF-dust recycling with CO gas as a reducing agent. *Journal of Environmental Management*, 143, 208-213.

201. Wu, S., Huang, J. H., Lin, A. D., Chang, C. K. (2014). Abstracting zinc flakes from crude zinc oxide through the reclamation of electric arc furnace (EAF) dust. *Lecture Notes in Electrical Engineering*, 93, pp. 91-99.
202. Xia, D K., & Pickles, C. A. (2000). Microwave caustic leaching of electric arc furnace dust. *Minerals Engineering*, 13(1), 79-94.
203. Xu, F. -, Huang, S. -, Liao, W. -, Wang, L. -, Chang, Y. -, & Chang-Chien, G. -. (2014). Submerged arc furnace process superior to the waelz process in reducing PCDD/F emission during thermal treatment of electric arc furnace dust. *Science of the Total Environment*, 466-467, 598-603.
204. Yang, Q., & Gustafsson, B. (2003). Studies on dust recycling in the electric arc furnace at Uddeholm Tooling AB. *Scandinavian Journal of Metallurgy*, 32(3), 147-156.
205. Ye, G., & Burstrom, E. (2005). Phase relations in the system of ZnO-Fe₂O₃-CaO and its importance for elimination of zinc ferrite in eaf dust. *REWAS'04 - Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology*, pp. 2103-2111.
206. Yoshida, T. (2003). Leaching of zinc oxide in acidic solution. *Materials Transactions*, 44(12), 2489-2493.
207. Yoshida, T. (2006). Recycling technology of EAF dust by mitsui furnace-potential on waste material treatment. *SEAI SI Quarterly*, 35, pp 20-25.
208. Youcai, Z., & Stanforth, R. (2000). Extraction of zinc from zinc ferrites by fusion with caustic soda. *Minerals Engineering*, 13(13), 1417-1421.
209. Youcai, Z., & Stanforth, R. (2000). Integrated hydrometallurgical process for production of zinc from electric arc furnace dust in alkaline medium. *Journal of Hazardous Materials*, 80(1-3), 223-240.
210. Youcai, Z., & Stanforth, R. (2001). Selective separation of lead from alkaline zinc solution by sulfide precipitation. *Separation Science and Technology*, 36(11), 2561-2570.

211. Yu, B. -, Wang, Y. -, & Chang, T. -. (2011). Hydrothermal treatment of electric arc furnace dust. *Journal of Hazardous Materials*, 190(1-3), 397-402.
212. Zhang, H. -, Li, J. -, Xu, A. -, Yang, Q. -, He, D. -, & Tian, N. -. (2014). Carbothermic reduction of zinc and iron oxides in electric arc furnace dust. *Journal of Iron and Steel Research International*, 21(4), 427-432.
213. Zhang, M., Fu, Z. G., Wu, B., Lv, N., Zeng, L. L., Yang, Y. Q. (2014). Recovery of potassium chloride from sintering EAF dust. *Goucheng Goucheng Xuebao/The Chinese Journal of Process engineering*, 14(6), pp. 979-983.
214. Zhu, C. -, Li, G. -, & Qin, Q. -. (2006). Progress in electric arc furnace steelmaking dust treatment. *Guocheng Gongcheng Xuebao/The Chinese Journal of Process Engineering*, 6(SPPL. 1), 133-138.
215. Zunkel, A. D. (1997). Electric arc furnace dust management: A review of technologies. *Iron and Steel Engineer*, 74(3), 33-38.
216. Zunkel, A. D. (1999). EAFD treatment technologies and processes: A status report. , 2. pp. 1453-1461.
217. Zunkel, A. D. (2000). Recovering zinc and lead from electric arc furnace dust: A technology status report. pp. 227-236.