



Guías Tecnológicas

Directiva 96/61 relativa a la prevención y control integrados de la contaminación

Epígrafe 2.5

Metalurgia del zinc



Fundación Entorno
Empresa y Medio Ambiente

Ministerio de Industria
y Energía





1. INTRODUCCIÓN

1.1 Objeto del documento

La presente Guía resume el estudio de prospección tecnológica del sector de la metalurgia del zinc con objeto de recoger los aspectos más relevantes del Informe Tecnológico de manera que las partes interesadas puedan disponer de un documento de consulta más manejable.

En caso de estar interesado en consultar el documento completo puede solicitarlo dirigiéndose por escrito a:

Fundación Entorno, Empresa y Medio Ambiente
C/Padilla 17, ático. 28006 - Madrid
Telf. 91-575 63 94; Fax. 91-575 77 13
e-mail: administrador@fundacion-entorno.org

1.2 Metodología de trabajo

En colaboración con las diferentes asociaciones empresariales y demás entidades con competencias en cada sector, se diseñó la siguiente metodología de trabajo para la elaboración de estos estudios:

Fase I: Informe Preliminar. Se realizó un primer informe con el objetivo de definir el ámbito de estudio e identificar las actividades incluidas en cada epígrafe. Ello permitió llevar a cabo para cada sector, un informe previo sobre la situación tecnológico-ambiental que serviría de base para el trabajo a realizar directamente con las empresas en una fase posterior. Estos documentos quedaron recogidos en un CD-Rom y fueron distribuidos a las partes interesadas.

Fase II: Mesas de trabajo. Con objeto de poder contar con la opinión directa de las empresas, se convocaron distintas reuniones sectoriales de trabajo con el objetivo principal de discutir el contenido del Informe elaborado en la fase anterior. Además, en estas sesiones pudimos proporcionar a las empresas información sobre el desarrollo de los trabajos realizados para la definición de las Mejores Técnicas Disponibles (MTD's) del sector.

Fase III: Trabajo de campo. Las jornadas de trabajo y el compromiso adquirido por las organizaciones empresariales, nos ayudaron a contactar con empresas representativas de cada sector para la realización de visitas en las que, con la ayuda de un cuestionario, se recopilaron una serie de datos que pudieron ser comprobados in situ por nuestros asesores. Como la producción de zinc en España se centra principalmente en dos empresas, la muestra de instalaciones a visitar correspondió a la globalidad del sector.

Fase IV: Informes Tecnológicos. La información recopilada en las fases anteriores fue analizada y evaluada para la confección del Informe Tecnológico objeto del programa. Para que este documento constituyera una potente herramienta en las negociaciones para la determinación de las MTD's, los informes se diseñaron siguiendo un esquema similar a los documentos de referencia que se elaborarán en el Institute for Prospective Technological Studies (JRC-IPTS). Estos documentos están a disposición del público en formato CD-Rom.

Fase V: Difusión. Uno de los objetivos que dan sentido a este proyecto es contar con la opinión directa de los industriales, ya que son pocas las veces en que la negociación precede a la norma. Por ello, además de la edición y distribución gratuita tanto de los Informes Preliminares como de los Finales, se ha participado en diferentes foros profesionales para difundir los resultados del estudio.

Fase VI: Guías Tecnológicas. Para que las partes interesadas puedan disponer de una información más manejable y de documentos de discusión para los distintos foros, se han confeccionado las Guías Tecnológicas que resumen los aspectos más significativos del estudio.

1.3 Estructura de la Guía

1. **Introducción.** Presentación, objetivos, metodología, estructura del documento.
2. **La Industria del sector en España.** Visión general del estado de la industria en España, actividades e instalaciones afectadas por la Directiva.
3. **Descripción general del proceso productivo.** Diagrama de flujo y descripción de los problemas medioambientales.
4. **Características especiales del proceso productivo.** Descripción detallada de las etapas críticas desde el punto de vista medioambiental.
5. **Criterios de selección de las MTD's.** Aspectos a tener en cuenta para la selección de las MTD's, tomando como referencia la capacidad productiva marcada y los anexos III y IV de la Directiva.
6. **Técnicas disponibles.** Resumen de las técnicas productivas con relevancia a la hora de definir las MTD's y evaluación general de las mismas.
7. **Técnicas disponibles para el control de emisiones.** Resumen de las técnicas correctivas y evaluación general de las mismas.
8. **Mejores Técnicas Disponibles.** Resumen de la información agrupando las diferentes técnicas estudiadas.
9. **Técnicas emergentes.** Resumen de las técnicas en desarrollo para un nivel de control de la contaminación igual o superior al actualmente en uso.
10. **Conclusiones y recomendaciones.** Consecuencias de la aplicación de las MTD's en cada una de las actividades y recomendaciones para facilitar el cambio tecnológico.

1.4 Entidades participantes

Las entidades que han colaborado en la realización de este estudio han sido la Confederación Española de Organizaciones Empresariales del Metal (CONFEMETAL) y empresas del sector.



2. LA INDUSTRIA DE LA METALURGIA DEL ZINC EN ESPAÑA

2.1 Panorama general del sector

La evolución de este sector durante 1996, siguió un curso paralelo al de la economía mundial, produciéndose un estancamiento del consumo de zinc, debido principalmente a la atonía de la actividad industrial de los principales países de Europa Occidental. La demanda de este metal alcanzó la cifra de 7,54 millones de toneladas, lo que representa un aumento prácticamente inapreciable (0,1%) frente al año anterior.

La producción metalúrgica en el ámbito internacional, fue de 7,32 millones de toneladas, superior en un 34% a la obtenida en el ejercicio precedente. En el crecimiento de la producción ha influido de modo decisivo el aumento de la actividad minera en Canadá, Australia y Perú.

A pesar del significativo estancamiento de la demanda y de la evolución favorable de la oferta, siguió manteniéndose una situación de déficit de la producción frente al consumo por segundo año consecutivo. En España, las cifras fueron ligeramente inferiores (-1,03%) a las obtenidas en 1995. La producción de zinc refinado en 1996 fue de 338.000 toneladas.

| | Producción de zinc (Toneladas) | | | | |
|---------------------|--------------------------------|---------|---------|---------|---------|
| | 1992 | 1993 | 1994 | 1995 | 1996 |
| Zinc primera fusión | 348.868 | 326.601 | 284.696 | 346.134 | 341.806 |
| Zinc segunda fusión | 15.000 | 16.000 | 16.000 | 15.000 | 15.000 |

Fuente: Informe sobre la Industria Española 1997. MINER.

En 1996 el consumo nacional global de zinc no experimentó variación alguna. Según los productores, se situó en unas 150.000 toneladas entre zinc primario y secundario. La cuota de demanda que experimentó mayor incremento fue la correspondiente al subsector de óxidos para cerámica, observándose en los demás (galvanización, fabricación de latones y de aleaciones para fundición inyectada) variaciones a la baja.

En cuanto a los precios, se mantuvieron bajos, con un promedio de 1024,88 dólares la tonelada, algo inferiores a los del año precedente que promediaron los 1.300.

2.2 Actividades e instalaciones afectadas por la Directiva 96/61

Bajo la definición del epígrafe 2.5.a están incluidas la metalurgia primaria y secundaria del zinc, entendiendo como primaria la producción a partir de minerales o concentrados de minerales, y secundaria la producción a partir de chatarras o residuos de otros procesos metalúrgicos.

Por otro lado, la definición del epígrafe 2.5.b hace referencia al sector de transformación, estando afectados por este epígrafe los semitransformadores cuya capacidad de fusión sea superior a 20 T/día.

En términos del CNAE-93, este sector agrupa las siguientes categorías:

- 2743: Producción y primera transformación de cobre.
- 2840: Forja, estampación y embutición de metales, metalurgia de polvos.

La producción de zinc española se centra principalmente en dos empresas localizadas en Murcia y el Principado de Asturias. Ésta última, tras diversas ampliaciones presenta una producción de zinc electrolítico por encima de las 320.000 toneladas anuales, lo que la sitúa en uno de los primeros puestos en el ámbito mundial de producción de este metal.

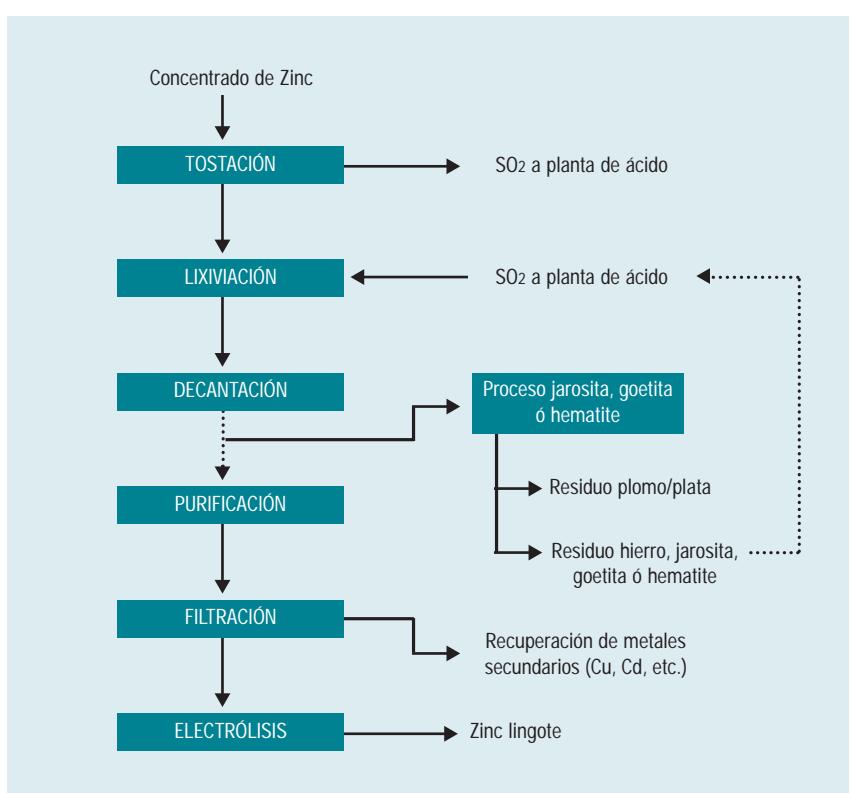
★ 3. DESCRIPCIÓN GENERAL DEL PROCESO PRODUCTIVO

3.1 Diagrama de proceso

Zinc primario

El zinc, al igual que otros metales no ferreos, puede producirse mediante procesos hidrometalúrgicos o pirometalúrgicos. La mayor parte de las unidades de producción utilizan el proceso electrolítico (hidrometalúrgico), debido a la alta calidad que se obtiene y por razones de consumo energético. Sin embargo, los minerales con bajo contenido en zinc o alto contenido en flúor no pueden tratarse mediante este proceso y, en tales casos, han de utilizarse procesos pirometalúrgicos.

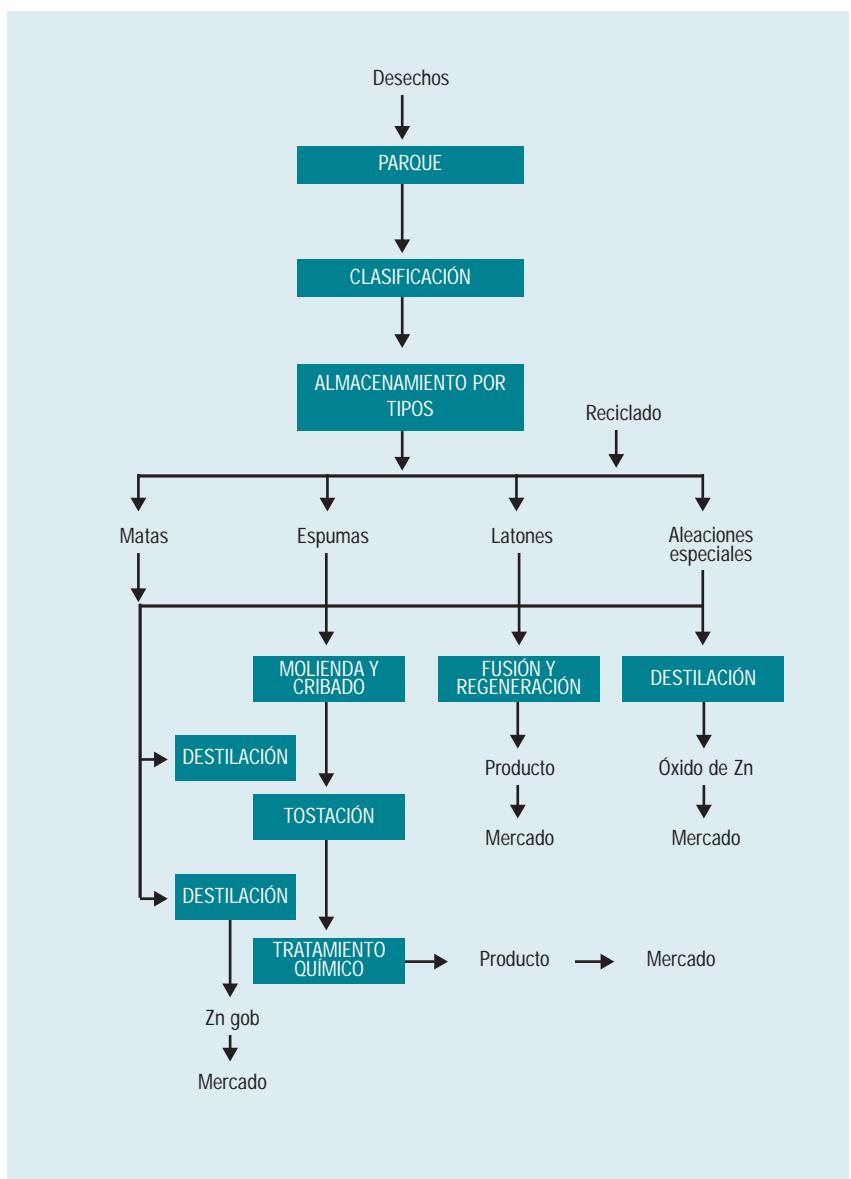
El esquema general de la producción de zinc primario por proceso hidrometalúrgico se resume en el siguiente diagrama:



Zinc secundario

Actualmente la producción de metales secundarios ha crecido debido al abaratamiento de costes. Las instalaciones dedicadas a la fusión de chatarra de zinc utilizan principalmente matas, espumas y cenizas de galvanizado, polvos de acería, aleaciones de zinc, chapas y latones.

La recuperación de zinc conlleva principalmente las siguientes operaciones:



3.2 Problemática medioambiental

La mayor parte de los minerales y concentrados de zinc están formados por sulfuros que han de transformarse en óxidos antes de los procesos metalúrgicos. Esto significa que la metalurgia del zinc tiene problemas similares a los que se encuentran en la industria del ácido sulfúrico: emisión de dióxido de azufre residual, efluentes ácidos y ciertos elementos volátiles como mercurio y arsénico que contiene la propia materia prima. Además, los minerales de zinc contienen hierro, que constituye el principal problema de esta industria debido a la generación de altos volúmenes de residuos tales como escorias, jarosita, goetita y hematita.

Por tanto, se requieren sistemas de captación del óxido de azufre, un control de las emisiones de partículas a la atmósfera, una correcta gestión de residuos sólidos, mantenimiento de atmósferas seguras en las áreas de trabajo y limitación de los fluentes líquidos a niveles aceptables de pH y contenido en metales pesados.

En este apartado se expone de forma general y esquemática, para cada una de las etapas del proceso, la problemática medioambiental y las correspondientes afecciones, destacando en verde aquellas que hacen necesaria la implantación de MTD's.

Zinc primario

| ETAPA | PROBLEMÁTICA MEDIOAMBIENTAL | AFECCIÓN |
|--------------|-----------------------------|--|
| TOSTACIÓN | C. ATMOSFÉRICA | Polvo, humos y compuestos volátiles, nieblas y gases de combustión |
| | C. HÍDRICA | Aguas de depuración de los gases de tostación |
| | C. RESIDUOS | Cenizas |
| LIXIVIACIÓN | C. ATMOSFÉRICA | Polvo, vapores y nieblas |
| | C. HÍDRICA | Aguas residuales ácidas |
| | C. RESIDUOS | Óxidos metálicos (RP) |
| PURIFICACIÓN | C. ATMOSFÉRICA | Polvos |
| | C. HÍDRICA | Aguas residuales |
| | C. RESIDUOS | Óxidos metálicos (RP) |
| ELECTRÓLISIS | C. ATMOSFÉRICA | Nieblas |
| | C. HÍDRICA | Aguas residuales de limpieza de celdas, anodos y cátodos |
| | C. RESIDUOS | Lodos y electrodos agotados |

Zinc secundario

La producción secundaria de zinc produce emisiones atmosféricas y residuos sólidos principalmente. La contaminación atmosférica tiene lugar en los procesos de fusión y sweating, emitiéndose partículas, humos de zinc, compuestos metálicos volátiles y humos procedentes de la combustión incompleta de impurezas existentes en las chatarras (grasa, plásticos, basura).

| ETAPA | PROBLEMÁTICA MEDIOAMBIENTAL | AFECCIÓN |
|--------|-----------------------------|--|
| FUSIÓN | C. ATMOSFÉRICA | Partículas, humos y compuestos volátiles |
| | C. RESIDUOS | Escorias con Cu, Al, Fe y Pb |
| REFINO | C. ATMOSFÉRICA | Partículas, humos y compuestos volátiles |
| | C. RESIDUOS | Escorias |



4. CARACTERÍSTICAS ESPECIALES DEL PROCESO PRODUCTIVO

En este apartado se recogen las características más relevantes de las etapas de proceso que han sido analizadas en el estudio con especial dedicación, dado su impacto medioambiental y para cuya reducción se recomienda la aplicación de una MTD.

4.1 Zinc primario

Etapa: Tostación

| CONSUMOS | | CARACTERIZACIÓN | | OBSERVACIONES |
|----------------------|-------|---------------------|--|---------------|
| Materias primas | | Concentrado de zinc | 4-10% de hierro en forma de sulfuro | |
| Materias secundarias | Aire | | Se inyecta a través de una placa perforada | |
| | Agua | | - | |
| Energía | Coque | | - | |

| EFFECTO M.A | ASPECTO M.A | CARACT. | TRATAMIENTO ACTUAL | OBSERVACIÓN |
|----------------|---|-----------------------------------|---|---|
| Residuos | Cenizas | Presencia de Zn y otros metales | Se reciclan al horno de tostación | - |
| C. Atmosférica | Partículas | ZnO y PbSO ₄ | Captación y depuración (ciclones, electrofiltros y lavadores) | Se recupera el SO ₂ para fabricación de sulfúrico |
| | Comp. Volátiles | Hg, Se y As | | |
| | SO ₂ , HCl, HF | Gases de tostación | | |
| | Nieblas | De H ₂ SO ₄ | | |
| C. Hídrica | Aguas de depuración de gases de tostación | Aguas ácidas | Neutralización y precipitación | Los efluentes contienen SO ₂ , H ₂ SO ₄ , sulfatos, HF, HCl, As y Se |

Etapa: Lixiviación

| CONSUMOS | | CARACTERIZACIÓN | | OBSERVACIONES |
|----------------------|--|---|--------------------------------------|---------------|
| Materias primas | | Mineral tostado | | - |
| Materias secundarias | | Sulfúrico diluido y electrolito gastado | | - |
| Energía | | Calor | Para mantener temperatura de trabajo | |

| EFFECTO M.A | ASPECTO M.A | CARACT. | TRATAMIENTO ACTUAL | OBSERVACIÓN |
|----------------|-------------------|--|--------------------------------|---|
| Residuos | Óxidos metálicos | RP | Gestor autorizado | - |
| C. Atmosférica | Polvos | Zn y ZnO | Lavadores | - |
| | vapores y nieblas | H ₂ SO ₄ y ZnSO ₄ | | |
| C. Hídrica | Aguas residuales | Aguas ácidas | Neutralización y precipitación | Presencia de H ₂ SO ₄ , sulfatos, Zn, Cd, Cu, Co, Ni, Fe, Pb, Mn, As, Ti, Sb y amonio |

Etapa: Purificación

| CONSUMOS | | CARACTERIZACIÓN | | OBSERVACIONES |
|-----------------|--|------------------------|--|---------------|
| Materias primas | | Disolución ácida de Zn | | - |
| Energía | | - | | - |

| EFFECTO M.A | ASPECTO M.A | CARACT. | TRATAMIENTO ACTUAL | OBSERVACIÓN |
|---------------|------------------|--------------|--------------------------------|--|
| Residuos | Óxidos metálicos | RP | Gestor autorizado | - |
| C.Atmosférica | Polvos | Óxidos de Zn | Captación | - |
| C.Hídrica | Aguas residuales | Aguas ácidas | Neutralización y precipitación | Presencia de H ₂ SO ₄ y Fe |

Etapa: Electrólisis

| CONSUMOS | | CARACTERIZACIÓN | | OBSERVACIONES |
|----------------------|--|----------------------------------|--|------------------------------------|
| Materias primas | | Solución fértil de sulfato de Zn | | Alimenta las celdas electrolíticas |
| Materias secundarias | | Cátodos de Al y ánodos de Pb-Ag | | - |
| Energía | | E.Eléctrica | | - |

| EFFECTO M.A | ASPECTO M.A | CARACT. | TRATAMIENTO ACTUAL | OBSERVACIÓN |
|---------------|---------------------|----------------|--------------------------------|---|
| Residuos | Lodos de cubas | RP | Valorización | Presencia de metales potencialmente recuperables |
| | Electrodos agotados | RI | - | - |
| C.Atmosférica | Nieblas ácidas | Zn y sulfúrico | Captación y filtración | - |
| C.Hídrica | Aguas residuales | Aguas ácidas | Neutralización y precipitación | Presencia de H ₂ SO ₄ , Zn, Mn y amonio |

4.2 Zinc secundario

Etapa: Fusión

| CONSUMOS | | CARACTERIZACIÓN | | CANTIDAD | OBSERVACIONES |
|----------------------|------------------------|-----------------|--|----------|---------------|
| Materias primas | Matas de galvanizado | 95-96% Zn | Subproductos de industrias de galvanización en caliente. Contiene un 4% de Fe. | | |
| | Espumas de galvanizado | 70-90% Zn | | | |
| | Latones | 32-39% Zn | | | |
| | Aleaciones especiales | 70-90% Zn | | | |
| Materias secundarias | Fundentes | N.D | Sólo si es necesario la eliminación de determinados contaminantes. | | |
| Energía | Gas natural o fuel | | Para alcanzar temperaturas de 450-600°C | | |

| EFFECTO M.A | ASPECTO M.A | CARACT. | TRATAMIENTO ACTUAL | OBSERVACIÓN |
|---------------|--|---------|---|---|
| Residuos | Escorias | RP | Gestor autorizado | Contienen metales como Cu, Al, Fe, y Pb |
| C.Atmosférica | Partículas, humos de Zn y compuestos metálicos volátiles | - | Captación y depuración (ciclones, electrofiltros y lavadores) | - |



5. CRITERIOS DE SELECCIÓN DE MTD'S

El primer criterio, el cual está reflejado en el Anexo III de la Directiva, es una lista indicativa de las principales sustancias contaminantes en el sector de producción de zinc tanto primario como secundario que se tomarán en cuenta obligatoriamente, y si es pertinente se fijarán valores límites de emisión en:

- Óxidos de azufre y otros compuestos de azufre.
- Metales y sus compuestos.
- Polvos y partículas.
- Flúor y sus compuestos.
- Materias en suspensión vertidas al agua.
- Metales y sus compuestos vertidos al agua.

Asimismo se han considerado algunos criterios recogidos en el Anexo IV de la Directiva, como:

- Uso de técnicas que minimicen la generación de residuos.
- Uso de sustancias menos peligrosas a las empleadas en la actualidad.
- Desarrollo de técnicas de recuperación y reciclado de sustancias generadas y utilizadas en el proceso y de los residuos cuando proceda.
- Procesos, instalaciones o métodos de funcionamiento comparables que hayan dado pruebas positivas a escala industrial.
- Avances técnicos y evolución de los conocimientos científicos.
- Carácter, efectos y volumen de las emisiones de que se trate.
- Fechas de entrada en funcionamiento de las instalaciones nuevas o existentes.
- Plazo que requiere la instauración de una mejor técnica disponible.
- Consumo y naturaleza de las materias primas (incluida el agua) utilizadas en procedimientos de eficacia energética.
- Necesidad de prevenir o reducir al mínimo el impacto global de las emisiones y de los riesgos en el medio ambiente.
- Necesidad de prevenir cualquier riesgo de accidente o de reducir las consecuencias para el medio ambiente.
- Información publicada por la Comisión en virtud del apartado 2 del artículo 16 o por organizaciones internacionales.

Por último, se tendrá en cuenta el impacto sobre la economía sectorial y general del ámbito geográfico determinado que supone la implantación de una MTD.



6. TÉCNICAS DISPONIBLES

6.1 Zinc primario

En este apartado se presentan las diferentes técnicas productivas utilizadas en las etapas relevantes a la hora de definir las MTD's.

Como ya se ha comentado, el zinc primario puede obtenerse mediante procesos hidrometalúrgicos o pirometalúrgicos, este último restringido para minerales o materias primas con bajos contenidos en zinc o con altos contenidos en flúor.

En la mayor parte de las plantas y en todas las españolas, se utiliza la vía hidrometalúrgica (proceso electrolítico), debido a la alta calidad de producto que se obtiene y por razones de consumo energético. No obstante existen procesos desarrollados por ingenierías españolas que permiten la obtención de zinc primario a partir de materias primas pobres en zinc utilizando el proceso hidrometalúrgico mediante extracción con disolventes vía sulfatos.

| ASUNTO A EVALUAR | | TIPO DE PROCESO HIDROMETALÚRGICO | | |
|---|-------------------------------------|---|--|-----------------------------------|
| | | ESTANDAR | ZINCEX (1) (vía sulfatos) | ZINCEX (2) (modificado) |
| Consumo de materiales | Agua | Alto | Medio | |
| | Concentrados de Cu | % Zn alto | Pobres en Zn | |
| | Disolventes | - | Sulfatos | |
| Consumo de energía | Combustibles | Alto | - | |
| | Electricidad | Alto | Consumo medio | |
| Emisiones | A la atmósfera | Altos % de SO ₂ (3) | Evita las emisiones de SO ₂ | |
| | Al agua | Efluentes con metales,ácidos y sulfatos | | |
| Influencia en la calidad del producto final | Zinc | Alta | Media-alta | Alta |
| Costes | Inversión + operación | N.D | Viable para bajas producciones | Viable para pequeñas producciones |
| Experiencias anteriores | Año de mercado | >20 | <10 | |
| | Nº aplicaciones conocidas en España | 2 | Disponibles en planta comercial desarrollada por Técnicas Reunidas | |

(1) Proceso adecuado para licores con grandes cantidades de iones cloruro e impurezas.

(2) Permite la utilización de materiales secundarios alcalinos de zinc.

(3) Requiere planta de ácido sulfúrico para tratar el SO₂ procedente de tostación.

6.2 Zinc secundario

Son bastantes los procesos de recuperación de zinc a partir de materias primas secundarias. El uso de uno u otro está en función del tipo de materia prima disponible.

Chatarras procedentes de desechos y recortes o de otros sobrantes de primera transformación.

Suelen ser productos muy puros con un contenido mínimo de contaminantes. En estos casos, lo normal es reutilizar dichos materiales en las instalaciones de primera fusión, aunque también se utilizan en la industria de segunda fusión. Este tipo de materiales no presentan grandes problemas y pueden ser tratados en hornos de solera o rotativos, con mínima adición de fundentes si fuera necesaria la eliminación de determinados contaminantes.

Subproductos procedentes de la galvanización o chatarras viejas.

Pueden fundirse después de un tratamiento previo sencillo. Son productos en general muy ricos en zinc, en su mayoría metálico. La forma de recuperar el zinc (en forma metálica o en forma de óxido de gran pureza) depende fundamentalmente de razones económicas.

- La obtención de zinc metálico, normalmente se hace por fusión. Ésta se lleva a cabo en hornos de tipo reverbero y rotativos a temperaturas entre 450 y 600°C, retirándose la escoria que flota en el baño. Para el calentamiento se utiliza gas natural o fuel, siendo preferible que el proceso se realice en condiciones reductoras.
- Si consiste en la obtención de óxido, también se puede realizar por fusión, produciéndose al mismo tiempo que la volatilización y la oxidación.

Las cenizas de galvanizado también pueden tratarse mediante un proceso parcialmente hidrometalúrgico consistente en una lixiviación con agua que, al cabo de un tiempo (unos 8 días), transforma el zinc metálico en hidróxido de zinc, a partir del cual se procederá a la oxidación del material según los usos posteriores.

Recuperación de zinc (junto con el Pb) de los polvos de acería.

Para este caso existen muchos procesos convencionales:

- Procesos Waelz (desarrollo alemán, 1925).
- Procesos ST. JOE.
- Proceso MF (iniciado por la compañía japonesa Mitsui Minig and Smelting en 1913).
- Proceso de Lecho Fluido Circulante (proceso CONTOP: tostación flash en un ciclón).
- Proceso EMPE (desarrollado por ELKEM, cuyos objetivos son el tratamiento de residuos tóxicos y peligrosos, recuperando los metales y produciendo una escoria inerte).

Existen además otros más modernos que utilizan la vía hidrometalúrgica aunque no tienen una implantación generalizada todavía. Dichos procesos permiten su aplicación tanto para polvos de acería, ya sean de siderurgia o de horno eléctrico, como para subproductos o residuos de la galvanización como las cenizas. En este caso, la elección del disolvente es fundamental ya que de ello dependen las fases siguientes de extracción del metal diluido. Según sea el disolvente, el proceso puede ser por lixiviación sulfúrica (procesos ZINCEX y ZINCEX MODIFICADO con experiencia en plantas españolas), por lixiviación clorhídrica (a escala de laboratorio), lixiviación amoniacial o lixiviación cáustica.

Existen otras técnicas especialmente indicadas para la recuperación de zinc a partir de los residuos de la industria primaria (la jarosita que es la parte insoluble de la lixiviación de la calcina previa a la extracción electrolítica del zinc). Dentro de este campo, conviene resaltar el proceso SIROSMELT por vía pirometalúrgica (origen australiano) y el proceso EXCINRES por vía hidrometalúrgica (desarrollado y puesto en práctica en España), basado en la tecnología de extracción con disolventes orgánicos y que se aplica a la recuperación de zinc soluble de los residuos de la lixiviación de la hidrometalúrgica del zinc.



7. TÉCNICAS DISPONIBLES PARA EL CONTROL DE EMISIONES

En este capítulo se presenta la evaluación técnico-económica de las técnicas disponibles para controlar y minimizar la contaminación generada por las empresas del sector metalúrgico del zinc.

Las medidas primarias (minimización del consumo de materiales, cambio de combustible, etc.) son siempre prioritarias, aunque con su aplicación, no siempre se alcanzan los valores límites exigidos por la legislación actual. De esta manera, la disminución en la fuente debe combinarse con técnicas secundarias correctivas, principalmente en las etapas de tostación, lixiviación y electrólisis para la producción primaria, y fusión para la secundaria.

Tipo de contaminación: Emisiones gaseosas en general

| TÉCNICA | ETAPA | ESPECIFICACIONES TÉCNICAS | COSTE | | OBSERVACIONES |
|------------------------------------|--------------------------|--|-------------|--------------|--|
| | | | INV. (MPrs) | OPER.(Pts/T) | |
| Filtro de mangas | Tostación y electrólisis | Rendimiento: 99% Alto consumo energético (1) Límites alcanzables: -Partículas: 1-5 mg/m ³ (2) | Bajo | Medio (3) | La más extendida pero es necesario un enfriamiento previo de los gases de entrada. |
| | Fusión | | | | |
| Precipitadores electrostáticos (4) | Tostación y electrólisis | Rendimiento: 95% Consumo E. Eléctrica Límites alcanzables: -SO ₂ : < 50 mg/m ³ (5) -Gases ácidos: < 5 mg/m ³ -Partículas: 5-30 mg/m ³ | Alta | Alta (6) | Pueden operar a altas temperaturas, tratar elevados volúmenes de gases y depurar emisiones con partículas sólidas y líquidas. Problema de erosión de los equipos. Requiere un sistema de control de la corriente eléctrica para adecuarla a las necesidades de la operación. |
| Ciclones | Tostación | Rendimiento: medio Para partículas grandes Consumo E. Eléctrica Límites alcanzables: -Partículas: 100-300 mg/m ³ | Bajo | Bajo | Poco eficaz para partículas de pequeño diámetro (2-3 μ). Uso extendido como tratamiento previo a otras operaciones de depuración más costosas. |
| Lavadores húmedos | Tostación y lixiviación | Rendimiento: alto Alto consumo energético Límites alcanzables: -SO ₂ : < 50 mg/m ³ -Gases ácidos: < 5 mg/m ³ | | N.D. | Para gases solubles. Alto rendimiento para la eliminación de partículas |

(1) Debido a las pérdidas de carga

(2) La presencia de metales dependerá de la composición de las partículas.

(3) El cambio periódico de mangas incrementa de forma importante los costes de mantenimiento.

(4) Según se trate de emisión de menas de Zn o de niebla ácida, se elegirá de placas o de tubos respectivamente.

(5) También reduce el contenido de SO₂ del efluente gaseoso.

(6) Requiere continuas tareas de mantenimiento.

Tipo de contaminación: SO₂

| TÉCNICA | ETAPA | ESPECIFICACIONES TÉCNICAS | COSTE | | OBSERVACIONES |
|-------------------------------|-----------|---|-------------|--------------|--|
| | | | INV. (MPrs) | OPER.(Pts/T) | |
| Fijación por métodos químicos | Tostación | Rendimiento > 99,3% Límites alcanzables: SO ₂ : 2,6% del volumen total | Bajo | | Aplicable en metalurgia primaria cuando el contenido de SO ₂ es bajo (<5-6%) |
| | | Rendimiento: > 99,6% C.C. min. SO ₂ : > 6% Límites alcanzables: -SO ₂ : < 500 mg/Nm ³ | | | |
| Planta de sulfúrico | | | Medio-Bajo | | Para plantas que utilicen proceso hidrometalúrgico o pirometalúrgico para producción primaria de zinc. No es aconsejable para bajas capacidades de producción. |



8. MEJORES TÉCNICAS DISPONIBLES

8.1 Emisiones a la atmósfera

Es objeto del presente apartado definir para las etapas más relevantes del proceso de producción de zinc, las mejores técnicas disponibles desde la óptica medioambiental.

En las operaciones de almacén y acondicionamiento de materias primas, deben tenerse en cuenta una serie de buenas prácticas viables desde el punto de vista económico y técnico, que minimizan considerablemente las emisiones de partículas y polvos:

- Almacenamientos en contenedores cerrados.
- Recepción de las materias primas a ser posible humedecidas y/o en vehículos cerrados.
- La maquinaria y equipos utilizados en el tratamiento de las materias primas (trituración, molienda clasificación...) deben de estar aislados y debidamente cerrados.
- Siempre que se pueda y especialmente en los puntos de descarga o transferencia, debe contemplarse la instalación de sistemas de captación de polvo y partículas y posteriormente ser adecuadamente tratados.
- La manipulación debe realizarse en instalaciones con equipos de ventilación y desempolvado (puntos de recepción, transferencia, descarga de materias, cargadoras de palas, bocas de elementos de carga, etc.).

Las emisiones de sustancias inorgánicas gaseosas, deben disminuirse preferiblemente mediante medidas primarias durante el desarrollo del proceso, pues así se reducen en origen. Cuando estas medidas sean insuficientes o las características de las sustancias no permitan su aplicación, se recurrirá al uso de técnicas de depuración como precipitadores electrostáticos, lavadores, filtros de mangas, procesos químicos, etc. cuya elección dependerá del tipo de proceso y las características específicas de los contaminantes (ver capítulo 7).

Además, la metalurgia primaria del zinc se enfrenta a problemas de emisiones de SO₂ residual proveniente de la propia materia prima (sulfuros). A continuación se citan las técnicas seleccionadas por el sector como las Mejores Técnicas Disponibles para minimizar estas emisiones:

| ETAPA | Problema M.A | MTD'S | Indicadores medioambientales | Limites legislados (1) |
|-----------------|--|--|---|--|
| Tostación | Emisiones SO ₂ Nieblas ácidas Otros gases | Hornos de lecho fluido con sistema de fabricación de sulfúrico (2) | 99,6% de conversión de SO ₂ en sulfúrico | |
| Todo el proceso | Emisiones SO ₂ | Procesos ZINDEX o ZINDEX MODIFICADO (3) | Eliminaciones de las emisiones de SO ₂ . 99% de recuperación del metal. | SO ₂ : 1.700 mg/Nm ³ |

(1) RD 833/1975 que desarrolla la Ley 38/1972 de Protección del Ambiente Atmosférico.

(2) Válido para plantas con procesos hidrometalúrgicos y pirometalúrgicos de producción primaria de zinc. Los sistemas de recuperación de SO₂ como sulfúrico se realizan mediante la aplicación de alguno de los siguientes procesos: contacto húmedo, doble contacto, catálisis húmeda y procesos basados en la utilización de óxidos de nitrógeno.

(3) Procesos hidrometalúrgicos alternativos para la obtención de zinc primario y secundario.

Efluentes Líquidos

Como recomendaciones básicas a la hora de definir una técnica o proceso como posible MTD debe de tenerse en cuenta:

- En primer lugar, procurar que el volumen de efluentes a tratar sea el menor posible, con lo cual se deben de tomar medidas de tipo primario y reducir en la fuente los posibles aspectos que repercutan en los efluentes producidos.
- Las aguas de refrigeración, siempre que no estén contaminadas, no deben tratarse con el resto de aguas residuales y procurar siempre los sistemas de recirculación permitiendo sólo el consumo para reponer las perdidas por evaporación.
- En la mayoría de los casos, las fugas son previsibles y por tanto evitables mediante el uso de técnicas adecuadas, la toma de medidas preventivas y un correcto mantenimiento. Deben considerarse las zonas de una planta con posibilidades de fugas en los diseños iniciales, así como cuando se plantean modificaciones de las instalaciones, de forma que se contemplen sistemas de contención para mantener y controlar los vertidos en zonas intermedias al foco.

Además de estas medidas preventivas, existen técnicas disponibles viables desde el punto de vista económico en función de la instalación, que contemplan los procedimientos electrolíticos (neutralización) para el tratamiento de los efluentes. Su eficacia es variable en función del proceso pero, por regla general, estas técnicas permiten una alta recuperación de los metales además de conseguir unos niveles aceptables en cuanto a la contaminación residual de los efluentes vertidos.

Residuos

Se debe de incentivar el desarrollo de técnicas y procesos que permitan en lo posible la disminución de la generación de residuos y procurar, siempre que sea posible, el reciclado en la propia planta.



9. TÉCNICAS EMERGENTES

Se recogen a continuación los procesos, técnicas, tecnologías y alternativas que bien por su poca implantación, bien por estar en fase piloto o a escala laboratorio, se deben considerar como técnicas emergentes dentro del sector de la metalurgia del zinc.

9.1 Procesos pirometalúrgicos

Proceso KIVCET

Es un proceso continuo aplicable tanto a la metalurgia primaria como secundaria, que en esencia consiste en la tostación y fusión de las cargas de concentrado mediante la combinación de un reactor ciclónico de llama con un horno de resistencia de llama. El proceso de fusión se realiza en atmósfera de oxígeno y los gases residuales salen del horno a 1.250-1.350°C conteniendo un 80-85% de dióxido de azufre en volumen, y óxidos metálicos que seguidamente son reducidos por carbón, obteniéndose distintos productos de acuerdo al concentrado.

Sustitución por procesos hidrometalúrgicos

Las principales ventajas que ofrecen los procesos hidrometalúrgicos frente a los pirometalúrgicos, además de la práctica eliminación de los efluentes o emisiones gaseosas, es la alta pureza que puede llegar a obtenerse en los productos. Es cierto que se originan mayor cantidad de efluentes líquidos pero éstos pueden tener, según se diseñen los procesos, una carga contaminante muy pequeña.

Otra de las ventajas que presentan estos procesos es que permiten la obtención del metal a partir de concentrados y de materiales pobres en mineral. Su potencial flexibilidad permite tanto su aplicación en la metalurgia primaria como en la secundaria.

9.2 Procesos hidrometalúrgicos

Además de las mejoras introducidas en los procesos hidrometalúrgicos clásicos descritas en capítulos anteriores, en este apartado se citan otras posibilidades que actualmente están en fase de implantación.

- Proceso COMPREX vía sulfato para la recuperación de Zn, Cu y Pb.
- Proceso ZINCLOR vía cloruro, que permite la recuperación de zinc de concentrados comerciales y está basado en la electrólisis mediante la celda METCLOR. Se pueden obtener materiales de elevada calidad (99,99%).
- Proceso CUZCLOR para tratar concentrados globales de Pb-Cu-Zn con partículas de mayor tamaño que las requeridas en la flotación diferencial para obtener los concentrados utilizados en los procesos convencionales de fundición. Entre otras ventajas, este proceso permite a escala de planta piloto, menores consumos de energía, mayor recuperación del metal y menores consumos de recursos (agua y reactivos) a costes de inversión asumibles.



10. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

10.1 Problemática medioambiental y carencias tecnológicas

Desde el punto de vista medioambiental, las instalaciones industriales productoras de zinc tanto primario como secundario, se enfrentan a problemas de contaminación atmosférica, residuos y del agua.

De manera resumida se establecen, según el medio potencialmente afectado, los aspectos medioambientales significativos y algunas soluciones que pueden emplearse.

Contaminación atmosférica

Durante las distintas operaciones en la producción de zinc, se emiten a la atmósfera gases (productos de tostación: HCl, HF, dióxido de azufre y nieblas ácidas) y partículas de distinta índole.

Generalmente, para la eliminación de partículas se emplean dispositivos clasificados de acuerdo al fenómeno físico (fuerza centrífuga, fuerza electrostática) o técnica (lavado, filtración) en los que se basan. Entre los dispositivos basados en la fuerza centrífuga se encuentran los ciclones y en el caso de los dispositivos basados en la fuerza electrostática aparecen los electrofiltros. Como técnica de lavado y filtración están los filtros de mangas. Para reducir la contaminación atmosférica debida al SO₂, es usual en la industria del zinc la recuperación como ácido sulfúrico en plantas de producción del mismo.

Contaminación del agua

Como consecuencia de las distintas operaciones del proceso productivo, se generan aguas residuales que deben ser tratadas antes de su vertido, ya que tendrán que cumplir la legislación específica aplicable a la actividad.

Los contaminantes que pueden aparecer en las aguas residuales de una planta de producción de zinc son: arsénico, selenio, zinc, cadmio, cobre, cobalto, níquel, hierro, plomo, manganeso, antimonio, talio, compuestos de azufre (sulfúrico, sulfatos, SO₄), nitrógeno amoniacal y DBO. Para su purificación se llevan a cabo distintos tratamientos como:

- Separación de sólidos
- Vertido, reciclado o reutilización del agua tratada.
- Neutralización/precipitación

Residuos

Durante el tratamiento térmico de minerales y concentrados, los gases de tostación arrastran impurezas que deben eliminarse. En el tratamiento de las aguas residuales se generan lodos, que presentan metales pesados y una cierta acidez o basicidad dependiendo del tratamiento que se ha realizado sobre la corriente de agua.

Las alternativas para el tratamiento de residuos metalúrgicos dependen de si el residuo es o no reciclable. Si lo es, la mejor alternativa es reciclarlo en el mismo lugar donde se ha generado, pero si desde el punto de vista económico y técnico no es viable debe ser enviado a una planta de reciclado.

Si el residuo no es reciclable, debe procurarse una minimización de su impacto ambiental, con depósito definitivo en el lugar de producción o lo más próximo posible al mismo.

10.2 Recomendaciones y actuaciones previstas

Se demanda la elaboración de una legislación sectorial que contemple las particularidades de las instalaciones del sector. Los objetivos que deberían cumplirse con esta demanda es la actualización de la legislación que les afecta, que sirva de referencia para todo el territorio nacional y, en su caso, contar con las especificaciones de la futura transposición de la Directiva IPPC.

Asimismo, se considera imprescindible la coordinación entre todas las autoridades ambientales en lo que a la tramitación, actualización y revisión de permisos se refiere, de tal forma que en lo posible, se dependa de una única autoridad que sea la que diseñe un único procedimiento administrativo para tales fines.

También se demanda la existencia de unos procedimientos de control e inspección con una mínima homogeneidad de criterios, que sean de obligado cumplimiento y aplicación en todo el territorio nacional, para evitar los posibles favoritismos entre unas y otras regiones, lo cual perjudicaría seriamente al sector desde el punto de vista competitivo.

Se hace necesario dotar al sector de una normalización legalizada para la realización de ensayos que permitan la caracterización de residuos y su posible clasificación, si procede, como peligrosos e incorporar límites alcanzables y no utópicos, con la técnica disponible actualmente.

Los trabajos a nivel europeo para la determinación de las MTD's están muy avanzados ya que comenzaron en el año 1998. Junto a la metalurgia no ferrea (Grupos de Trabajo Técnicos número 6 y 7), se están desarrollando los trabajos del epígrafe 6.8 relativo a la fabricación de carbón y electrografito.



Colaboran:

 **CONFEMETAL**

Ejecución Técnica:

 **1GI** TECNOLOGÍA Y
GESTIÓN DE LA
INNOVACIÓN
MEDIO AMBIENTE Y CALIDAD