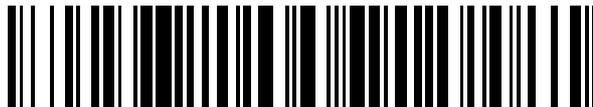


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 562 621**

51 Int. Cl.:

G21F 9/06 (2006.01)

G21F 9/30 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.04.2012 E 12425082 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.11.2015 EP 2657943**

54 Título: **Procedimiento para eliminar el 137Cs de polvos de EAF contaminados**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
07.03.2016

73 Titular/es:

**CIANCHI, ALDO (50.0%)
Viale San Marco 10
30173 Mestre (VE), IT y
DEGETTO, SANDRO (50.0%)**

72 Inventor/es:

**CIANCHI, ALDO y
DEGETTO, SANDRO**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 562 621 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para eliminar el ^{137}Cs de polvos de EAF contaminados

Campo técnico

La presente invención se refiere a un procedimiento para tratar polvos de horno de arco eléctrico (EAF).

- 5 En particular, la invención se refiere a un procedimiento para eliminar el contenido en ^{137}Cs de polvos de EAF contaminados.

Adicionalmente, la presente invención se refiere a una planta para llevar a cabo el procedimiento para eliminar el contenido en ^{137}C de polvos de EAF contaminados.

- 10 Adicionalmente, la presente invención se refiere al uso de agentes de desestabilización químico-física, en especial, agentes de oxidación-reducción o redox, para obtener polvos de EAF descontaminados de ^{137}Cs .

Técnica anterior conocida

En las industrias de fabricación de acero basado en chatarra ferrosa, la fusión accidental de fuentes radiactivas en los hornos de fusión representa un suceso desafortunadamente ocasional, en el que se han visto implicadas varias factorías en Italia, Europa y en todo el mundo durante los últimos años.

- 15 La mejora continua en los sistemas de control de materiales ferrosos que entran en plantas ha reducido ciertamente el número de tales eventos; no obstante, las diferentes fases de control, empezando con el examen radiométrico de los materiales de entrada hasta las inspecciones visuales finales, no pueden garantizar que la chatarra esté totalmente exenta de materiales extraños, en particular, de fuentes radiactivas.

- 20 Cuando tal suceso desafortunado y no intencionado implica fuentes huérfanas de ^{137}Cs , dicho elemento radiactivo se convierte totalmente en el estado de vapor durante el proceso de fusión (temperatura del horno de fusión: $1.400\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $1.700\text{ }^{\circ}\text{C}$) y, a continuación, una vez enfriado, se mezcla con los polvos producidos durante dicho proceso de fusión; tales polvos no son liberados al ambiente exterior gracias a sistema adecuados y eficientes de filtración.

- 25 La concentración de actividad presente en tales polvos depende de las características de la fuente fundida, cuya actividad puede variar desde unos pocos MBq a cientos de GBq, pero también de la dispersión y mezcla de los polvos contaminados con otros polvos no radiactivos ya presentes en la planta.

- Por tanto, la cantidad de polvos contaminados puede afectar a la masa total de varias cientos de toneladas, variando las concentraciones de actividad desde valores menores de 380 Bq/kg , que es el umbral generalmente aceptado para manipular libremente los polvos sin prescripciones radiológicas, hasta valores que superan los 500.000 Bq/kg .

- 30 Como consecuencia, tales polvos radiactivos deben ser aislados o sometidos a tratamientos adecuados de descontaminación para desclasificar los mismos de los polvos no radiactivos.

En el campo técnico de referencia la práctica más común consiste en segregar en el interior de emplazamientos de almacenamiento adecuados; es evidente que esta técnica no es concluyente en términos de descontaminación.

- 35 Adicionalmente, en el caso específico de ^{137}Cs , el período de semidesintegración es de más de 30 años; se deduce que el tiempo de segregación para reducir el valor de radiactividad por debajo del valor umbral de liberación no condicional (380 Bq/kg) es de aproximadamente 300 años.

- 40 Los tratamientos de descontaminación estudiados hasta ahora son muy pocos; los siguientes son solo dos publicaciones encontradas en las que se cita de forma explícita ^{137}Cs como contaminante de polvos de EAF: J.M. Arnal *et al*, "Management of Radioactive Ashes after a ^{137}Cs Source Fusion Incident", 11th IRPA - International Radiation Protection Association International Congress, Madrid, España, 23-28 de mayo, 2004 y la patente de Estados Unidos número 5.570.469 concedida el 29 de octubre de 1996 a nombre de Soderstrom *et al*.

- 45 El tratamiento descrito en la publicación científica antes citada a nombre de J.M. Arnal *et al*. proporciona la lixiviación de polvos contaminados con agua destilada a la cual se añade una sal de cesio no radiactiva (CsCl) para aprovechar el efecto de intercambio isotópico; el proceso se lleva a cabo en un medio ácido (pH aproximadamente 5) y a temperatura ambiente; la duración del proceso de extracción completo es de aproximadamente 24 horas; el rendimiento del tratamiento, después de cuatro etapas de extracción, fue de un 90 %.

El tratamiento descrito en la patente de Estados Unidos antes citada proporciona un proceso de lixiviación en dos etapas, llevándose a cabo ambas etapas en un medio ácido; en la segunda etapa se añade una sal de cesio no radiactiva (como en el caso anterior); el rendimiento del tratamiento es de aproximadamente un 90 %.

- 50 Los dos procedimientos antes citados, en la actualidad los únicos conocidos específicos para la descontaminación de ^{137}Cs presente en polvos de EAF contaminados, no son muy convenientes en términos económicos, por la complejidad

de las operaciones necesarias, y en términos de eficiencia de descontaminación, que en ambos casos se espera que sea de un 90 %.

Más prometedores que los procedimientos descritos antes parece ser la lixiviación alcalina bajo condiciones bien definidas (pH, temperatura y tiempos de contacto) como se describe en la patente italiana número IT 1 358 799.

- 5 El procedimiento de acuerdo con la patente italiana antes citada establece que los polvos contaminados con materiales radiactivos se someten a lavado con agua en condiciones de pH = 9 a 13 (polvos de EAF, de hecho, contienen óxidos de Ca, K y Na que, en presencia de agua, crean un medio definitivamente básico), preferiblemente bajo agitación y a una temperatura de al menos 60 °C; el rendimiento del tratamiento supera el 95 %.

- 10 El procedimiento de acuerdo con la patente italiana antes citada se ha aplicado con éxito para descontaminar totalmente aproximadamente 500 toneladas de polvos con concentraciones de actividad de ¹³⁷Cs en el intervalo de 380 Bq/kg hasta 25.000 Bq/kg, con un valor promedio de aproximadamente 5.000 Bq/kg.

- 15 A pesar de que el rendimiento positivo anterior (rendimiento de descontaminación eficaz > 95 %), dicho tratamiento existente no sería adecuado para conseguir una descontaminación de ¹³⁷Cs por debajo de 380 Bq/kg, 1.000 Bq/kg o 10.000 Bq/kg, con valores promedio de contaminación iniciales de 7.600 Bq/kg, 20.000 Bq/kg o 200.000 Bq/kg respectivamente (suponiendo un rendimiento preventivo de 95 %).

- 20 Se desea señalar aquí que, desde el punto de vista radiológico, el valor de 380 Bq/kg representa un nivel generalmente aceptado para la liberación incondicional; el valor de 1.000 Bq/kg es el nivel por debajo del cual el material se considera "no radiactivo"; el valor de 10.000 Bq/kg es el nivel máximo aceptable para emplazamientos controlados para residuos peligrosos; y en cuanto a niveles mayores de 10.000 Bq/kg, los materiales deben confinarse en almacenes radiactivos especiales.

Por tanto, como se ya ha citado antes y en particular, en presencia de materiales radiactivos que tienen un nivel mayor de 10.000 Bq/kg, hasta ahora, según nuestro conocimiento, nunca se han tenido en cuenta tecnologías de tratamiento alternativas al confinamiento (con la excepción del caso antes citado).

- 25 Por tanto, existe todavía la necesidad de identificar un procedimiento que tenga una mejor eficacia, es decir, que sea capaz de eliminar el contenido en ¹³⁷Cs menor de 380 Bq/kg partiendo de polvos de EAF contaminados con valores promedios mayores (incluso que superen los 100.000 Bq/kg).

- 30 Además, los autores de la invención han observado que el procedimiento de acuerdo con la patente italiana antes citada permite reducir el contenido en ¹³⁷Cs presente en polvos contaminados de aproximadamente 20 - 25 veces, representando esto un límite sustancialmente insuperable debido a que la repetición de las operaciones de lixiviación no conduce a una reducción sustancial de los residuos radiactivos en los polvos tratados; en otras palabras, al menos parte del ¹³⁷Cs parece estar bajo una forma químico-física que no puede ser sometida a lixiviación alcalina.

- 35 Una posible explicación para este hecho podría derivarse de la composición de los polvos de EAF, cuyas características químicas mineralógicas han sido explicadas en varios estudios en la bibliografía tales como, por ejemplo, F.M. Martins *et al.*, "Mineral phases of weathered and recent EAF dust", J. of Hazardous Material 154 (2008) 417-425; J.C.M. Machado *et al.*, "Characterization Study of EAF Dust Phases", Materials Research 9 (2006) 41-45; C.Z. Rizescu *et al.*, "Characterization of Steel Mill EAF dust", Advances in Waste Management -ISSN:1790-5095ISBN:978-960-474-190-8.

Una composición química típica de los polvos de EAF comprende (% en peso): Fe 30-40 %; Zn 10-15 %; Ca 5-10 %; Si 3-4 %; Mg 1-2 %; K 1-2 %; Pb 1-2 %, Mn 1-2 %, Al 0,5-1 %, Cu 0,2-0,5 %; S 0,2-0,5 %.

- 40 Desde el punto de vista mineralógico, la presencia de varias especies es conocida tales como, por ejemplo, la Franklinita (ZnFe₂O₄), la Cincita (ZnO), la Magnetita (Fe₃O₄), la Laurionita (Pb(OH)Cl), justificando de este modo la hipótesis de que al menos parte del ¹³⁷Cs puede estar presente bien como Cs-ferrita o como (K⁺, Cs⁺)-β-ferrita [véase: Shigero Ito *et al.*, Solid State Ionics 72(1994)300], siendo estas formas estables bajo condiciones alcalinas.

- 45 Por otro lado, la magnetita, y otras ferritas, son bien conocidas por poder capturar el cesio [véase, por ejemplo: Tao Yang *et al.*, Surface Science 603(2009)78]; la posterior elución de cesio absorbido sobre la magnetita y otras ferritas podría realizarse por acidificación, pero teniendo en cuenta la solubilización simultánea de otras especies posiblemente presentes y sensibles al medio ácido.

- 50 Puesto que el procedimiento antes citado de lixiviación alcalina de acuerdo con la patente italiana número 1 358 799 está limitado en términos de eficiencia de eliminación en los tratamientos de descontaminación, en especial para el tratamiento de forma útil de polvos contaminados con un mayor contenido promedio de ¹³⁷Cs, podría considerarse llevar a cabo una lixiviación ácida después de la lixiviación alcalina, lo cual podría ser útil, en principio, para atacar las ferritas; sin embargo, esto implicaría una disolución significativa de los óxidos de hierro también presentes (de forma específica, Fe₂O₃) que tendría lugar mucho más fácilmente que el ataque de las mismas ferritas, creando una situación totalmente inconveniente para la posterior separación de ¹³⁷Cs.

Por tanto, existe aun la necesidad de identificar un procedimiento que evite la solubilización de óxidos de hierro y permita un ataque más específico del ^{137}Cs presente en los polvos de EAF contaminados.

Finalmente, existe una necesidad percibida de identificar un procedimiento que también implique una disminución en el consumo de materiales usados en el tratamiento de descontaminación.

5 **Objetos y sumario de la invención**

Por tanto, es un objeto de la presente invención proporcionar un procedimiento para superar los inconvenientes de las soluciones técnicas previas, tanto en términos de consumo de materiales como en términos de eficacia de la descontaminación.

10 En particular, es un objeto de la presente invención proporcionar un procedimiento para eliminar el contenido de ^{137}Cs por debajo de 380 Bq/kg partiendo de polvos de EAF contaminados con elevados valores promedio (incluso que superen 100.000 Bq/kg).

También es un objeto de la presente invención proporcionar un procedimiento que supere los límites existentes actualmente en términos de eficacia de eliminación del ^{137}Cs presente en los polvos contaminados.

15 También es un objeto de la presente invención proporcionar un procedimiento que evite la solubilización de los óxidos de hierro durante el tratamiento de descontaminación de polvos de EAF contaminados con ^{137}Cs .

Finalmente, es un objeto de la presente invención proporcionar un procedimiento que implique una disminución en el consumo de materiales usados en el tratamiento de descontaminación.

Adicionalmente, la presente invención proporciona una planta para llevar a cabo el procedimiento para eliminar el ^{137}Cs de polvos de EAF contaminados.

20 Adicionalmente, la presente invención proporciona el uso de agentes de desestabilización químico-física, de forma específica, agentes de oxidación-reducción o redox, para obtener polvos de EAF descontaminados de ^{137}Cs ; estos agentes químico-físicos causan esencialmente una variación en el estado de oxidación del sistema, que puede comprobarse tanto en el campo hidrometalúrgico como en el campo pirometalúrgico.

25 Estos y otros objetos de la presente invención se consiguen por medio del procedimiento que comprende las características reivindicadas en las reivindicaciones adjuntas, que forman parte integral de la presente invención descripción.

30 Partiendo de la observación de los autores de la invención del hecho de que, como se ha descrito previamente con detalle, el ^{137}Cs está presente en los polvos contaminados, al menos en parte, bajo una forma químico-física que no puede someterse a lixiviación alcalina, el procedimiento de acuerdo con la presente invención tiene como objetivo facilitar la liberación de cesio desestabilizando el sistema de absorción, por ejemplo, llevando a cabo una reducción química bajo las mismas condiciones alcalinas.

Los autores de la invención creen que la reducción electroquímica de los óxidos de hierro, en un medio alcalino, también está dentro del alcance más amplio de las reacciones de reducción.

35 Aunque la invención es susceptible de diversas modificaciones e implementaciones alternativas, a continuación se describirán con detalle algunas realizaciones de la misma, en particular, por medio de ejemplos ilustrativos.

Se entenderá, no obstante, que no se pretende limitar la presente invención a las realizaciones específicas descritas sino que, por el contrario, la invención pretende abarcar todas las modificaciones, implementaciones alternativas y equivalentes que estén dentro del alcance de la invención tal como se define en las reivindicaciones adjuntas.

40 En la siguiente descripción, por tanto, el uso de "por ejemplo", "etc." y "o" denota alternativas no exclusivas sin limitación, a no ser que se indique de otro modo.

El uso de "que incluye" significa "que incluye, pero no se limita a", a no ser que se indique de otro modo.

En la siguiente descripción, además, el término "polvos de EAF contaminados" denota polvos recogidos corriente abajo del horno de fusión, después de la etapa de enfriamiento, en el interior del sistema de filtración o en el depósito de almacenamiento de los polvos.

45 **Descripción detallada de la invención**

El procedimiento para eliminar el ^{137}Cs de polvos de EAF contaminados de acuerdo con la presente invención comprende las siguientes etapas:

i) suministrar una cantidad de polvos de EAF contaminados con ^{137}Cs , incluso con un valor promedio inicial > 10.000 Bq/kg;

ii) someter los polvos a una reacción de desestabilización químico-física, de forma específica, a una reacción de oxidación-reducción o redox; y

iii) después de la reacción de desestabilización químico-física, por oxidación-reducción ii) se obtiene la liberación de cesio.

5 En este punto, se desea especificar que los polvos de EAF contaminados con ^{137}Cs tratables por el procedimiento de acuerdo con la presente invención pueden tener cualquier valor de concentración de radiactividad inicial, aunque dicho procedimiento está dirigido fundamentalmente al tratamiento de polvos que tienen un valor promedio inicial también > 10.000 Bq/kg como se ha indicado antes; el procedimiento de acuerdo con la presente invención funciona independientemente de la concentración inicial y el valor de 10.000 Bq/kg tiene, en la actualidad, un valor tabulado de referencia puesto que representa el límite por encima del cual las regulaciones en vigor requieren costosos sistemas de contención para los polvos contaminados.

Opcionalmente, después de la etapa a la que se hace referencia en el punto i), los polvos de EAF contaminados pueden someterse a un tratamiento previo que consiste sustancialmente en una lixiviación alcalina con agua.

15 Como se ha citado antes, la principal dificultad a superar, para la cual los autores de la invención han encontrado de forma sorprendente la presente solución técnica, está representada por la absorción de cesio sobre magnetita y otras ferritas.

En este punto, los polvos de EAF contaminados se someten a una reacción de desestabilización químico-física.

20 La desestabilización químico-física puede producirse bien por reducción o por oxidación de los polvos de EAF contaminados; los autores de la invención creen que la reducción electroquímica de los óxidos de hierro, en un medio alcalino, también está dentro del campo más amplio de las reacciones de reducción.

A su vez, la desestabilización químico-física puede producirse tanto en el campo hidrometalúrgico como en el campo pirometalúrgico.

Finalmente, también es posible combinar la desestabilización químico-física por oxidación con la de reducción, e incluso adecuadamente combinar los campos de operación.

25 A continuación, se ilustrarán con detalle algunas realizaciones preferibles de la invención; en particular, la invención se describirá ahora mejor con referencia a los siguientes ejemplos.

30 Los Ejemplos 1 a 6 muestran el efecto positivo obtenido con un agente reductor en la extracción de ^{137}Cs recalcitrante presente en una muestra de polvos tratada con un procedimiento de lixiviación; estos ejemplos muestran el porcentaje del ^{137}Cs extraído (adicionalmente al referido a la lixiviación sola) como función de la concentración del agente reductor que se usó.

El Ejemplo 7 muestra el efecto positivo obtenido con un agente oxidante en la extracción de ^{137}Cs recalcitrante presente en una muestra de polvos ya tratados con el procedimiento de lixiviación.

El Ejemplo 8 compara las ventajas obtenidas cuando se usa directamente el agente reductor con respecto a una extracción previa por lixiviación.

35 Los Ejemplos 9 y 10 se refieren a dos modos adicionales y diferentes de desestabilización por reducción.

El Ejemplo 11 se refiere a la desestabilización químico-física por oxidación.

Procedimiento de reducción u oxidación en el campo hidrometalúrgico

El procedimiento para eliminar el ^{137}Cs de polvos de EAF contaminados de acuerdo con una primera realización, en el campo hidrometalúrgico, de la presente invención comprende las siguientes etapas:

40 i) suministrar una cantidad de polvos de EAF contaminados con ^{137}Cs , que tienen un valor promedio inicial también > 10.000 Bq/kg;

ii) someter los polvos a una reacción de desestabilización químico-física por reducción, también electroquímicamente, o por oxidación; y

45 iii) después de la reacción de desestabilización químico-física por reducción, también electroquímicamente, o por oxidación, obtener la liberación de cesio en una solución.

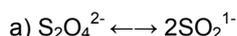
Como se ha indicado antes, los polvos de EAF contaminados con ^{137}Cs tratables con el procedimiento de acuerdo con la presente invención pueden tener cualquier valor de concentración de radiactividad inicial, ya sea mayor o menor que 10.000 Bq/kg.

Cuando los polvos a tratar ya se han sometido a una lixiviación de acuerdo con la patente italiana número 1 358 799,

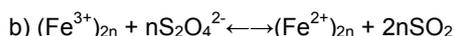
los polvos de EAF pretratados se añaden con un agente basificador, para mantener las mismas condiciones alcalinas previas, además de con un agente reductor u oxidante.

Preferiblemente, el agente basificador es NaHCO₃, pero pueden usarse también otras sustancias adecuadas para producir soluciones básicas.

- 5 Preferiblemente, el agente reductor es Ditionita, el uso de la cual es conocido para extraer Fe de suelos (bajo las diferentes formas en las que está presente) y para reducir cromatos. La Ditionita es un sulfuro que contiene oxianiones que, en una solución acuosa, forma rápidamente dos radicales sulfoxilo de acuerdo con la siguiente reacción a):



- 10 Estos radicales causan la reducción de hierro (III), también presente en las ferritas, de Fe(III) a Fe(II) de acuerdo con la siguiente reacción b):

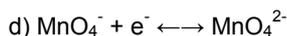


permitiendo la liberación en una solución de los iones Cs que fueron capturados en la superficie de las ferritas.

Preferiblemente, el agente oxidante es Permanganato Potásico, que actúa en una solución débilmente alcalina de acuerdo con la reacción c):



o en una solución fuertemente alcalina de acuerdo con la reacción d):



De forma simultánea, el Fe²⁺ se oxida a Fe³⁺.

- 20 La reacción de oxidación implica evidentemente también la oxidación del resto de especies químicas que estén presentes, pero esto es irrelevante para la liberación de ¹³⁷Cs.

Las condiciones de operación bajo las cuales tienen lugar las reacciones de reducción u oxidación son: una temperatura que varía de 20 °C a 100 °C, preferiblemente de 80 °C, y un tiempo de reacción que varía de 20 minutos a 1,5 horas, preferiblemente de aproximadamente 1 hora.

- 25 A mayor temperatura, más rápida es la desestabilización química; el tiempo de reacción también se ve afectado entonces por la posible agitación así como por el tamaño de partículas de los polvos (tiempos limitados corresponden a un tamaño de partículas fino; tiempos más prolongados corresponden a un tamaño de partículas más grueso).

La presente realización de la invención se describirá a continuación con detalle con referencia a los Ejemplos 1 a 6 siguientes que muestran el efecto específico causado por el agente reductor con respecto al tratamiento de lixiviación solo.

- 30 Dichos ejemplos ilustran una primera serie de pruebas experimentales en las cuales las muestras de polvos usadas, inicialmente tratadas de acuerdo con una lixiviación alcalina con agua, tienen un contenido residual de ¹³⁷Cs de aproximadamente 500 Bq/kg, tal como para ser resistentes a una posterior lixiviación.

- 35 Estos ejemplos confirman lo que se indicó antes, a saber, que el procedimiento de acuerdo con la presente invención permite tratar polvos de EAF contaminados con ¹³⁷Cs que tienen cualquier valor de concentración de radiactividad inicial, ya sea menor o mayor que 10.000 Bq/kg, e incluso concentraciones muy bajas, de 500 Bq/kg, como se muestra a continuación.

Las pruebas de ataque reductor se llevaron a cabo en esta muestra para verificar la posibilidad de llevar a cabo la desestabilización química del complejo Cs-ferritas con el fin de llevar a efecto el rendimiento de extracción.

Se eligió NaHCO₃ como agente basificador y se eligió Ditionita como agente reductor.

40 Ejemplo 1

Una cantidad de 75 g de polvos contaminados, con un contenido residual de ¹³⁷Cs de aproximadamente 500 Bq/kg, se suspendió en 150 ml de agua; a continuación se añadieron 0,4 g de NaHCO₃ y 0,2 g de Ditionita (0,27 % en peso).

La solución se mantuvo a una temperatura de aproximadamente 80 °C durante 1 hora y seguidamente se centrifugó.

- 45 La cantidad de ¹³⁷Cs que pasó a solución, que se encontró que era de 20,9 % del total presente en el polvo contaminado, se determinó por análisis radiométrico.

Ejemplo 2

ES 2 562 621 T3

Se añadió la misma cantidad de polvos contaminados considerados en el Ejemplo 1 con una cantidad igual de NaHCO_3 y con 0,3 g de Ditionita (0,40 % en peso).

De igual forma que el Ejemplo 1, la solución se mantuvo a una temperatura de aproximadamente 80 °C durante 1 hora, y seguidamente se centrifugó.

- 5 Mediante la misma técnica usada en el Ejemplo 1 se determinó por tanto la cantidad de ^{137}Cs que pasó a solución, que se encontró que era de 25,3 %.

Ejemplo 3

Se añadió la misma cantidad de polvos contaminados considerados en el Ejemplo 1 con una cantidad igual de NaHCO_3 y con 0,5 g de Ditionita (0,67 % en peso).

- 10 De igual forma que el Ejemplo 1, la solución se mantuvo a una temperatura de aproximadamente 80 °C durante 1 hora, y seguidamente se centrifugó.

Mediante la misma técnica usada en el Ejemplo 1 se determinó por tanto la cantidad de ^{137}Cs que pasó a solución, que se encontró que era de 38,6 %.

Ejemplo 4

- 15 Se añadió la misma cantidad de polvos contaminados considerados en el Ejemplo 1 con una cantidad igual de NaHCO_3 y con 1,5 g de Ditionita (2 % en peso).

De igual forma que el Ejemplo 1, la solución se mantuvo a una temperatura de aproximadamente 80 °C durante 1 hora, y seguidamente se centrifugó.

- 20 Mediante la misma técnica usada en el Ejemplo 1 se determinó por tanto la cantidad de ^{137}Cs que pasó a solución, que se encontró que era de 54,5 %.

Ejemplo 5

Se añadió la misma cantidad de polvos contaminados considerados en el Ejemplo 1 con una cantidad igual de NaHCO_3 y con 3 g de Ditionita (4 % en peso).

- 25 De igual forma que el Ejemplo 1, la solución se mantuvo a una temperatura de aproximadamente 80 °C durante 1 hora, y seguidamente se centrifugó.

Mediante la misma técnica usada en el Ejemplo 1 se determinó por tanto la cantidad de ^{137}Cs que pasó a solución, que se encontró que era de 58,8 %.

Ejemplo 6

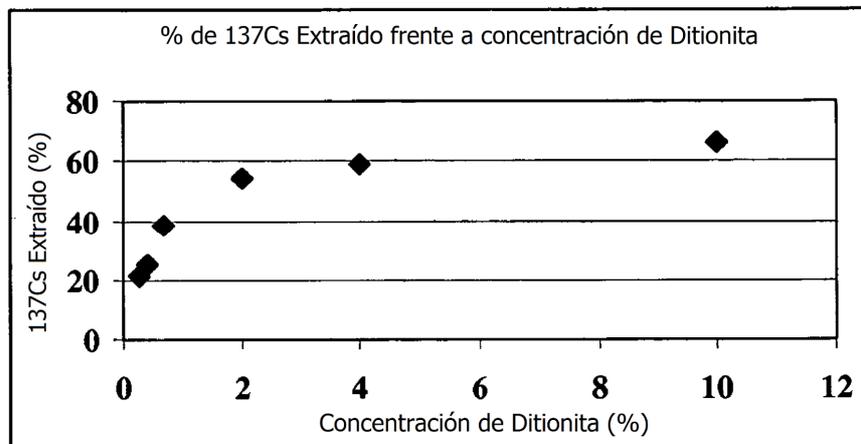
- 30 Se añadió la misma cantidad de polvos contaminados considerados en el Ejemplo 1 con una cantidad igual de NaHCO_3 y con 7,5 g de Ditionita (10 % en peso).

De igual forma que el Ejemplo 1, la solución se mantuvo a una temperatura de aproximadamente 80 °C durante 1 hora, y seguidamente se centrifugó.

Mediante la misma técnica usada en el Ejemplo 1 se determinó por tanto la cantidad de ^{137}Cs que pasó a solución, que se encontró que era de 66,2 %.

- 35 Los resultados se resumen en la tabla y gráfico siguientes:

<i>Ejemplo</i>	% Ditionita	% de ^{137}Cs extraído
1	0,27	20,9
2	0,40	25,3
3	0,67	38,6
4	2,00	54,5
5	4,00	58,8
6	10,00	66,2



5 Como puede observarse a partir de las pruebas experimentales llevadas a cabo, aumentando la concentración de Ditionita, se obtiene un aumento progresivo de la extracción; no obstante, puede apreciarse que a partir de un contenido en Ditionita del 2 % en adelante, se produce una ralentización significativa del rendimiento de extracción.

Estos datos se han interpretado en términos de liberación del ¹³⁷Cs presente en la parte más superficial de las ferritas después de destrucción por reducción de la red cristalina (por reducción desde Fe(III) a Fe(II), como se ha indicado antes).

10 Por tanto, resulta evidente que la reducción llevada a cabo por la Ditionita permitió una descontaminación adicional del material de partida, es decir, de los polvos contaminados pretratados por lixiviación alcalina.

Ejemplo 7

En este ejemplo se usó la misma cantidad de polvos contaminados considerados en el Ejemplo 1, que se añadieron con una cantidad igual de NaHCO₃ y con 1,8 g de KMnO₄ (2,4 % en peso) en forma de una solución concentrada.

15 De igual forma que el Ejemplo 1, la solución se mantuvo a una temperatura de aproximadamente 80 °C durante 1 hora, y seguidamente se centrifugó; la solución final tenía un color violeta claro.

Mediante la misma técnica usada en el Ejemplo 1 se determinó por tanto la cantidad de ¹³⁷Cs que pasó a solución, que se encontró que era de 41,3 %.

Por tanto, es evidente que también la oxidación (en este caso realizada con KMnO₄) permitió una descontaminación adicional del material de partida, es decir, de los polvos contaminados ya tratados por lixiviación alcalina.

20 Ejemplo comparativo 8

Este ejemplo compara el rendimiento de extracción de ¹³⁷Cs, obtenido tratando la misma cantidad de polvos de EAF, homogeneizados minuciosamente, mediante la lixiviación con agua (según la patente italiana número 1 358 799), con el rendimiento conseguido mediante una extracción llevada a cabo directamente con una solución que contiene Ditionita como agente reductor (2 % en peso con respecto a la masa de polvo a extraer).

25 En ambos casos, la temperatura de las soluciones fue la misma (80 °C), el pH igual a 12, mientras que el tiempo de extracción fue de 1 hora para ambas pruebas.

Se llevaron a cabo dos pruebas comparativas del rendimiento bajo las mismas condiciones: las operaciones llevadas a cabo con la solución que contiene el agente reductor condujeron a extraer una cantidad de ¹³⁷Cs significativamente mayor.

30 En la primera prueba se extrajo un porcentaje de un 48 % más que el obtenido con la lixiviación simple, mientras que en la segunda prueba se extrajo un porcentaje de un 51 % más que el obtenido con la lixiviación simple.

Este ejemplo muestra que no es necesario operar con polvos pretratados por lixiviación, sino que la descontaminación puede realizarse, de forma directa y ventajosa, con la solución que contiene el agente reductor.

35 Los autores de la invención creen que, para conseguir los mejores resultados, deberían presentarse condiciones más drásticas, tanto en términos de concentración del agente reductor como en términos de tiempo de reacción; este ajuste de las condiciones de operación, sin embargo, parece ser de poca ventaja en términos de rendimiento global del proceso.

Puesto que la desestabilización del sistema Cs-ferritas por reducción o por oxidación dio resultados alentadores, para la verificación y control se llevaron a cabo otras pruebas, que se centraron en técnicas alternativas a la reducción o la oxidación de los polvos.

Procedimiento de reducción en el campo pirometalúrgico

5 El procedimiento para eliminar el ^{137}Cs de polvos de EAF contaminados de acuerdo con una segunda realización, en el campo pirometalúrgico, de la presente invención comprende las siguientes etapas:

i) suministrar una cantidad de polvos de EAF contaminados con ^{137}Cs , que tienen un valor promedio inicial también > 10.000 Bq/kg;

ii) someter los polvos a una reacción de desestabilización químico-física por reducción a alta temperatura; y

10 iii) después de la reacción de desestabilización químico-física por reducción, obtener la liberación de cesio.

Como se ha indicado antes, los polvos de EAF contaminados con ^{137}Cs tratables con el procedimiento de acuerdo con la presente invención pueden tener cualquier valor de concentración de radiactividad inicial, ya sea mayor o menor que 10.000 Bq/kg.

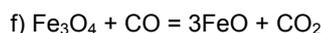
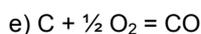
15 Agentes reductores típicos son C, H_2 y CH_4 ; la temperatura de reacción es mayor que 800 °C, preferiblemente de aproximadamente 1.000 °C.

La presente realización de la invención se describirá ahora mejor con referencia a los Ejemplos 9 y 10 siguientes, en los que se usaron dos sistemas "secos"; en particular en el Ejemplo 9 se usó carbón como agente reductor mientras que en el Ejemplo 10 se usó H_2 .

20 Estos ejemplos confirman también lo que se indicó anteriormente, a saber, que el procedimiento de acuerdo con la presente invención permite tratar polvos de EAF contaminados con ^{137}Cs que tienen cualquier valor de concentración de radiactividad inicial, ya sea menor o mayor que 10.000 Bq/kg, e incluso concentraciones muy bajas, de 500 Bq/kg, como se muestra a continuación.

Ejemplo 9

25 Se mezcló una cantidad de 50 g de polvos de EAF contaminados (500 Bq/kg) con polvo de carbón (5 % en peso) y se hicieron reaccionar de acuerdo con las siguientes reacciones e) y f):



La reacción se llevó a cabo a aproximadamente 1.000 °C y transcurrió hasta la formación de Fe(0).

El tiempo de reacción fue de aproximadamente 1 hora.

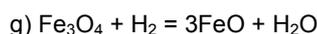
30 El resultado, en este caso, fue incluso más sorprendente; en realidad, sobre la muestra tratada de polvos de EAF, se observó la eliminación casi total del ^{137}Cs (contenido de ^{137}Cs presente en el residuo < 0,5 Bq abs.), mientras que el residuo consistía en Fe(0) y óxidos de Al y Si.

El ^{137}Cs se extrajo en el estado de vapor junto con otros elementos volátiles (Zn, Cd, etc.).

En el caso de reducción con polvo de carbón, también se usó con éxito un sistema de calentamiento por microondas.

35 Ejemplo 10

Se sometió una cantidad de 50 g de polvos de EAF contaminados (500 Bq/kg) a reducción directa en una atmósfera de H_2 de acuerdo con la siguiente reacción g):



La reacción se llevó a cabo a aproximadamente 1.000 °C.

40 El tiempo de reacción fue de aproximadamente 1 hora.

También en este caso el resultado fue sorprendente; en realidad, tras la salida del horno, se observó la eliminación casi total del ^{137}Cs de los polvos de EAF (contenido de ^{137}Cs presente en el residuo < 0,5 Bq abs.), mientras que el residuo consistía en Fe(0) y óxidos de Al y Si.

El ^{137}Cs se extrajo en el estado de vapor junto con otros elementos volátiles (Zn, Cd, etc.).

45 El uso de metano como agente reductor en la presente realización de la invención no se ilustra aquí por medio de un

ejemplo específico; sin embargo, se basa en la siguiente reacción h):



Las pruebas de desestabilización químico-física por reducción dieron excelentes resultados, puesto que se consiguió una descontaminación entre un 98 % y un 100 % del ^{137}Cs presente inicialmente en los polvos.

- 5 Puesto que la liberación de cesio a alta temperatura se ha producido por desestabilización por reducción del sistema como se muestra por los Ejemplos 9 y 10, los autores de la invención han considerado que, por analogía, la desestabilización por oxidación también podría ser eficaz para liberar el ^{137}Cs .

Por tanto, como verificación, se llevaron a cabo más pruebas centradas en sistemas de oxidación de los polvos.

Procedimiento de oxidación en el campo pirometalúrgico

- 10 El procedimiento para eliminar el ^{137}Cs de polvos de EAF contaminados de acuerdo con una tercera realización, en el campo pirometalúrgico, de la presente invención comprende las siguientes etapas:

i) suministrar una cantidad de polvos de EAF contaminados con ^{137}Cs , que tienen un valor promedio inicial también > 10.000 Bq/kg;

ii) someter los polvos a una reacción de desestabilización químico-física por oxidación a alta temperatura; y

- 15 iii) después de la reacción de desestabilización químico-física por oxidación, obtener la liberación de cesio.

Como se ha indicado antes, los polvos de EAF contaminados con ^{137}Cs tratables con el procedimiento de acuerdo con la presente invención pueden tener cualquier valor de concentración de radiactividad inicial, ya sea mayor o menor que 10.000 Bq/kg.

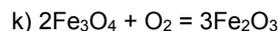
- 20 Agentes oxidantes típicos son O_2 , aire y aire enriquecido con oxígeno; la temperatura de reacción es mayor que 800 °C, preferiblemente de aproximadamente 1.000 °C.

La presente realización de la invención se describirá ahora mejor con referencia al Ejemplo 11 siguiente.

- 25 Este ejemplo confirma también lo que se indicó anteriormente, a saber, que el procedimiento de acuerdo con la presente invención permite tratar polvos de EAF contaminados con ^{137}Cs que tienen cualquier valor de concentración de radiactividad inicial, ya sea menor o mayor que 10.000 Bq/kg, e incluso concentraciones muy bajas, de 500 Bq/kg, como se muestra a continuación.

Ejemplo 11

Se sometió una cantidad de 50 g de polvos de EAF contaminados (500 Bq/kg) a oxidación usando, como agente oxidante, oxígeno del aire de acuerdo con la siguiente reacción k):



- 30 La reacción se llevó a cabo a aproximadamente 1.000 °C.

El tiempo de reacción fue de aproximadamente 1 hora.

En este caso la desestabilización del sistema Cs-ferritas a alta temperatura condujo a la formación de óxidos volátiles, entre los cuales el óxido de cesio, y a la formación de un residuo que consistía en Fe_2O_3 , óxidos de algunos metales y óxidos de Al, Si y Ca, con un contenido de ^{137}Cs presente en el residuo < 0,5 Bq abs.

- 35 Las pruebas de desestabilización químico-física por oxidación también dieron excelentes resultados, puesto que se consiguió una descontaminación de entre 98 % y 100 % del ^{137}Cs presente inicialmente en los polvos.

En conclusión, los autores de la invención creen que las pruebas experimentales descritas antes demuestran que la desestabilización químico-física, tanto por reducción como por oxidación, de polvos de EAF contaminados con ^{137}Cs es la clave para liberar y recuperar el contaminante radiactivo.

- 40 En el campo hidrometalúrgico la reacción llevada a cabo bajo condiciones de reducción suaves afecta principalmente a la mayoría de las capas superficiales de los materiales que han capturado el cesio y permite una reducción de más de un 60 % del ^{137}Cs recalcitrante para lixiviación alcalina.

- 45 No obstante, debe subrayarse, que una lixiviación alcalina preliminar claramente no es ni útil ni necesaria, puesto que es posible operar directamente sobre los polvos con una solución reductora como se demuestra por el Ejemplo comparativo 8.

Por otro lado, en la actualidad, el tratamiento hidrometalúrgico por oxidación parece ser menos favorable que el

reductor.

Los mayores rendimientos en términos de descontaminación se obtuvieron con ambos procedimientos pirometalúrgicos, en los que se obtiene la separación casi completa de dicho ^{137}Cs de dichos polvos.

5 Puede apreciarse aquí que, aunque estas pruebas experimentales se han llevado a cabo sobre determinadas cantidades de polvos de EAF que tienen determinados niveles de contaminación, el procedimiento de acuerdo con la presente invención puede extrapolarse a diferentes cantidades con diferentes niveles de contaminación radiactiva, ya sean mayores o menores de 10.000 Bq/kg, sobre la base de las reacciones que se mencionan en la presente descripción.

10 También es útil observar que la elección del procedimiento óptimo para eliminar ^{137}Cs de polvos de EAF contaminados entre las diferentes realizaciones descritas antes, con desestabilización reductora y/u oxidante (en el campo hidro- o pirometalúrgico) depende en mayor modo de la concentración inicial y de las características de contaminación del polvo de EAF a tratar, así como de la actividad final deseada (por ejemplo, < 380 Bq/kg o < 1.000 Bq/kg o < 10.000 Bq/kg).

15 A modo de ejemplo, se indica que, partiendo de una muestra de polvos de EAF que tienen un valor de contaminación inicial de 218.500 Bq/kg:

- con el tratamiento de lixiviación alcalina con agua, se obtuvo una reducción de radiactividad hasta un valor de 18.680 Bq/kg;

- operando directamente con la desestabilización reductora con Ditionita, se obtuvo una reducción de radiactividad hasta un valor de 9.285 Bq/kg; y

20 - con la desestabilización oxidante adicional (según el Ejemplo 11), se obtuvo una reducción de radiactividad hasta un valor < 380 Bq/kg con un rendimiento total cercano a 100 %.

25 Con el ejemplo anterior se pretende confirmar lo que se ha señalado anteriormente, a saber, que el procedimiento de acuerdo con la presente invención permite tratar polvos de EAF contaminados con ^{137}Cs que tienen cualquier nivel de radiactividad inicial, ya sea menor o mayor que 10.000 Bq/kg, e incluso a concentraciones muy altas, incluso > 200.000 Bq/kg como se muestra ahora.

Las reacciones de reducción y/u oxidación pueden llevarse a cabo en plantas tradicionales; no obstante, la aplicación de estas reacciones en el procedimiento de acuerdo con la presente invención, requiere ajustes específicos.

30 En realidad, la presencia de material radiactivo conlleva una serie de precauciones en términos de seguridad (de forma específica: blindaje del equipo, recipientes de contención, filtros y sistemas de control), que harían imposible el uso "sin más" de plantas convencionales.

Además, la recuperación de los "gases de escape" tiene, en este caso, todos los problemas peculiares debidos a la presencia del material radiactivo.

De forma más precisa, una planta para llevar a cabo el procedimiento de acuerdo con la realización en el campo hidrometalúrgico de la presente invención comprende:

35 - un reactor para llevar a cabo la reacción de desestabilización químico-física de los polvos de EAF contaminados con ^{137}Cs ;

- un sistema de separación y recuperación del ^{137}Cs de la solución de extracción de los polvos de EAF; y

- un sistema de recuperación de los polvos de EAF descontaminados.

40 Una planta para llevar a cabo el procedimiento de acuerdo con la realización en el campo pirometalúrgico de la presente invención comprende:

- un horno para llevar a cabo la reacción de desestabilización químico-física reductora u oxidante de los polvos de EAF contaminados con ^{137}Cs ;

- un sistema de separación y recuperación del ^{137}Cs extraído de los polvos de EAF; y

- un sistema de recuperación de los polvos de EAF descontaminados.

45 En el campo pirometalúrgico, el sistema puede alimentarse directamente con los polvos de EAF contaminados, como se ha descrito antes, pero también, en su caso, con polvos residuales que provienen de un tratamiento hidrometalúrgico.

Una planta para llevar a cabo el procedimiento de acuerdo con la realización por desestabilización químico-física reductora en el campo pirometalúrgico de la presente invención para eliminar el ^{137}Cs contenido en polvos de EAF

contaminados, que tienen un valor promedio también > 10.000 Bq/kg (pero también, en su caso, con polvos residuales que provienen de un tratamiento hidrometalúrgico) comprende:

- 5 - un horno en el que se calientan los polvos mezclados con el polvo de carbón (5 % en peso) o en una atmósfera de H₂;
- un sistema de eliminación de gas provisto de un dispositivo de recogida para el Cs y el resto de elementos volátiles;
- y
- un sistema de separación del Cs de la solución acuosa de eliminación del gas;
- un sistema de recogida de los polvos reducidos descontaminados con una eliminación de la concentración de actividad del ¹³⁷Cs entre un 98 % y 100 %.

10 De modo similar a lo que se ha descrito anteriormente en lo referente al procedimiento de acuerdo con la presente invención, los polvos de EAF contaminados con ¹³⁷Cs tratables con la planta anterior pueden tener cualquier valor de concentración de radiactividad inicial, ya sea mayor o menor que 10.000 Bq/kg.

15 Además, una planta para llevar a cabo el procedimiento de acuerdo con la realización por desestabilización oxidante en el campo pirometalúrgico de la presente invención para eliminar el ¹³⁷Cs contenido en polvos de EAF contaminados, que tienen un valor promedio también > 10.000 Bq/kg (pero también, en su caso, con polvos residuales que provienen de un tratamiento hidrometalúrgico) comprende:

- un reactor en el que se calientan los polvos en una atmósfera de oxígeno o en aire;
- un sistema de eliminación de gas provisto con un dispositivo de recogida para los óxidos volátiles, Cs incluido;
- un sistema de separación del Cs de la solución acuosa de eliminación del gas;
- 20 - un sistema de recogida de los polvos reducidos descontaminados con una eliminación de la concentración de actividad del ¹³⁷Cs entre un 98 % y un 100 %.

Como se ha descrito anteriormente, los polvos de EAF contaminados con ¹³⁷Cs tratables con la planta anteriormente citada pueden tener cualquier valor de concentración de radiactividad inicial, ya sea mayor o menor que 10.000 Bq/kg.

Con el fin de obtener polvos de EAF descontaminados de ¹³⁷Cs, el uso de las reacciones de desestabilización tiene lugar de acuerdo con condiciones específicas.

25 En particular, el uso de las reacciones de desestabilización de acuerdo con la presente invención proporciona condiciones tales que permiten la reducción por debajo de 380 Bq/kg del contenido en ¹³⁷Cs de polvos de EAF contaminados con un valor promedio también > 10.000 Bq/kg.

Estas condiciones afectan a los agentes reductores u oxidantes usados, así como las temperaturas y tiempos de reacción que resultan de las pruebas experimentales citadas antes.

30 Aunque la invención aquí presentada se ha ilustrado, descrito y definido con referencia a realizaciones preferidas particulares, estas referencias y realizaciones dadas en la descripción anterior no implican limitación alguna de la invención.

No obstante, es evidente que pueden realizarse diversas modificaciones y variaciones sin apartarse del alcance protector más amplio del concepto técnico ilustrado.

35 Así, por ejemplo, los autores de la invención creen que la reducción electroquímica de los óxidos de hierro, en un medio alcalino, está dentro del campo más amplio de las reacciones de reducción.

Las realizaciones preferidas ilustradas son simplemente a modo de ejemplo y no son exhaustivas del alcance protector del concepto técnico aquí presentado.

40 Por tanto, el alcance protector no queda limitado a las realizaciones preferidas descritas en la descripción detallada, sino que está limitado únicamente por las siguientes reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para eliminar el ^{137}Cs de polvos de EAF contaminados que comprende las etapas de:
 - i) suministrar una cantidad de polvos de EAF contaminados con ^{137}Cs ;
 - ii) someter los polvos a una reacción de desestabilización químico-física por oxidación-reducción; y
- 5 iii) después de la reacción de desestabilización químico-física, por oxidación-reducción ii) se obtiene la liberación de cesio.
2. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que dichos polvos de EAF contaminados con ^{137}Cs tienen un valor inicial promedio también $> 10.000 \text{ Bq/kg}$ y en el que la eliminación de ^{137}Cs tiene un rendimiento de 98 %-100 %.
- 10 3. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que la reacción de desestabilización químico-física tiene lugar en el campo hidrometalúrgico a través de una reacción de reducción, también electroquímicamente, o a través de una reacción de oxidación.
4. Un procedimiento según la reivindicación 3, en el que el agente reductor es Ditionita y el agente oxidante es KMnO_4 .
- 15 5. Un procedimiento según la reivindicación 3 o 4, en el que las reacciones de reducción o de oxidación química tienen lugar a una temperatura $> 20 \text{ }^\circ\text{C}$, preferiblemente a $80 - 90 \text{ }^\circ\text{C}$, y a un tiempo de reacción entre 20 minutos y 1,5 horas, preferiblemente a aproximadamente 1 hora.
6. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que la reacción de desestabilización químico-física tiene lugar en el campo pirometalúrgico por medio de una reacción de reducción.
7. Un procedimiento según la reivindicación 6, en el que los polvos de EAF se mezclan con un polvo de carbón o se someten a reducción directa en una atmósfera de H_2 o CH_4 .
- 20 8. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que la desestabilización tiene lugar en el campo pirometalúrgico por medio de una reacción de oxidación.
9. Un procedimiento según la reivindicación 8, en el que la reacción de oxidación tiene lugar usando, como agente oxidante, oxígeno puro u oxígeno procedente del aire o aire enriquecido con oxígeno.
10. Un procedimiento según la reivindicación 6 o 8, en el que la reacción tiene lugar a una temperatura $> 800 \text{ }^\circ\text{C}$.
- 25 11. Un procedimiento según la reivindicación 10, en el que el calentamiento se produce por microondas.
12. Una planta hidrometalúrgica para eliminar ^{137}Cs de polvos de EAF contaminados, que comprende:
 - un reactor para llevar a cabo la reacción de desestabilización químico-física reductora u oxidante;
 - un sistema de separación y recuperación del ^{137}Cs de la solución de extracción de los polvos de EAF; y
 - un sistema de recuperación de los polvos de EAF descontaminados,
- 30 caracterizado por que
esta lleva a cabo el procedimiento de acuerdo con una o más reivindicaciones 1 o 2 y 3 a 5.
13. Una planta pirometalúrgica para eliminar ^{137}Cs de polvos de EAF contaminados, que comprende:
 - un horno para llevar a cabo la reacción de desestabilización químico-física reductora u oxidante de los polvos de EAF contaminados con ^{137}Cs ;
- 35 - un sistema de separación y recuperación del ^{137}Cs extraído de los polvos de EAF; y
- un sistema de recuperación de los polvos de EAF descontaminados
caracterizado por que
esta lleva a cabo el procedimiento de acuerdo con una o más reivindicaciones 1 o 2 y 6 a 11.
- 40 14. Una planta según la reivindicación 12 o 13, en el que dichos polvos de EAF contaminados con ^{137}Cs tienen un valor promedio inicial también $> 10.000 \text{ Bq/kg}$.
15. Uso de agentes de desestabilización químico-física, específicamente agentes de oxidación-reducción o redox, en una planta según la reivindicación 12 o 13 para eliminar ^{137}Cs de polvos de EAF contaminados, con un valor promedio inicial también $> 10.000 \text{ Bq/kg}$, con el fin de obtener un rendimiento de descontaminación de 98 % - 100 % del ^{137}Cs

presente inicialmente en los polvos de EAF.