



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 327 380**

51 Int. Cl.:  
**C22B 7/00** (2006.01)  
**C22B 1/00** (2006.01)  
**C22B 7/02** (2006.01)  
**F27B 9/18** (2006.01)  
**F26B 17/00** (2006.01)  
**A62D 3/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07803600 .1**  
96 Fecha de presentación : **25.09.2007**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2066820**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **10.06.2009**

54

Título: **Procedimiento de tratamiento térmico de residuos metálicos contaminados por unos compuestos orgánicos.**

30

Prioridad: **29.09.2006 EP 06121543**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**02.09.2011**

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**02.09.2011**

73

Titular/es: **PAUL WURTH S.A.**  
**32 rue d'Alsace**  
**1122 Luxembourg, LU**

72

Inventor/es: **Roth, Jean-Luc;**  
**Piezanowski, Ludivine;**  
**Pelletier, Marc y**  
**Laudet, Alain**

74

Agente: **Curell Aguilá, Marcelino**

ES 2 327 380 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 de tratamiento térmico de residuos metálicos contaminados por unos compuestos orgánicos.

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de tratamiento y de valorización de residuos metálicos divididos, contaminados por uno o varios compuestos orgánicos, en particular unos hidrocarburos. La invención se refiere asimismo al dispositivo para la realización del procedimiento.

10 Por residuos metálicos divididos, se entiende un conjunto de polvos, copos, láminas, escamas y/o gránulos sólidos o análogos, de naturaleza metálica. Estos residuos metálicos están principalmente en forma de compuestos metálicos elementales y/o de óxidos metálicos, pero pueden aparecer asimismo en particular en formas azufradas o cloradas o en mezcla de las formas citadas anteriormente. Estos residuos metálicos divididos son generalmente unos co-productos de la industria siderúrgica o de metales no féreos. Una de las familias de estos residuos metálicos divididos está constituida por los óxidos de lámina en caliente, frecuentemente designados por el término de cascarillas (*scale* en inglés). Otra familia comprende los restos de amolados y/o virutas que resultan del mecanizado de piezas metálicas.

15 Estos residuos metálicos divididos poseen generalmente un contenido ponderal elevado en metal, superior a 30%, frecuentemente superior a 50%, incluso a 70%, que es deseable valorizar, en particular en la industria que los ha generado.

20 Estos residuos metálicos divididos están contaminados muy frecuentemente por uno o varios compuestos orgánicos, en particular unos hidrocarburos, pudiendo estos últimos representar hasta aproximadamente 20% de la masa total. Se designan a veces entonces con el vocablo de cascarillas grasas y contienen habitualmente un contenido variable en agua, que puede alcanzar más de 20% de la masa total, de lo cual resulta su naturaleza desestructurada; los cascarillas de laminado constituyen un caso particular.

25 La presencia de compuestos orgánicos hace frecuentemente necesario el pretratamiento de estos co-productos antes de su reciclaje, en particular por razones medioambientales, pudiendo algunos de estos compuestos orgánicos ser unos precursores de compuestos tóxicos, tales como los compuestos orgánicos volátiles (Cov) y los compuestos organoclorados, de los cuales los más tóxicos son los policlorobifenilos (Pcb), las dioxinas y los furanos.

30 El reciclaje directo de estos residuos metálicos divididos plantea asimismo otro problema: debido a su presencia, los compuestos orgánicos y el agua hacen que el co-producto sea muy poco manipulable; no es homogéneo, es pegajoso y no estructurado. Es en particular el caso cuando se intenta reciclar unas cascarillas de la industria siderúrgica en el procedimiento de aglomeración del mineral para la alimentación de altos-hornos. En este caso, además de la dificultad de manutención, se liberarán unos vapores de hidrocarburos que ensucian el sistema de circulación de los gases, en particular los ventiladores y los filtros. Además, los compuestos orgánicos citados anteriormente pueden transformarse durante el reciclaje en compuestos tóxicos; se debe prever una descontaminación específica de los gases.

35 Con el fin de respetar las legislaciones relativas a los vertidos en compuestos tóxicos citados anteriormente, la práctica industrial muestra que es necesario limitar en gran medida el contenido en compuestos orgánicos en las cascarillas u otros residuos metálicos divididos, durante su reciclaje, debido a los límites de los procedimientos de descontaminación de los gases, en particular a nivel de los filtros.

40 Se conoce tratar las cascarillas oleosas mediante su mezcla íntima con óxido de calcio, principalmente en forma de cal viva. En el capítulo 38 de una obra de referencia que recoge la síntesis reciente del estado de la técnica en la materia, el autor (F. Bolsing, *Dispersing by Chemical Reactions Remediation Technology*, en Wise D. *et al.*, Remediation engineering of contaminated soils, Marcel Dekker Inc., 2000) propone un tratamiento en dos etapas:

- una adición de cal viva al medio contaminado por unos hidrocarburos, en particular unas cascarillas siderúrgicas (etapa de redistribución);
- 55 - un mezclado intensivo, eventualmente en un triturador, de manera que se produzca un medio dispersado homogéneo y que permita una transferencia del aceite hacia la cal; la cal viva CaO capta asimismo la totalidad o parte del agua presente en las cascarillas transformándose en cal apagada Ca(OH)<sub>2</sub> (etapa de dispersión).

60 La cal combinada con el aceite puede entonces ser fácilmente separada de las partículas de hierro o de óxidos de hierro, mediante tamizado. Una separación magnética puede permitir asimismo recuperar las partículas metálicas más finas.

65 Además, el autor señala que frecuentemente es necesario tratar previamente la cal viva por medio de un aditivo que retrasa la reacción de extinción de ésta con el agua de las cascarillas, so pena de que esta reacción de extinción muy rápida tenga lugar antes de que el aceite pueda ser adsorbido por la cal.

Una solicitud de patente más reciente, el documento US 2005/0256359 señala la posibilidad de utilizar la cal para reducir la toxicidad de compuestos orgánicos, en particular eliminando los halógenos de compuestos tóxicos, del tipo de las dioxinas, de los furanos o de los policlorobifenilos. Además de su papel citado anteriormente, la cal interviene como agente de reacción nucleófilo, que favorece la sustitución de los halógenos por el grupo hidroxilo y después la degradación oxidante de las moléculas sustituidas, para dar unas moléculas orgánicas nada o poco tóxicas. Unos compuestos orgánicos no tóxicos se añaden preferentemente con el fin de favorecer una auto-inflamación del medio dispersado. En este documento, sólo se indican los rendimientos de "deshalogenación", objetivo perseguido, pero no los porcentajes de reducción eventual de las sustancias orgánicas.

Se conoce asimismo un procedimiento de tratamiento de residuos metálicos divididos, contaminados por uno o varios compuestos orgánicos, en particular uno o varios hidrocarburos, que comprende

- un agitado, en el interior de un recinto, de dichos residuos metálicos con por lo menos un compuesto calco-magnésico capaz de reaccionar con el agua de manera exotérmica,
- una reacción exotérmica de dicho por lo menos un compuesto calco-magnésico con el agua que los residuos metálicos contienen,
- una elevación de la temperatura de los residuos metálicos que sufren una reacción exotérmica, y
- una deshidratación de dichos residuos metálicos durante esta reacción exotérmica.

Este procedimiento se describe en la solicitud de patente japonesa JP2000-237512. Propone en particular un método de deshidratación de residuos siderúrgicos, destinados a ser reutilizados como agente de desfosforación de las fundiciones. El producto procedente de este tratamiento se considera manipulable. Un caso de aplicación enseña que la adición de 20% de cal viva en masa a los residuos permite reducir el contenido en aceite libre de 2,9% inicialmente a 1,9% después del tratamiento, siendo la diferencia adsorbida por la cal. Los autores proponen utilizar estos residuos tratados que contienen aceite en parte adsorbido como material auxiliar en la siderurgia, en la que el aceite será quemado, según los autores, sin efecto negativo sobre el acero fundido.

La solicitud WO 00/17404 describe un procedimiento de producción de metal de reducción directa en un horno de niveles en el que se introducen los óxidos de metales y un agente reductor en el horno de niveles y en el que el calor requerido para la reducción de los óxidos metálicos se produce mediante calentamiento indirecto de los niveles individuales del horno de niveles.

Por último, se describe en la patente US nº 4.326.883 un procedimiento de desaceitado y de aglomeración de cascarillas. Consiste en dos etapas:

**LA PREPARACIÓN** - Esta etapa esencial comprende la adición de cal viva a las cascarillas, seguida de un agitado íntimo, eventualmente en presencia de una adición de agua, y después, de una aglomeración o granulado (*pelletisation*) de la mezcla obtenida, eventualmente mediante la adición de agua suplementaria. La cal sirve por lo tanto de ligante y de agente deshidratante. La etapa de mezcla se considera como crítica. Debe permitir que la cal extraiga la humedad, el aceite y las finas cascarillas separándolas de las cascarillas grandes. El objetivo es hacer que la mayoría del aceite, inicialmente contenido en las cascarillas, se encuentre por último en la capa superficial de cada gránulo formado. Con el fin de obtener este resultado, se prefiere precubar las cascarillas. La fase de preparación se termina mediante un secado de los gránulos en un ambiente a una temperatura inferior a 345°C. Esta temperatura está limitada con el fin de evitar que los gránulos no se calienten más allá de 120°C, lo cual provocaría su explosión. Los gránulos presentan en efecto una buena resistencia a la compresión, necesaria para las etapas siguientes del reciclaje.

**LA COMBUSTIÓN** - En esta etapa ulterior, los gránulos se calientan en una atmósfera oxidante a una temperatura suficiente para provocar la inflamación y la combustión casi completa del aceite contenido en los gránulos. Los gránulos avanzan en un lecho móvil de 2,5 a 7,5 de grosor de manera que permanezcan durante 0,5 minutos a 2 minutos en una atmósfera comprendida entre 815°C y 1.100°C, asegurándose de que los gránulos no sobrepasan una temperatura de 345°C. La importancia de la etapa de preparación anterior se traduce por la posibilidad de una eliminación casi completa, en un tiempo muy corto, del aceite presente en la superficie de los gránulos. Esta técnica permite utilizar el poder calorífico del aceite, de manera que se reduce el consumo de combustible externo, que sigue siendo sin embargo importante.

La patente US nº 4.326.883 está sin embargo limitada en su descripción y sus ejemplos a unas cascarillas que no contienen más de 1% de aceite. Probablemente, puede ser difícil, con contenidos en aceite más elevados, asegurar la realización de gránulos para los cuales el aceite estará principalmente presente en la capa de superficie, con el fin de permitir la combustión "flash" de éste, en menos de 2 minutos.

Con el fin de evitar los inconvenientes de la técnica citada anteriormente, la presente invención tiene como objetivo proponer un procedimiento de tratamiento de los residuos metálicos divididos, contaminados por unos compuestos

orgánicos, que sean simples y adaptados a un amplio intervalo de contenidos en compuestos orgánicos y que permiten limitar al mínimo estricto la aportación energética mediante combustibles externos, proporcionando al mismo tiempo un producto particularmente valorizable.

5 Para resolver estos problemas, la invención propone un procedimiento que comprende las etapas siguientes:

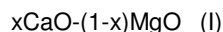
- una agitación en el interior de un recinto de dichos residuos metálico con por lo menos un compuesto calco-magnésico capaz de reaccionar con agua de manera exotérmica,
- 10 - una reacción exotérmica de dicho por lo menos un compuesto calco-magnésico con el agua que contienen los residuos metálicos,
- una elevación de la temperatura de los residuos metálicos que sufren una reacción exotérmica,
- 15 - una deshidratación de dichos residuos metálicos durante esta reacción exotérmica,
- una oxidación de los compuestos orgánicos durante dicha agitación, mediante la puesta en contacto de los residuos metálicos contaminados por uno o unos compuestos orgánicos mezclados con dicho por lo menos un compuesto calco-magnésico con una corriente gaseosa que contiene por lo menos parcialmente oxígeno, y
- 20 - una evacuación fuera del recinto de un producto tratado deshidratado, manipulable y directamente utilizable, que presenta un contenido residual en compuestos orgánicos inferior a 1% en peso de dicho producto tratado.

25 El procedimiento se controla de manera que la temperatura de tratamiento, en particular de la corriente gaseosa, durante las diferentes etapas, siga siendo inferior a 600°C.

Según la invención, un compuesto calco-magnésico se añade por lo tanto a los residuos metálicos divididos, contaminados, en un recinto adaptado para los tratamientos térmicos, que se encuentra barrido por una corriente gaseosa, en la que ventajosamente el conjunto del tratamiento se realiza por lo tanto preferentemente en una sola etapa. No se necesita ninguna preparación o preacondicionamiento previo de las materias a tratar ni del compuesto calco-magnésico, ni de su mezcla. Como, en la práctica, los residuos contienen frecuentemente suficiente agua, el procedimiento según la invención no necesita, en principio, ninguna adición de agua o incluso de agentes reactivos complementarios. El producto que sale de dicho recinto está deshidratado, es fácilmente manipulable, directamente utilizable o reciclable, por ejemplo en un proceso metalúrgico o siderúrgico y presenta un contenido en compuestos orgánicos muy bajo. Este producto es entonces directamente valorizable, en particular en la industria origen del metal recuperado.

40 La invención propone por lo tanto principalmente un procedimiento sustancialmente autotermo de eliminación de compuestos orgánicos, en particular de hidrocarburos, a partir de residuos metálicos contaminados, por medio de un compuesto calco-magnésico.

Según la invención, dicho por lo menos un compuesto calco-magnésico responde a la fórmula I



45 en la que x es una fracción molar superior a 0 e igual o inferior a 1.

50 Este compuesto se presenta preferentemente en forma de partículas sólidas, principalmente en forma de óxido. Este compuesto calco-magnésico puede comprender unas impurezas, tales como sílice, alúmina, óxido de hierro, carbonato de calcio, en una cantidad de algunos por cientos e hidróxido que corresponde a los óxidos de la fórmula (I).

55 Un caso particular de compuesto calco-magnésico es la cal viva, que corresponde al caso en el que x tiene como valor "1" en la fórmula (I), la cual puede asimismo comprender las impurezas citadas anteriormente así como un poco de óxido de magnesio.

60 Aunque sea posible en principio iniciar la reacción de oxidación únicamente mediante la energía aportada por la reacción exotérmica de la cal viva con el agua, puede ser ventajoso suministrar además energía de activación inicial. Según un modo de realización ventajoso de la invención, el procedimiento comprende por lo tanto además

- una aportación inicial de calor para favorecer un inicio de dicha reacción de oxidación de los compuestos orgánicos contenidos en los residuos metálicos y alcanzar una temperatura predeterminada de los residuos metálicos contaminados, y
- 65 - una interrupción de esta aportación cuando se alcanza dicha temperatura predeterminada, siendo el procedimiento entonces sustancialmente autotermo en régimen.

En el procedimiento según la invención, se puede aportar una cantidad mínima de calor mediante cualquier tipo de calentamiento conocido en sí, *a priori* sobre todo o únicamente en fase de inicio. La temperatura predeterminada alcanzada se mantiene a continuación esencial o totalmente mediante unas reacciones exotérmicas que se desarrollan en el recinto.

El término "autotermo" en el marco de la presente invención significa que el procedimiento no necesita en principio más aportación de energía exterior, pudiendo las reacciones ser controladas totalmente por la regulación de la corriente gaseosa que contiene por lo menos parcialmente oxígeno y unas alimentaciones con residuos metálicos y con compuesto calco-magnésico.

Preferentemente, el contenido residual en compuestos orgánicos del producto tratado es inferior a 0,5% en peso, ventajosamente inferior a 0,2% en peso, en particular inferior a 0,1% en peso.

Ventajosamente, el tratamiento de los residuos metálicos se efectúa a una temperatura de  $\geq 200^{\circ}\text{C}$  a  $\leq 600^{\circ}\text{C}$ . Típicamente, las diferentes transformaciones se llevan a cabo a unas temperaturas de  $300^{\circ}\text{C}$  a  $550^{\circ}\text{C}$ , lo cual permite la utilización de soluciones ligeras de protección de las paredes del recinto de tratamiento, sin necesitar recurrir a ladrillos refractarios. Además de las entradas de las materias citadas anteriormente, el recinto debe permitir la entrada de gases frescos que contienen oxígeno, en particular aire, y la salida de los gases calientes, pudiendo la aportación de aire fresco servir además para controlar la temperatura de tratamiento. Un medio de homogeneización de las materias introducidas asegura la agitación continua y una aeración de la carga sólida, constituida por dichos residuos metálicos contaminados y dicho por lo menos un compuesto calco-magnésico. Esta carga puede permanecer alrededor 0,25 h a 5 h, preferentemente 0,5 h a 2 h en el recinto de tratamiento, de manera que se obtenga el producto tratado.

Los residuos contaminados pueden contener preferentemente hasta aproximadamente 20% en peso, por ejemplo hasta 15% en peso de compuestos orgánicos y más de 20% en peso de agua, por ejemplo hasta 30% en peso. Generalmente, contienen de 2% a 6% de compuestos orgánicos y 10% a 15% en peso de agua.

El producto tratado está deshidratado y se presenta en una forma pulverulenta, fácilmente manipulable e incluso eventualmente granulable mediante la simple adición de agua.

La cantidad de compuesto calco-magnésico añadido a los residuos metálicos contaminados depende principalmente de la cantidad de compuestos orgánicos, pero también del agua presente inicialmente en estos residuos. De manera general, el compuesto calco-magnésico representa de 5% a 35%, preferentemente de 8% a 20%, frecuentemente del orden de 10%, de la masa total de la carga sólida citada anteriormente.

Según un modo particular de realización de la invención, el procedimiento comprende un desplazamiento de dicha carga sólida en el recinto durante la agitación con alimentación de la corriente gaseosa a contra-corriente de la carga sólida. El procedimiento comprende ventajosamente, durante la agitación de los residuos y de su puesta en contacto con una corriente gaseosa, una oxidación casi completa de los compuestos orgánicos que se transforman esencialmente en agua y  $\text{CO}_2$ .

Según un modo de realización perfeccionado de la invención, el procedimiento comprende un reciclaje, preferentemente directo, en un proceso metalúrgico o siderúrgico de dicho producto tratado, formado sustancialmente por compuestos metálicos eventualmente parcialmente oxidados y por dicho por lo menos un compuesto calco-magnésico hidratado y eventualmente también carbonatado. La ausencia casi total de compuestos orgánicos residuales hace que el producto tratado según la invención sea directamente reciclable. En particular, en el caso de las cascarillas, éstas podrían ser directamente recicladas en el proceso de aglomeración del mineral, antes del alto-horno. La presencia del compuesto calco-magnésico es, por otra parte, beneficiosa para el proceso de aglomeración citado anteriormente.

Otras particularidades del procedimiento según la invención se indican en las reivindicaciones adjuntas.

La presente invención describe asimismo un dispositivo de tratamiento de residuos metálicos divididos, contaminados por unos compuestos orgánicos. Este dispositivo comprende un recinto, ventajosamente térmicamente resistente, que presenta

- por lo menos una entrada para materias sólidas a través de la cual se introducen en el recinto dichos residuos contaminados y por lo menos un compuesto calco-magnésico capaz de reaccionar con el agua de manera exotérmica,
- por lo menos un elemento mezclador que agita dichos residuos contaminados y dicho por lo menos un compuesto calco-magnésico, y
- por lo menos una salida para materias sólidas, a través de la cual se evacua un producto tratado deshidratado,

manipulable y directamente utilizable o reciclable, por ejemplo en un proceso metalúrgico o siderúrgico.

El recinto de este dispositivo presenta además

- 5 - por lo menos una entrada de gas para introducir en el recinto una corriente gaseosa que contiene por lo menos parcialmente oxígeno, y
- por lo menos una salida de gas,
- 10 - dicho producto tratado y evacuado en dicha por lo menos una salida para materias sólidas presenta un contenido residual en compuesto orgánico inferior a 1% en peso de dicho producto tratado.

Tal como se ha indicado ya anteriormente, una ventaja importante de dicho dispositivo es que no comprende ladrillos refractarios.

- 15 Según una forma ventajosa de realización del dispositivo, dicha por lo menos una entrada para materias sólidas se encuentra en un extremo del recinto y dicha por lo menos una salida para materias sólidas se sitúa en un extremo opuesto del recinto, siendo dichos residuos mezclados con dicho por lo menos un compuesto calco-magnésico desplazados entre dicha por lo menos una entrada para materias sólidas y dicha por lo menos una salida para materias sólidas, y dicha por lo menos entrada de gas y dicha por lo menos una salida de gas están dispuestas en el recinto de manera que dicha corriente gaseosa pasa a contra-corriente de dichos residuos mezclados.

- 20 Dicho dispositivo permite ventajosamente un procedimiento en continuo y en una etapa. Se podrá por ejemplo utilizar un recinto de múltiples zonas vertical (recinto multi-niveles) u horizontal, con la alimentación separada de los residuos contaminados y del compuesto calco-magnético. En este caso, la primera zona (zona de alimentación), por ejemplo el nivel superior del recinto en versión vertical, sirve para coleccionar las dos alimentaciones de materias sólidas y para su agitación continua por medio de un dispositivo de homogeneización. El nivel de alimentación sirve asimismo para el precalentamiento de la carga sólida por los gases calientes que se escapan de la misma. Las otras zonas o niveles, situados más abajo, permiten asegurar un tiempo de estancia suficiente, aireando al mismo tiempo la materia y haciendo circular el flujo gaseoso, preferentemente a contracorriente de la materia sólida. Es posible así controlar la oxidación de las materias sólidas. La última zona o nivel inferior, de salida, sirve sobre todo para el precalentamiento de los gases por los sólidos e inversamente para el enfriamiento de estos últimos por los gases frescos.

- 35 Es posible asimismo utilizar un recinto cilíndrico ligeramente inclinado con respecto a la horizontal, con avance gravitacional de la materia, o bien mediante un movimiento del recinto con un dispositivo de agitación fijo, o bien mediante el movimiento del órgano de agitación en un recinto fijo o mediante una combinación de estas dos posibilidades.

- 40 En dicho dispositivo, la temperatura máxima de la carga sólida y de la corriente gaseosa no supera 600°C y está típicamente comprendida entre 200°C y 550°C. Los gases frescos, que circulan preferentemente a contracorriente, enfrían la carga sólida antes de su salida del recinto, calentándose al mismo tiempo en contacto con ésta. De manera similar, los gases calientes calientan la carga sólida en el nivel en el que tienen lugar las dos alimentaciones con materias sólidas y su homogeneización.

- 45 De manera sorprendente, se observa que es posible así efectuar el tratamiento de residuos contaminados con residuos tratados según la invención, sin ninguna aportación o casi sin ninguna aportación calorífica externa, a saber sin la utilización de combustible específico, por lo menos en régimen establecido de funcionamiento. Una aportación energética es eventualmente necesaria sólo para un aumento inicial de la temperatura en una fase de inicio.

- 50 Con el fin de obtener este resultado, es necesario aprovechar el calor generado por el conjunto de las reacciones exotérmicas que se desarrollan durante el tratamiento. Este objetivo se alcanza según la invención en la que el procedimiento de tratamiento se efectúa en una sola etapa, en un único recinto.

- 55 Las diferentes reacciones exotérmicas que tienen lugar en el recinto de tratamiento son:

- la extinción o hidratación del compuesto calco-magnésico con el agua presente en los residuos contaminados, a saber la transformación del óxido de calcio y/o de magnesio en hidróxido correspondiente,
- 60 - la oxidación casi total de la mayoría de los compuestos orgánicos, que se transforman esencialmente en agua y en CO<sub>2</sub>,
- la carbonatación del compuesto calco-magnésico,
- 65 - eventualmente la oxidación por lo menos parcial de los compuestos metálicos de los residuos contaminados en óxidos metálicos correspondientes.

De manera sorprendente, se observa que el control de las condiciones en términos de tiempo de estancia, de aeración de la materia y de temperatura permite que la oxidación de los compuestos metálicos, asociada al cúmulo de los escapes caloríficos de las demás reacciones, haga que el proceso sea autotermo, por lo menos en régimen establecido.

Otros detalles y particularidades de la invención se pondrán más claramente de manifiesto a partir de la descripción siguiente dada a título no limitativo, haciendo referencia a los dibujos adjuntos.

La figura 1 representa una vista en sección esquemática de un dispositivo de tratamiento.

La figura 2 representa una vista en sección de una variante de realización.

En las diferentes figuras, los elementos idénticos o análogos están designados por las mismas referencias.

Un aparellaje preferido para la realización del procedimiento según la invención se presenta en la figura 1 para el caso particular del tratamiento de cascarillas siderúrgicas.

El equipo ilustrado en la figura 1 consiste en un recinto 1 multi-nivel, que permite un tratamiento a temperaturas de hasta 600°C, lo cual permite la utilización de una tecnología sin refractarios, fácil de realizar y poco costosa. Este recinto está equipado ventajosamente con quemadores externos no representados, que permiten una aportación calorífica, si es necesaria, a saber si la temperatura del recinto disminuye por debajo de 300°C. El nivel superior 2 (nivel de alimentación) prevé la alimentación con cascarillas contaminadas y con compuesto calco-magnésico, preferentemente mediante dos entradas separadas 3 y 4. El nivel de alimentación 2 comprende además un medio de homogeneización, preferentemente en forma de uno o varios rastrillos 5 que giran alrededor de un eje central 6 agitando las materias sólidas que se acumulan en la solera fija 7. Se puede prever asimismo el o los rastrillos fijos en presencia de una solera giratoria de los rastrillos y unas soleras móviles o una combinación de estas variantes. En el ejemplo ilustrado, dos salidas de gas 8 y 9 permiten la evacuación de los gases calientes ascendientes, después del intercambio calorífico con la materia sólida alimentada.

Esta materia sólida precalentada cae, por desbordamiento a través de un orificio central 10, sobre la solera 11 del nivel subyacente; durante esta cascada, se produce un escape entre el flujo gaseoso y la materia sólida. La solera 11 está provista de uno o varios orificios periféricos 12 por los cuales la materia sólida agitada por lo menos por un nuevo rastrillo pasa al nivel subyacente. De manera análoga, la materia sólida se encamina mediante etapas sucesivas hasta el último nivel (nivel de salida 13), sufriendo al mismo tiempo una agitación con un máximo de intercambios entre la materia sólida y el flujo gaseoso, en particular de manera que se favorezcan las reacciones de oxidación citadas anteriormente.

El nivel de salida 13 sirve sobre todo para el precalentamiento de los gases frescos y para el enfriamiento de las cascarillas tratadas. Comprende en particular una salida 14 para la evacuación de estas últimas y una entrada de gas 15 que permite la introducción de un gas que contiene oxígeno.

El número de niveles del dispositivo depende principalmente del tiempo de estancia necesario para la oxidación más completa de los compuestos orgánicos inicialmente presentes. Se puede introducir eventualmente aire calentado o no como suplemento en cada nivel por las entradas de gas 16.

La figura 2 presenta un recinto mono-nivel 17, que se puede calentar mediante unos elementos calentadores eléctricos 22, de forma cilíndrica y equipado con un rastrillo 18 que gira a aproximadamente 3 rpm. Está provisto de un equipo de introducción de las materias sólidas 19, de una entrada de aire 20 y de una evacuación de los gases 21, así como de una caña 23 de medición de la temperatura de la materia sólida y de extracción de muestras.

En todos los ejemplos dados a continuación, unas cascarillas de laminado son tratadas con cal viva de calidad industrial. El contenido en hidrocarburos inicial de las cascarillas contaminadas o final de las cascarillas tratadas se determina mediante la extracción con tetrahidrofurano en Soxhlet seguida por una destilación con "Rotavapor". Las cascarillas contaminadas son previamente secadas a 105°C. Cuando el contenido medido en hidrocarburos es inferior a 0,1%, se considera que las cascarillas tratadas están exentas de hidrocarburos residuales.

En todos los casos, las cascarillas son tratadas en un equipo piloto, tal como el representado en la figura 2, según un modo de realización común.

Las condiciones de funcionamiento son las siguientes.

- Precalentamiento del horno a la temperatura inicial predeterminada
- Introducción de la materia en alternancia cal/cascarillas

- Agitación de la mezcla en continuo
- Medición de la temperatura de la materia sólida, de manera que se controle la evolución de las reacciones exotérmicas
- Extracción de una muestra al final de ensayo
- Bloqueo de la reacción en la extracción mediante contacto con nitrógeno líquido (enfriamiento y atmósfera sin oxígeno)
- Medición del contenido en hidrocarburos residual en la muestra extraída.

### Ejemplo 1

Se tratan 7,4 kg de cascarillas que contienen 6% en peso de hidrocarburos y 14% en peso de agua en el equipo piloto con 1,6 kg de cal, es decir una aportación en cal de 18% en peso.

Se realizan dos tratamientos análogos haciendo variar la temperatura inicial de tratamiento: el primer caso a 200°C, y el segundo a 300°C. En los dos casos, el producto tratado es de naturaleza pulverulenta, fácilmente manipulable y su contenido residual en hidrocarburo es inferior a 0,1%.

A una temperatura inicial de 200°C, existe un periodo de inducción de aproximadamente 1,5 h antes de una liberación significativa de calor mediante las reacciones de oxidación, que vuelve el funcionamiento autotermo. No se produce ninguna aportación externa de calor a partir de este momento. La temperatura máxima de la materia sólida se aproxima a los 450°C. Es necesario un tiempo de estancia global de aproximadamente 3 h con el fin de eliminar completamente los hidrocarburos.

A 300°C, el periodo de inducción no supera 0,5h; la temperatura máxima de la materia sólida es más elevada, ligeramente superior a 500°C. El tiempo de estancia necesario para la oxidación de la totalidad de los hidrocarburos es inferior a 2h.

Este ejemplo muestra la utilidad de disponer de un apoyo de calor externo de manera que se reduzca significativamente el periodo de inducción y, por lo tanto, el tiempo de estancia global para la oxidación completa de los hidrocarburos.

### Ejemplo 2

Se tratan unas cascarillas contaminadas mediante 1,7% en peso de hidrocarburos y 14% en peso de agua a una temperatura inicial de 300°C. Se utiliza una proporción de adición de cal viva de 18% en peso, es decir 1,6 kg de cal para 7,4 kg de cascarillas. El producto realizado es de naturaleza pulverulenta, fácilmente manipulable y su contenido residual en hidrocarburos es inferior a 0,1%.

Este experimento se compara con el segundo del ejemplo 1, efectuado en unas condiciones análogas (300°C - 18% de cal) pero a partir de cascarillas más contaminadas con hidrocarburos (6%).

Cuando el contenido inicial en hidrocarburos es más bajo, la temperatura máxima alcanzada por la materia sólida es más baja, por debajo de 500°C, y aparece después de un tiempo de estancia más corto, menos de 1,5 h.

### Ejemplo 3

El tratamiento térmico de cargas que contienen hidrocarburos conduce generalmente a la emisión importante de compuestos orgánicos volátiles (Cov). Es por lo tanto útil estimar la situación en el caso de un tratamiento según la invención.

Se tratan 10 kg de cascarillas que contienen 2,9% en peso de hidrocarburos y 19% en peso de agua a una temperatura inicial de 300°C en el equipo piloto de la figura 2 con 2,5 kg de cal viva, es decir una aportación en cal de 20% en peso. El producto tratado es de naturaleza pulverulenta, fácilmente manipulable y su contenido residual en hidrocarburos es inferior a 0,1%.

En las condiciones de este experimento, se observaría un contenido medio en Cov de 1.500 mg/Nm<sup>3</sup> en la evacuación de los gases, si el carbono de los hidrocarburos de cascarillas se encontrara íntegramente convertido en Cov. En realidad, una medición de Cov durante el experimento revela por el contrario un contenido medio mucho más bajo, inferior a 60 mg/Nm<sup>3</sup>. Gracias a este procedimiento de tratamiento con la cal, la emisión de Cov es por lo tanto aproximadamente 25 veces más baja como media.

Se debe entender que la presente invención no está limitada de ninguna manera a los modos de realización



descritos anteriormente, y que se pueden aportar modificaciones sin apartarse por ello del marco de las reivindicaciones adjuntas.

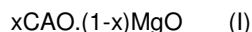
## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de tratamiento de residuos metálicos divididos, contaminados por uno o unos compuestos orgánicos, que comprende:

- una agitación en el interior de un recinto de dichos residuos metálicos con por lo menos un compuesto calco-magnésico capaz de reaccionar con agua de manera exotérmica,
- una reacción exotérmica de dicho por lo menos un compuesto calco-magnésico con el agua que contienen los residuos metálicos,
- una elevación de temperatura de los residuos metálicos que sufren una reacción exotérmica, y
- una deshidratación de dichos residuos metálicos durante esta reacción exotérmica,
- una oxidación de los compuestos orgánicos durante dicha agitación, mediante la puesta en contacto de los residuos metálicos contaminados por uno o unos compuestos orgánicos mezclados con dicho por lo menos un compuesto calco-magnésico con una corriente gaseosa que contiene por lo menos parcialmente oxígeno, y
- una evacuación fuera del recinto de un producto tratado deshidratado, manipulable, que presenta un contenido residual en compuestos orgánicos inferior al 1% en peso de dicho producto tratado.

siendo el procedimiento controlado de manera que la temperatura de la corriente gaseosa permanezca inferior a 600°C.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho por lo menos un compuesto calco-magnésico responde a la fórmula I



en la que x es una fracción molar superior a 0 e igual o inferior a 1.

3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque comprende además

- una aportación inicial de calor para favorecer el inicio de dicha reacción exotérmica y alcanzar una temperatura predeterminada de los residuos metálicos contaminados, y
- una interrupción de dicha aportación cuando se alcanza dicha temperatura predeterminada, siendo entonces el procedimiento autotermo en régimen.

4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el contenido residual de los compuestos orgánicos del producto tratado es inferior a 0,5% en peso.

5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque, durante la agitación, los residuos metálicos presentan una temperatura del orden de 300°C a 550°C.

6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la temperatura de la corriente gaseosa se controla mediante la aportación de aire.

7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el compuesto calco-magnésico representa entre 5 y 35% de la masa total constituida por dichos residuos metálicos y por el compuesto calco-magnésico.

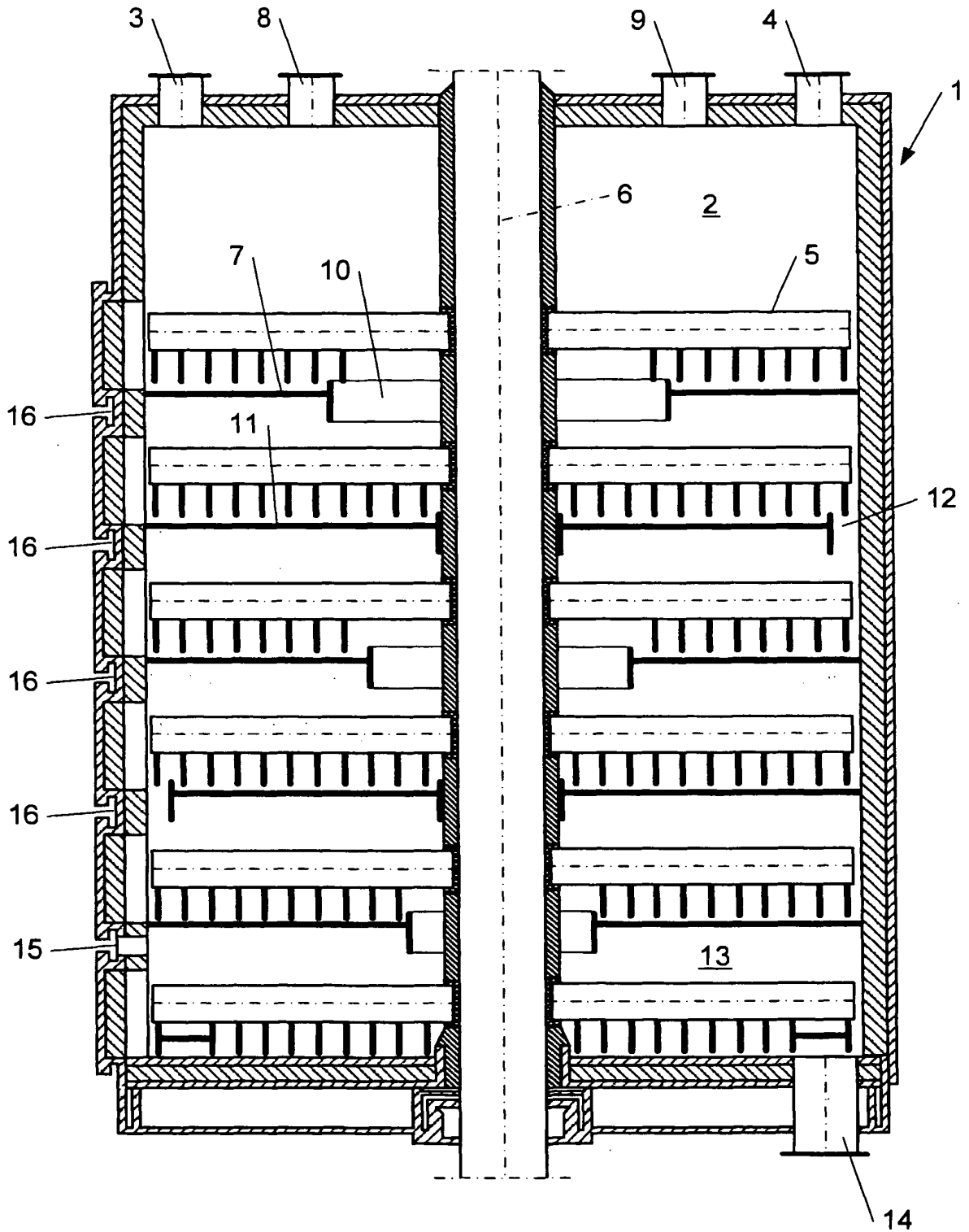
8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque comprende, durante la agitación, un desplazamiento en el recinto de los residuos metálicos mezclados con dicho por lo menos un compuesto calco-magnésico con alimentación de dicha corriente gaseosa a contracorriente de los residuos metálicos.

9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque los residuos contaminados contienen hasta aproximadamente 20% en peso de compuestos orgánicos y hasta aproximadamente 30% en peso de agua.

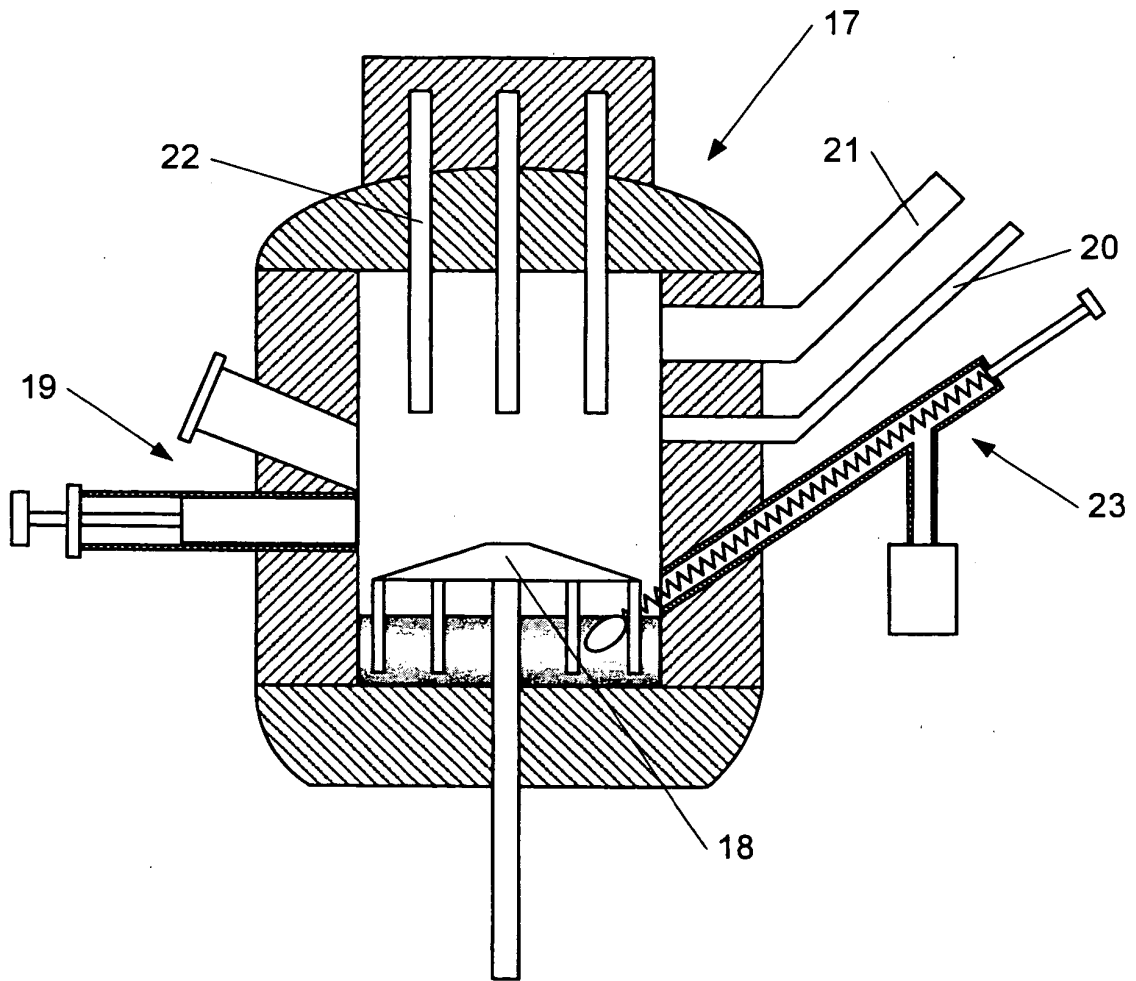
10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque, en el recinto, los residuos metálicos se agitan con dicho por lo menos un compuesto calco-magnésico y se ponen en contacto con dicha corriente gaseosa durante un tiempo de permanencia comprendido entre 0,25 h y 5 h.

11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque comprende un reciclaje en un proceso metalúrgico o siderúrgico de dicho producto tratado, constituido sustancialmente por compuestos metálicos eventualmente parcialmente oxidados y por dicho por lo menos un compuesto calco-magnésico hidratado y eventualmente también carbonatado.

5



**Fig. 1**



**Fig. 2**