

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 537 286**

51 Int. Cl.:

<b>C10J 3/18</b>	(2006.01) <b>F23G 5/16</b>	(2006.01)
<b>C10J 3/22</b>	(2006.01) <b>F23G 7/00</b>	(2006.01)
<b>C10J 3/26</b>	(2006.01)	
<b>C10J 3/42</b>	(2006.01)	
<b>A62D 3/38</b>	(2007.01)	
<b>C10J 3/57</b>	(2006.01)	
<b>C10K 1/00</b>	(2006.01)	
<b>C10K 1/10</b>	(2006.01)	
<b>F23G 5/027</b>	(2006.01)	
<b>F23G 5/10</b>	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.02.2012 E 12706807 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.04.2015 EP 2678406**

54 Título: **Procedimiento para el procesamiento de material catódico usado con contenido de carbono**

30 Prioridad:

**23.02.2011 AT 2452011**

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

**05.06.2015**

73 Titular/es:

**SGL CARBON SE (100.0%)  
Söhnleinstrasse 8  
65201 Wiesbaden, DE**

72 Inventor/es:

**EDLINGER, ALFRED y  
DAIMER, JOHANN**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 537 286 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 el procesamiento de material catódico usado con contenido de carbono

5 La invención se refiere a un procedimiento para el procesamiento de material catódico usado con contenido de carbono, en particular, cubas catódicas usadas de la producción de aluminio, en las que se coloca el material catódico en un horno de cuba y, con el fin de gasificar el carbono, se somete a un tratamiento térmico en el horno de cuba a una temperatura mayor que la temperatura de ignición del carbono y por encima de la temperatura de evaporación de sustancias tóxicas contenidas en el material catódico usado.

10 En la producción de aluminio según el proceso Hall-Héroult, el óxido de aluminio se reduce durante la electrólisis de masa fundida. La celda electrolítica suele estar compuesta por una cubeta de acero revestida con material de carbono (grafito/antracita) y un material refractario, tal como arcilla refractaria. El revestimiento de carbono sirve como cátodo durante la electrólisis, y como tal en adelante se hará referencia al mismo como cuba catódica. Las cubas catódicas usadas, también llamadas *Spent Potliners*, se acumulan en grandes cantidades durante la producción de aluminio según el proceso Hall-Héroult, y plantean desde siempre problemas en relación con su eliminación debido a su alto contenido en sustancias tóxicas. Las sustancias tóxicas son particularmente cianuro, que se forma a partir del carbono de las cubas catódicas y el nitrógeno del aire, y diversos fluoruros de metal, tales como fluoruro de sodio y de aluminio, que se forman a partir de las especies de metales contenidas en la bauxita en conjunción con el fluoruro de la criolita utilizada en el proceso Hall-Héroult. Al reemplazar las cubas catódicas utilizadas, éstas se sacan de la celda electrolítica junto con una pared refractaria envolvente, de modo que las *Spent Potliners* limpiadas de esta manera, en su mayoría todavía contienen óxido de aluminio, de silicio, de calcio y de magnesio del material refractario.

20 Por ejemplo, un procedimiento del tipo mencionado al principio se dio a conocer a partir de la solicitud de patente canadiense CA 2 308 545 A1. En este procedimiento, las cubas catódicas usadas de la producción de aluminio se gasifican en un horno de cuba, y se eliminan los gases de reacción formados. Sin embargo, la desventaja para el modo de proceder según este estado de la técnica, es que los metales alcalinos contenidos también en las cubas catódicas usadas, tienden a formar ciclos en dichos hornos de cuba, enriqueciéndose así en el horno de cuba y conduciendo a acumulaciones y pendientes, así como a un desgaste refractario elevado y a la emisión de polvo, y a una calidad disminuida de la escoria eventualmente formada a partir de los materiales de partida.

25 Por tanto, el objeto de la presente invención es indicar un procedimiento mejorado con el que las sustancias tóxicas mencionadas puedan separarse completamente y obtenerse a partir del material catódico usado, mientras que al mismo tiempo se evita la formación de ciclos alcalinos.

30 Para solucionar esta tarea, el procedimiento mencionado al principio se desarrolla según la invención con el objetivo de que los gases de reacción se conduzcan en corriente continua con el carbono en una primera sección longitudinal del horno de cuba, y a contracorriente al carbono en una segunda sección longitudinal del horno de cuba y que los gases de reacción se extraigan de una zona del horno de cuba con una sección transversal ampliada, en particular un diámetro ampliado, entre las secciones longitudinales especificadas, y preferiblemente se sometan a un tratamiento posterior. Debido a que los gases de reacción se extraen en una zona central a lo largo del eje longitudinal del horno de cuba (conducto de extracción de gas central), se interrumpen los ciclos alcalinos, y los gases de reacción que contienen las sustancias tóxicas mencionadas en forma de fluoruro de sodio (NaF), fluoruro de aluminio (AlF<sub>3</sub>), ácido fluorhídrico (HF), nitrógeno (N<sub>2</sub>) y fluoruros alcalinos y alcalinotérreos eventualmente adicionales, además de gas de síntesis (CO + H<sub>2</sub>), pueden suministrarse a un procesamiento adicional.

35 El proceso en sí tiene lugar de forma autotérmica debido al alto contenido de carbono una vez que el carbono ha alcanzado la temperatura de ignición y que hay suficiente oxígeno disponible para la gasificación. Sin embargo, para iniciar el proceso o proporcionar apoyo durante el proceso, otra forma de realización preferida prevé que el horno se caliente para calentar el carbono del material catódico usado a la temperatura de reacción. Este calentamiento básicamente se puede realizar en cualquiera de las formas conocidas para el experto. En una forma de realización, por ejemplo, la energía para el tratamiento térmico se puede introducir en el carbono a procesar mediante inducción eléctrica. En este caso, las bobinas de inducción pueden estar dispuestas alrededor del perímetro del horno de cuba en la zona del extremo de dispensación del horno de cuba, con las que se genera un campo de inducción al que se acopla el carbono introducido del material catódico usado, y de esta manera se calienta. Según una forma de realización alternativa a la anterior, el calentamiento también puede lograrse mediante calentamiento fósil, por ejemplo, mediante la colocación de una cámara de combustión en el horno de cuba, preferiblemente en la primera sección longitudinal del horno de cuba, y en particular en la zona superior de la primera sección longitudinal, a través de la cual se introduce en el horno de cuba un combustible, tal como gas natural, petróleo, polvo de carbón, polvo generado a partir de cubas catódicas usadas o similares, opcionalmente mezclados con un gas de oxidación, tal como oxígeno o aire. En otra variante de esta forma de realización, puede haber dispuesta una línea de suministro que desemboca en la primera sección longitudinal del horno de cuba, y preferiblemente en la zona superior de la primera sección longitudinal del horno de cuba, a través de la cual se suministra combustible al horno de cuba, opcionalmente mezclado con gas de oxidación. En otra variante de esta forma de realización, la primera sección longitudinal del horno de cuba, y preferiblemente la zona superior de la primera sección longitudinal del horno de cuba, puede incorporar una o más lanzas que se extienden de manera preferida esencialmente en la dirección de la

5 extensión longitudinal del horno de cuba, a través de las cuales se suministra combustible y gas de oxidación, ya sea por separado o mezclados entre sí, al horno de cuba. Como alternativa a un calentamiento mediante inducción o mediante calentamiento fósil, el carbono del material catódico usado con contenido de carbono también puede llevarse a la temperatura de reacción mediante la colocación de una cantidad parcial de coque o grafito ya incandescente sobre el material catódico usado introducido en el horno de cuba, o mediante la adición de una cantidad parcial de coque o grafito ya incandescente al material catódico usado, durante o antes de su introducción en el horno de cuba.

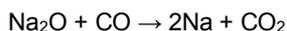
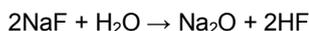
10 Básicamente, la presente invención no está limitada ni en lo que se refiere a las dimensiones absolutas ni en lo relativo a las relativas de las secciones longitudinales individuales. Sin embargo, se obtienen resultados especialmente buenos cuando la longitud de la primera sección longitudinal es de un 40 a un 80 %, preferiblemente de un 50 a un 70 %, y de manera particularmente preferida de un 60 a un 70 % la longitud total del horno de cuba.

En un perfeccionamiento de la idea de la invención se propone que la longitud de la segunda sección longitudinal sea preferiblemente de un 20 a un 60%, de manera particularmente preferida de un 30 a un 50 %, y de la manera más particularmente preferida de un 30 a un 40% la longitud total del horno de cuba.

15 El horno de cuba o sus secciones longitudinales pueden presentar en este caso una sección transversal circular. Sin embargo, se prefiere una configuración con sección transversal rectangular para hornos de cuba calentados inductivamente. Esto se prefiere, en particular, debido al efecto superficial, que termina limitando la profundidad de penetración del campo electrodinámico.

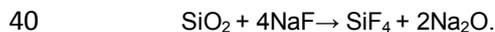
20 A fin de mantener la carbonización del carbono, una forma de realización preferida de la presente invención establece que se introduzca oxígeno en la primera y/o segunda sección longitudinal del horno de cuba. En las zonas en las que el oxígeno toca el carbono calentado al menos a la temperatura de ignición, el carbono se oxida dando lugar a CO<sub>2</sub>, el cual sin embargo, se reduce de nuevo a CO en el relleno de carbono del horno de cuba, satisfaciendo así el equilibrio Boudouard. Como resultado, el carbono no se quema completamente, sino que simplemente se gasifica, de manera que se puede obtener monóxido de carbono con un poder calorífico. Bajo las condiciones de reacción que prevalecen, el cianuro (CN<sup>-</sup> compuesto) contenido en el material catódico usado se transforma también en monóxido de carbono y nitrógeno, y de ese modo se destruye completamente.

25 Con el fin de separar metales alcalinos, sus compuestos y el fluoruro, el procedimiento según la invención preferiblemente se perfecciona adicionalmente de manera que se inyecta agua o vapor de agua en la primera y/o segunda sección longitudinal del horno de cuba. Los compuestos alcalinos y fluoruros, aquellos presentes por ejemplo, como fluoruro de sodio, se volatilizan en presencia de agua o de vapor de agua según el siguiente esquema de reacción, y se llevan de esta manera a la fase gaseosa:



35 El sodio elemental es gaseoso, y se elimina a través del conducto de extracción de gas central, antes de formarse por condensación en el material de relleno más frío que atraviesa hacia abajo el horno, ciclos en el horno de cuba. En la fase gaseosa, que también contiene ácido fluorhídrico (HF), se forma de nuevo fluoruro de sodio, y se puede separar durante el tratamiento de gases residuales subsiguiente.

Otra opción para la eliminación de fluoruros es su reacción con dióxido de silicio de la siguiente manera:



Según una forma de realización preferida, el procedimiento según la invención se lleva a cabo de tal manera que el oxígeno y agua o vapor de agua se introducen en el horno de cuba mediante lanzas. Esta medida se ocupa de un problema en el que, cuando el oxígeno o el agua o vapor de agua solamente se introducen mediante boquillas que desembocan en la pared de horno de cuba, solo se suministran las zonas de borde del horno de cuba o el relleno de carbono del horno de cuba, mientras que la zona interior de la sección transversal de relleno de carbono permanece sin suministro y como resultado la velocidad de reacción es muy baja en estas zonas, o puede ser del todo imposible de alcanzar en determinadas circunstancias un modo de proceder autotérmico. Mediante la introducción de oxígeno y agua o vapor de agua con la ayuda de lanzas, las sustancias mencionadas pueden ser introducidas de manera precisa en aquellas ubicaciones que están en la zona de calentamiento inductivo, generándose así espacios de reacción, que están lo suficientemente calientes para que el proceso posteriormente siga su curso de forma autotérmica a lo largo de todo el horno de cuba. En este punto, también es posible introducir material catódico usado con contenido de carbono granulado o en forma de polvo, en particular cubas catódicas.

55 Si el carbono del material catódico usado no se gasifica completamente en el horno de cuba, el procedimiento puede estar perfeccionado de tal manera que el carbono no gasificado se disuelva en un baño de hierro. En este caso el baño de hierro puede calentarse por ejemplo, de forma inductiva. El baño de hierro asegura una cinética de

disolución excepcional para el carbono, y es fácil de regenerar introduciendo oxígeno, la llamada refinación. Puesto que esta refinación es una reacción exotérmica, el equilibrio térmico del procedimiento se mejora de esta manera. La introducción de oxígeno también puede producirse de forma continua, para mantener el baño de hierro constantemente infrasaturado de C.

5 En un perfeccionamiento de la idea inventiva, se propone dentro del marco de una forma de realización particularmente preferida de la presente invención, la incorporación de un aditivo en el material catódico usado con contenido de carbono durante o antes de su introducción en el horno de cuba para la escorificación del material refractario, es decir, conforme se ha descrito anteriormente, en particular óxido de aluminio, de silicio y de magnesio, que se encuentran presentes en el material catódico usado con contenido de carbono como residuos del revestimiento refractario. Como aditivos se tienen en cuenta calcio elemental y todos los compuestos que contienen calcio, a los que a continuación se hace referencia también como portadores de Ca, el magnesio elemental, así como todos los compuestos que contienen magnesio, a los que a continuación se hace referencia también como portadores de Mg. Ejemplos de portadores de Ca adecuados son CaO y CaCO<sub>3</sub>, que se encuentran disponibles por ejemplo, en forma de escoria de acería, piedra caliza o cal viva, y que se suministran al proceso preferiblemente en trozos gruesos para asegurar que el relleno o columna de carbono pueda gasificarse bien. Ejemplos de portadores de Mg adecuados son MgO y MgCO<sub>3</sub>, que se suministran preferiblemente al proceso también en trozos gruesos para asegurar que el relleno o columna de carbono pueda gasificarse bien. En esta forma de realización, pueden obtenerse mediante la reacción entre el aditivo, es decir, preferiblemente el portador de Ca o el portador de Mg, y los óxidos de aluminio, de silicio y de magnesio del material refractario, escorias de alta calidad, específicamente, en el caso de añadir portadores de Ca, escorias de aluminato de calcio de alta calidad, que presentan unas propiedades hidráulicas excepcionales, y que por lo tanto pueden utilizarse de forma ventajosa en la industria cementera para fabricar aglomerantes hidráulicos. En el caso de la adición de portadores de Mg se obtienen escorias de aluminato de magnesio o escorias de espinela, que pueden utilizarse, por ejemplo, como hormigones refractarios.

En la forma de realización anterior, se añade una cantidad tal de portador de Ca y de manera particularmente preferida óxido de calcio, al material catódico usado con contenido de carbono durante o preferiblemente antes de su introducción en el horno de cuba, que en el horno de cuba se genera una escoria de aluminato de calcio con un contenido de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de un 50 a un 70 % en peso, preferiblemente de un 55 a un 65 % en peso, y de manera particularmente preferida aproximadamente de un 60 % en peso. En este caso se produce una fase de fusión a menos de 1600 °C. Como alternativa, se prefiere igualmente la adición de portador de Ca y de manera particularmente preferida de óxido de calcio, al material catódico usado con contenido de carbono durante o preferiblemente antes de su introducción en el horno de cuba, que en el horno de cuba se genera una escoria de aluminato de calcio con un contenido de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de más de un 70 a un 90 % en peso, preferiblemente de un 75 a un 85 % en peso, y de manera particularmente preferida de aproximadamente un 80 % en peso. El alto punto de fusión de la escoria da lugar en este caso a una fase de sinterización. A la vista de su composición y calidad, estos aluminatos de calcio son adecuados en particular para su uso en la generación de cementos rápidos, para el aumento de la resistencia inicial de los cementos compuestos, o en forma de cementos de escoria sulfatados o cementos de escoria de yeso. Por tanto, el uso de estos aluminatos de calcio en cementos es especialmente ventajoso, ya que debido a ello se posibilita una reducción significativa en el factor de Clinker durante la producción de cemento, es decir, en el porcentaje de Clinker de cemento Portland por tonelada de cemento. Esto resulta ventajoso en términos de política climática, ya que se produce aproximadamente 1 tonelada de dióxido de carbono durante la fabricación de 1 tonelada de Clinker de cemento Portland. Además, los aluminatos de calcio producidos de esta forma pueden usarse para fabricar materiales refractarios y para fabricar tercio de escoria, es decir, una mezcla de CaF<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y CaO, que a su vez se emplea para obtener componentes de acero de alta resistencia. Además de ello, los aluminatos de calcio producidos de esta forma también se pueden usar en el ámbito de la desulfuración del arrabio o metalurgia secundaria, lo que también es ventajoso entre otras cosas porque de esta manera se evita el uso problemático del fluoruro de calcio.

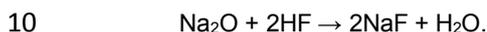
El procedimiento según la invención emplea preferiblemente material catódico usado con contenido de carbono con un contenido de óxido de aluminio de un 10 a un 45 %, de manera particularmente preferida de un 15 a un 30 %.

La forma de realización mencionada anteriormente, en la que se incorpora un aditivo al material catódico usado con contenido de carbono durante o antes de su introducción en el horno de cuba, también se puede combinar con la forma de realización en la que el carbono del material catódico usado con contenido de carbono no se gasifica completamente, y el carbono no gasificado completamente se disuelve en un baño de hierro.

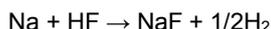
No obstante, como forma alternativa a la ejecución del proceso con la utilización de un baño de hierro, el procedimiento también puede llevarse a cabo según otra forma de realización preferida, de manera que se gasifique completamente el carbono del material catódico y se elimine el calcinado restante. En este caso también puede incorporarse un aditivo, de manera particularmente preferida un portador de Ca y/o un portador de Mg, aunque no es necesario, en el material catódico usado con contenido de carbono durante o preferiblemente antes de su introducción en el horno de cuba. Si no se incorpora ningún aditivo, se produce una descarga seca del calcinado prácticamente sin carbono consistente en óxido de aluminio y de silicio, al que también se le puede encontrar una aplicación en la industria cementera.

Se observó que el calcinado incompleto puede desintegrarse en polvo con contenido de carbono. Sin embargo, debido a la forma de polvo, éste ya no es permeable al gas y la correspondiente parte del horno de cuba ya no puede gasificarse adecuadamente. Son concebibles las siguientes opciones de tratamiento posterior. El tratamiento posterior puede tener lugar en el baño de hierro conforme se ha descrito anteriormente. De forma alternativa, el polvo puede tratarse con vapor de agua para fines de descarbonización, alcanzándose un enfriamiento simultáneo como resultado de ello debido a la reacción agua-gas endotérmica y heterogénea.

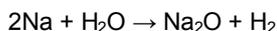
Como ya se ha indicado anteriormente, el sodio elemental y también el óxido de sodio ( $\text{Na}_2\text{O}$ ), recombina en la fase gaseosa en presencia de ácido fluorhídrico (HF) a fluoruro de sodio (NaF). Para el óxido de sodio, la ecuación de reacción ha de indicarse en este caso de la siguiente manera:



Para el sodio gaseoso, la ecuación de reacción ha de indicarse en este caso de la siguiente manera:



Puede observarse la siguiente reacción secundaria:



15 Si ha de obtenerse ahora en la fase gaseosa ácido fluorhídrico problemático pero económicamente interesante, el procedimiento se lleva a cabo preferiblemente utilizando una escoria fuertemente ácida. Dada la presencia de una escoria fuertemente ácida, en la que el componente ácido puede estar formado por ejemplo, por óxido de silicio y/u óxido de aluminio, se produce la nueva formación de ácido fluorhídrico según la siguiente ecuación de reacción:



20 o



Para controlar los productos obtenidos en la fase gaseosa según los correspondientes deseos, el procedimiento está perfeccionado preferiblemente de manera que la basicidad del horno de cuba puede ajustarse añadiendo agregados básicos o ácidos, en particular CaO o  $\text{SiO}_2$ .

25 Una forma de proceder particularmente preferida prevé que la adición de agregados básicos y ácidos se lleve a cabo de manera alterna. De esta forma, se obtienen de forma alterna fluoruro de sodio y ácido fluorhídrico. El ácido fluorhídrico puede hacerse reaccionar con alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) para formar fluoruro de aluminio ( $\text{AlF}_3$ ) y agua, donde el fluoruro de aluminio puede procesarse adicionalmente con el fluoruro de sodio (NaF) obtenido durante el proceso básico para formar criolita ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ), que a su vez puede usarse en la producción de aluminio según el proceso Hall-Hérault.



Si la carga de sustancias tóxicas, tales como cianuro, metales alcalinos y sus fluoruros, es demasiado alta, puede suceder que el carbono del material catódico usado no se acople mediante el calentamiento por inducción eléctrica descrito anteriormente. En este caso, se prefiere perfeccionar el procedimiento según la invención de modo que se introduzca grafito o coque virgen adicionalmente al carbono del material catódico usado. A una frecuencia adecuada, el carbono virgen se acopla al campo de inducción y se calienta, donde el carbono real a procesar se lleva también a temperatura mediante el contacto con el grafito o coque incandescente.

El procedimiento se lleva a cabo preferiblemente de tal manera que los gases de reacción se extraigan a una temperatura de 800 °C a 1200 °C, en particular de 900 °C a 1100 °C, en particular de 1.000 °C, y se suministren al tratamiento posterior, evitándose así una condensación de los gases de reacción o sustancias tóxicas en el sistema de la canalización, y asegurándose un tratamiento controlado del gas residual.

La temperatura máxima de la solera del horno es en este caso preferiblemente de 1200 a 1700 °C, de manera particularmente preferida de 1400 a 1700 °C, y de la forma más preferida de 1500 a 1600 °C. Hasta el conducto de extracción de gas central, esta temperatura máxima se reduce debido a reacciones endotérmicas y pérdidas de calor hasta un máximo de 1200 °C.

En un perfeccionamiento de la idea inventiva, se propone llevar a cabo el tratamiento posterior del gas de reacción extraído del horno de cuba como un procesamiento de gas residual libre de aguas residuales. Esto puede realizarse por ejemplo, de tal manera, que el gas de reacción extraído del horno de cuba, el cual además de monóxido de carbono, dióxido de carbono, hidrógeno, eventualmente agua y polvo evacuado del reactor, también contiene compuestos volatilizables, incluyendo en particular ácido fluorhídrico, fluoruro de sodio, fluoruro de aluminio y otros, se conduce al interior de un reactor de lecho fluidizado enfriado y preferiblemente de accionamiento isotérmico, y que contiene partículas compuestas por ejemplo, de óxido de aluminio, fluoruro de sodio, fluoruro de aluminio,

carbonato de calcio, hidróxido de aluminio o similares. La temperatura del lecho fluidizado puede ajustarse en este caso fácilmente a un valor adecuado, por ejemplo, mediante un intercambiador térmico de accionamiento hidráulico o un evaporador de agua, donde las fuertes turbulencias del lecho fluidizado garantizan una temperatura uniforme del horno de cuba, de por ejemplo, aproximadamente 1.000 °C, aproximadamente 1.100 °C o aproximadamente 1.200 °C. En las partículas de óxido de aluminio fluidizadas se producen un enfriamiento, una condensación y eventualmente una reacción rápida de los compuestos volatilizados del gas residual, formándose criolita o compuestos similares en las partículas de óxido de aluminio como resultado de ello. El gas residual limpiado de esta forma se extrae del reactor de lecho fluidizado, separándose partículas de óxido de aluminio cargadas con productos de reacción eventualmente restantes del gas residual en un ciclón situado aguas abajo del reactor, o en otro proceso de absorción seca de alúmina u óxido de aluminio a contracorriente a baja temperatura. Puede separarse opcionalmente fluoruro de silicio (SiF<sub>4</sub>) del gas residual obtenido de esta forma. Además de estar libre de agua residual este tratamiento posterior, éste tiene la ventaja de requerir sólo dispositivos comparativamente pequeños. Otra ventaja de este tratamiento posterior es que en este caso se genera calor, el cual puede utilizarse para calentar el vapor de proceso que requiere el horno de cuba. Además de ello, el producto compuesto por las partículas y el gas residual puede usarse en la producción de aluminio.

A continuación, se describe la presente invención solamente a modo de ejemplo mediante formas de realización ventajosas y haciendo referencia a los dibujos adjuntos.

En este caso muestran:

- 20 La Fig. 1 una vista esquemática de un horno de cuba adecuado para la realización del procedimiento según la invención según un primer ejemplo de realización,
- La Fig. 2 una vista esquemática de un horno de cuba con un baño de hierro adecuado para la realización del procedimiento según la invención según otro ejemplo de realización adicional,
- La Fig. 3 una vista esquemática de un horno de cuba con un baño de hierro adecuado para la realización del procedimiento según la invención en base a otro ejemplo de realización adicional,
- 25 La Fig. 4 una vista esquemática de una instalación completa adecuada para la realización del procedimiento según la invención,
- La Fig. 5 una vista esquemática de un horno de cuba adecuado para la realización del procedimiento según la invención según un ejemplo de realización adicional,
- 30 La Fig. 6 una vista esquemática de un horno de cuba adecuado para la realización del procedimiento según la invención según otro ejemplo de realización adicional,
- La Fig. 7 una vista esquemática de la parte superior de un horno de cuba adecuado para la realización del procedimiento según la invención con calentamiento fósil según otro ejemplo de realización adicional,
- 35 La Fig. 8 una vista esquemática de la parte superior de un horno de cuba adecuado para la realización del procedimiento según la invención con calentamiento fósil según otro ejemplo más de realización adicional y
- La Fig. 9 una vista esquemática de la parte superior de un horno de cuba adecuado para la realización del procedimiento según la invención con calentamiento fósil según otro ejemplo de realización adicional.

40 En la Fig. 1, se señala con el número 1 un horno de cuba, en el cual en la realización del procedimiento según la invención se ponen en la posición 2 cubas catódicas usadas, también conocidas como *Spent Potliners*, en forma quebrada. Las piezas de carbono se introducen con la ayuda de una esclusa de rueda de celdas 3 en la cuba 4 del horno de cuba 1, donde ya a la altura de la esclusa de rueda de celdas 3 se puede introducir oxígeno a través de un conducto anular 5. Con el número 6 se señalan los bucles de inducción, que introducen un campo de inducción en la sección transversal del horno de cuba 1, de manera que el carbono de las cubas catódicas usadas se acopla y se calienta hasta una temperatura de ignición de, por ejemplo, 600 °C a 800 °C. En la zona 7 del horno de cuba, la cuba muestra un diámetro ampliado en comparación con la primera sección longitudinal axial 8 y la segunda sección longitudinal axial 9, de manera que los gases de reacción pueden extraerse del espacio anular 10, conforme se simboliza con la flecha 11. Como ya se ha descrito, los gases de reacción contienen monóxido de carbono, dióxido de carbono, fluoruro de sodio, sodio, nitrógeno, ácido fluorhídrico, hidrógeno y eventualmente fluoruro de berilio, como componentes principales. Dado que el carbono de las cubas catódicas usadas se consume por la reacción de gasificación, la columna o relleno de carbono 12 presente en el horno de cuba, que después de todo está compuesta del carbono del material catódico usado, desciende en la dirección de la flecha 13. Puesto que los gases de reacción en la zona 7 se extraen del espacio anular 10, los gases de reacción son conducidos en corriente continua con el carbono en la primera sección longitudinal 8, y en contracorriente al carbono en la segunda sección longitudinal 9 del horno de cuba. La contracorriente se lleva a cabo de manera particular en desequilibrio cinemático con respecto a la

reacción Boudouard, maximizando así el porcentaje de dióxido de carbono en el gas residual, de manera que solamente es necesaria una corta carga de contracorriente. Aparte del conducto anular 5 para suministrar oxígeno y/o agua o vapor de agua a la zona superior del horno de cuba, se fijan a la segunda sección longitudinal 9 del horno de cuba boquillas 14 adicionales, a través de las cuales también se puede introducir oxígeno y/o agua o vapor de agua. Otras boquillas con la misma funcionalidad se encuentran en la posición 15. Con el número 16 se señala otra esclusa de rueda de celdas, a través de la cual puede descargarse el calcinado.

Mientras que la parte superior de la segunda sección longitudinal 9 que presenta las boquillas 14, representa un recorrido de calentamiento a contracorriente, la zona inferior 17 ha de entenderse como sección de enfriado, ya que a través de las boquillas 15 ha de introducirse sobre todo agua en forma líquida, y eventualmente como vapor o vapor húmedo.

La Fig. 2 muestra una alternativa al modo de proceder representado en la Fig. 1. Mientras que en la Fig. 1 ha de producirse una gasificación completa del carbono, el carbono que no ha sido gasificado puede disolverse en un baño de hierro 18 en el modo de proceder según la Fig. 2. Por lo demás, el horno de cuba tiene esencialmente la misma estructura y presenta en particular también una zona 7 con un diámetro ampliado, a través de la cual pueden extraerse los gases residuales en la posición 11. Si el baño de hierro 18 está saturado de carbono, se inyecta oxígeno al baño de hierro a través de la lanza 19, por lo que en la posición 20 sale monóxido de carbono puro, el cual puede utilizarse a continuación térmicamente. En la posición 21 puede sangrarse escoria libre de fluoruro y suministrarse a un uso en la industria cementera.

En la configuración alternativa del horno de cuba según la Fig. 3, el baño de hierro 18 se encuentra dentro del horno de cuba 1, donde el sangrado de escoria de la escoria libre de fluoruro se produce en la posición 22. En la zona 23 del horno de cuba hay una zona de fundido, en la que se produce una recarburización de hierro. Al igual que en los ejemplos anteriores, el gas de reacción se extrae de un espacio anular 10 desde la zona 7 con un diámetro ampliado en la posición 11.

A partir de la Fig. 4 puede verse que junto con el horno de cuba 1, un temple 24, un absorbedor de hidróxido de sodio 25 y un desnebulizador de aerosol 26 son parte del sistema para procesar las cubas catódicas usadas. El horno de cuba 1 presenta las características ya descritas, donde en este caso la descarga no se produce vía la esclusa de rueda de celdas, sino vía un cono giratorio 27, que es hueco y que puede cargarse por ejemplo, con vapor de agua, mediante el conducto 28, de manera que el cono libera vapor de agua al interior del relleno de carbono como una lanza. La extracción de los gases de reacción se produce de nuevo en la posición 11, donde los gases se conducen a un enfriador de gas 29 en un primer paso, antes de pasar al temple 24. Allí se les añade agua en forma de aerosol y se expanden. El fluoruro de sodio puede extraerse en la posición 30. La neutralización del ácido fluorhídrico se produce en el absorbedor de hidróxido de sodio 25 mediante hidróxido de sodio. El fluoruro de berilio puede extraerse del absorbedor de hidróxido de sodio 25 en la posición 31. En el desnebulizador de aerosol 26, el fluoruro de sodio y el fluoruro de berilio residuales se separan del flujo de gas, que como resultado representa un gas de síntesis puro que contiene monóxido de carbono e hidrógeno.

En la Fig. 5 se puede ver que en el extremo inferior 32 de la cuba 4 del horno de cuba 1 desemboca una lanza 33, que consta de un tubo interior 34 y un tubo exterior 35. Ambos tubos 34 y 35 pueden desplazarse o extenderse de forma telescópica hacia el horno de cuba o el uno hacia el otro, introduciéndose por ejemplo, oxígeno a través del tubo interior, y agua o vapor de agua a través del tubo exterior en la cuba 4 del horno de cuba 1. Puesto que la lanza 33 puede desplazarse hacia la cuba, existe la posibilidad de manipular de forma mecánica el relleno 12 de la cuba 4 del horno de cuba 1, de manera que se rompen los puentes mecánicos y se asegura la descarga en la zona 36. En la zona 36 hay colocada una tapa pivotante 37, sobre la cual viene a descansar el calcinado con el ángulo de vertido natural  $\alpha$ . Cuando se alcanza este ángulo de vertido, no se produce ninguna otra descarga del calcinado desde la cuba 4, lo que en este caso hace que la tapa 37 pivote a la posición 38 marcada con una línea discontinua, para que el calcinado caiga a una compuerta de descarga 39. A continuación, la tapa 37 se eleva de nuevo para recoger calcinado nuevamente.

En el ejemplo de la Fig. 5 se muestra además, que el horno de cuba 1 puede presentar en general también una sección transversal rectangular en vez de una sección transversal circular. Esto se representa en la Fig. 5 mediante la pared 43 marcada con línea discontinua, donde tanto la primera sección longitudinal, como también la segunda sección longitudinal pueden presentar al menos por secciones una sección transversal rectangular. Un espacio libre de 600 a 800 mm ha demostrado ser ventajoso en este caso. Para realizar la sección transversal ampliada necesaria para el conducto de extracción de gas central, la segunda sección longitudinal del horno de cuba presenta la pared 44 mostrada a la derecha en la Fig. 5, que se expande hacia la abertura de descarga.

En la Fig. 6 se representa una forma de realización alternativa, en la que el calcinado se transporta con ayuda de un suelo vibratorio 40 en dirección hacia un tornillo sin fin transportador 41, para así también ser conducido a la compuerta de descarga 42. El suelo vibratorio 40 presenta en este caso una abertura de paso para una lanza 33.

En la Fig. 7 se representa la parte superior del horno de cuba 1 según una forma de realización alternativa, en la que el calentamiento, para calentar la materia prima, es decir, el carbono del material catódico usado, a la temperatura de reacción, a diferencia de las formas de realización mostradas en las Figs. 1 a 6, no se produce mediante un

calentador de inducción que comprende bucles de inducción, sino mediante calentamiento fósil. A tal fin, se prevé en la primera sección longitudinal superior 8 del horno de cuba 1 una cámara de combustión 45, a través de la cual se suministra combustible, tal como gas natural, al horno de cuba 1 durante su funcionamiento. Además, en la zona inferior de la primera sección longitudinal superior 8 del horno de cuba 1, hay dispuesta a la altura del extremo inferior de la cámara de combustión 45, una conducción anular 5 que rodea el horno de cuba 1, a través de la cual se suministra oxígeno al horno de cuba 1 para la combustión del combustible y la gasificación del carbono. También se proporciona, por encima de la cuba anular 46 separada de la primera sección longitudinal superior 8 por la cámara de combustión 45, una zona de carga 2, a través de la que se suministra al horno de cuba una mezcla de cubas catódicas usadas y fracturadas y aditivo(s), a saber, preferiblemente óxido de calcio. Para la dosificación hay dispuesta en esta zona del horno de cuba 1 una compuerta de campana doble 47, cuya parte superior puede desplazarse en dirección vertical para abrir o cerrar la compuerta 47. Durante el funcionamiento del horno de cuba 1, la mezcla de cubas catódicas usadas y fracturadas y óxido de calcio accede, por tanto, a través de la compuerta de campana doble 47, desde la zona de descarga 2, a la cuba anular 46, en la que esta mezcla se encuentra con el relleno de carbono ya calentado. La zona inferior del horno de cuba no representado en la Fig. 7 puede configurarse como se muestra en cualquiera de las formas de realización mostradas en las Figs. 1 a 6. El horno de cuba 1 de esta forma de realización se acciona preferiblemente de tal manera, que se extrae gas de reacción con una temperatura de aproximadamente 1200 °C por la salida de gas 11. De forma alternativa al modo de proceder descrito anteriormente, también puede suministrarse una mezcla de combustible y gas de oxidación al horno de cuba 1 a través de la cámara de combustión 45, e introducirse agua o vapor de agua, en su caso mezclado con oxígeno o aire, a través de la conducción anular 5.

En la Fig. 8 se muestra una forma de realización alternativa a la representada en la Fig. 7, en la que el horno de cuba 1 también se alimenta con combustible fósil. En vez de la cámara de combustión 45 dispuesta en el horno de cuba 1 de la Fig. 7, el horno de cuba 1 de la Fig. 8 incorpora un conducto de suministro de combustible 48 para introducir el combustible en la zona superior de su primera sección longitudinal, a través del cual se suministra combustible al horno de cuba 1, en particular gas natural, o también una mezcla de combustible y gas de oxidación, tal como oxígeno o aire. Si sólo se suministra combustible al horno de cuba 1 a través del conducto de suministro de combustible 48, se introduce un gas de oxidación al horno de cuba 1 a través de la conducción anular 5. Particularmente cuando se suministra al horno de cuba 1 una mezcla de combustible y de gas de oxidación a través del conducto de suministro de combustible 48, puede suministrarse al horno de cuba 1 a través de la conducción anular 5 agua o vapor de agua mezclada con oxígeno o aire. La carga del horno de cuba 1 se produce a través de la zona de descarga 2, que para fines de dosificación puede presentar opcionalmente una esclusa de rueda de celdas como se configura en la Fig. 1. La zona inferior del horno de cuba no mostrada en la Fig. 8 puede configurarse como en cualquiera de las formas de realización mostradas en las Figs. 1 a 6.

En la Fig. 9 se muestra una forma de realización alternativa a la representada en las Figs. 7 y 8, en la que el horno de cuba 1 también se alimenta con combustible fósil. En vez de la cámara de combustión 45 mostrada en la Fig. 7 o el conducto de suministro de combustible 48 mostrado en la Fig. 8, se proporcionan en el horno de cuba 1 de la Fig. 9 para la introducción del combustible, en su zona superior lanzas 19, 19' que se extienden en dirección longitudinal del horno de cuba 1, mediante las cuales se suministra oxígeno al horno de cuba 1, y lanzas 49, 49', mediante las cuales se suministra combustible al horno de cuba 1. Estas lanzas se encuentran dispuestas de forma uniforme concéntricamente alrededor del eje longitudinal del horno de cuba 1. De nuevo, se prevé una conducción anular 5 a través de la que se puede suministrar oxígeno o aire y/o agua o vapor de agua al horno de cuba 1. La zona inferior del horno de cuba no mostrada en la Fig. 9 puede configurarse como en cualquiera de las formas de realización mostradas en las Figs. 1 a 6.

45

Lista de referencias

- |    |    |  |
|----|----|--|
|    | 1  | Horno de cuba  |
|    | 2  | Zona de carga para cubas catódicas usadas y fracturadas, y, en su caso, aditivo(s) |
|    | 3  | Esclusa de rueda de celdas   |
| 5  | 4  | Cuba   |
|    | 5  | Conducción anular  |
|    | 6  | Bucle de inducción   |
|    | 7  | Zona con sección transversal ampliada  |
|    | 8  | Primera sección longitudinal (superior)  |
| 10 | 9  | Segunda sección longitudinal (inferior)  |
|    | 10 | Espacio anular   |
|    | 11 | Salida de gas  |
|    | 12 | Columna / relleno de carbono   |
|    | 13 | Dirección de descenso de la columna / relleno de carbono                           |
| 15 | 14 | Boquilla(s)  |
|    | 15 | Boquilla(s)  |
|    | 16 | Esclusa de rueda de celdas para la descarga del calcinado                          |
|    | 17 | Zona inferior del horno de cuba  |
|    | 18 | Baño de hierro   |
| 20 | 19 | 19' Lanza para la introducción de oxígeno  |
|    | 20 | Salida de gas para monóxido de carbono   |
|    | 21 | Salida de escoria  |
|    | 22 | Salida de escoria  |
|    | 23 | Zona / zona de fundido   |
| 25 | 24 | Temple   |
|    | 25 | Absorbedor de hidróxido de sodio   |
|    | 26 | Desnebulizador de aerosol  |
|    | 27 | Cono giratorio   |
|    | 28 | Conducto para vapor de agua  |
| 30 | 29 | Enfriador de gas   |
|    | 30 | Posición para la separación de fluoruro de sodio                                   |
|    | 31 | Posición para la extracción de fluoruro de berilio                                 |
|    | 32 | Extremo inferior de la cuba  |
|    | 33 | Lanza  |
| 35 | 34 | Tubo interior de la lanza  |
|    | 35 | Tubo exterior de la lanza  |

- 36 Zona de descarga
- 37 Tapa
- 38 Posición girada de la tapa
- 39 Compuerta de descarga
- 5 40 Suelo vibratorio
- 41 Tornillo sinfin transportador
- 42 Compuerta de descarga
- 43 Pared
- 44 Pared
- 10 45 Cámara de combustión
- 46 Cámara anular
- 47 Compuerta de campana doble
- 48 Conducto de suministro de combustible
- 49, 49' Lanza para la introducción de combustible
- 15  $\alpha$  Ángulo de vertido natural

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para el procesamiento de material catódico usado con contenido de carbono, en particular cubas catódicas usadas procedentes de la producción de aluminio, en el que el material catódico se coloca en un horno de cuba y se somete en el horno de cuba a un tratamiento térmico para gasificar el carbono, a una temperatura por encima de la temperatura de ignición del carbono y por encima de la temperatura de vaporización de las sustancias tóxicas contenidas en el material catódico usado, caracterizado por que en una primera sección longitudinal del horno de cuba, los gases de reacción son transportados en corriente continua con el carbono y en una segunda sección longitudinal del horno de cuba a contracorriente del carbono, y por que los gases de reacción se extraen de una zona del horno de cuba con sección transversal ampliada entre dichas secciones longitudinales.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que los gases de reacción se someten a un tratamiento posterior después de su extracción del horno de cuba.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que la longitud de la primera sección longitudinal es de un 40 a un 80 %, preferiblemente de un 50 a un 70 % y de manera particularmente preferida de un 60 a un 70 % de la longitud total del horno de cuba.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que la longitud de la segunda sección longitudinal es de un 20 a un 60 %, preferiblemente de un 30 a un 50 % y de manera particularmente preferida de un 30 a 40 % de la longitud total del horno de cuba.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que la energía para el tratamiento térmico se introduce en el carbono a procesar mediante inducción eléctrica.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que el horno de cuba se calienta usando combustible fósil.
7. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado por que se introduce combustible o una mezcla de combustible y gas de oxidación en el horno de cuba a través de una cámara de combustión dispuesta en la zona superior de la primera sección longitudinal, a través de un conducto de suministro que desemboca en la zona superior de la primera sección longitudinal y/o a través de una o más lanza(s) dispuestas en la zona superior de la primera sección longitudinal.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que se inyecta oxígeno en la primera y/o en la segunda sección longitudinal del horno de cuba.
9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que se inyecta agua o vapor de agua en la primera y/o en la segunda sección longitudinal del horno de cuba.
10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que se inyectan oxígeno y agua o vapor de agua en el horno de cuba con la ayuda de lanzas.
11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por que se disuelve en un baño de hierro el carbono no gasificado.
12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado por que se añade un aditivo para convertir en escoria el material refractario al material catódico usado que contiene carbón cuando se introduce en el horno de cuba o antes de ello.
13. Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado por que el aditivo es un compuesto de calcio y/o un compuesto de magnesio, preferiblemente un compuesto seleccionado del grupo consistente en óxido de calcio, carbonato de calcio, óxido de magnesio, carbonato de magnesio y cualquier mezcla de dos o más de dichos compuestos, y de manera particularmente preferida óxido de calcio.
14. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, 12 o 13, caracterizado por que el carbono del material catódico se gasifica completamente y se descarga el calcinado residual.
15. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado por que la basicidad del horno de cuba se ajusta mediante el suministro de agregados básicos o ácidos, en particular CaO o SiO<sub>2</sub>.
16. Procedimiento según la reivindicación 15, caracterizado por que el suministro de agregados básicos y ácidos se lleva a cabo de forma alterna.
17. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 16, caracterizado por que se añade grafito o coque virgen además del carbono del material catódico usado.

- 5
18. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 17, caracterizado por que los gases de reacción se extraen a una temperatura de 800 °C a 1200 °C, en particular de 900 °C a 1100 °C, en particular de 1000 °C y se suministran al tratamiento posterior.
  19. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 18, caracterizado por que el gas de reacción extraído del horno de cuba se conduce a un reactor de lecho fluidizado enfriado y accionado preferiblemente de forma isotérmica y con contenido de partículas de óxido de aluminio y se extrae gas limpio del reactor de lecho fluidizado.

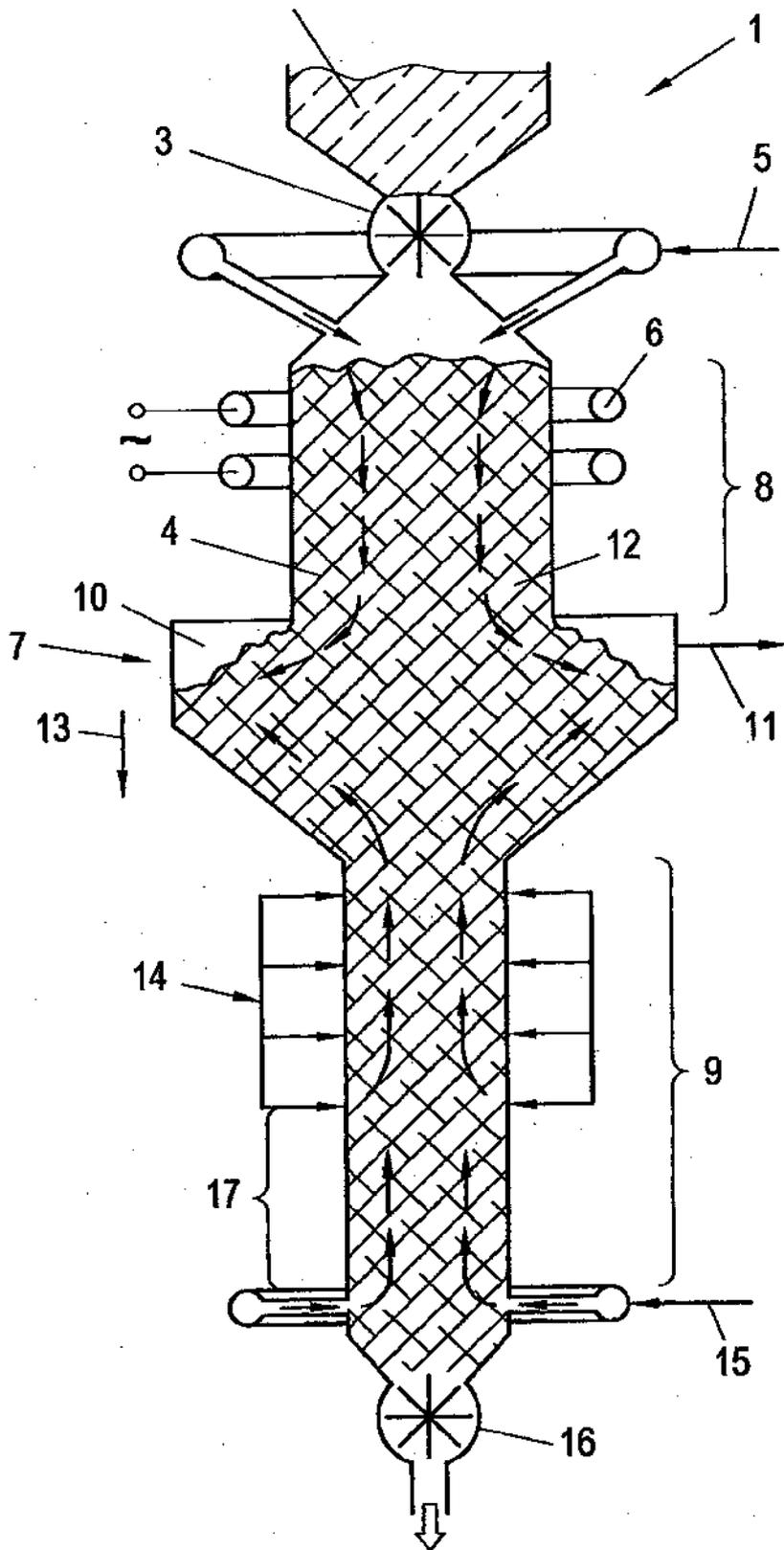


Fig. 1

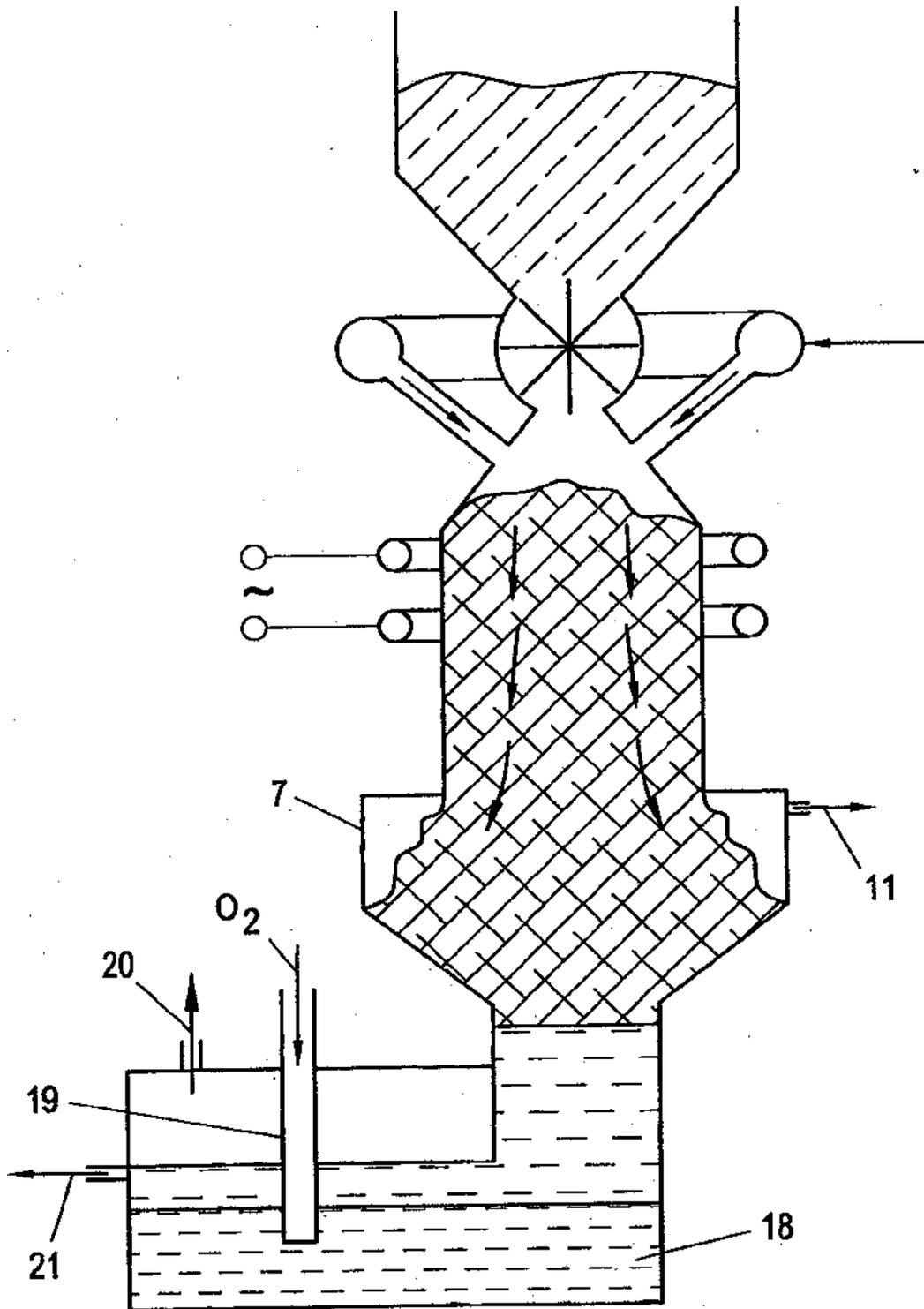


Fig. 2

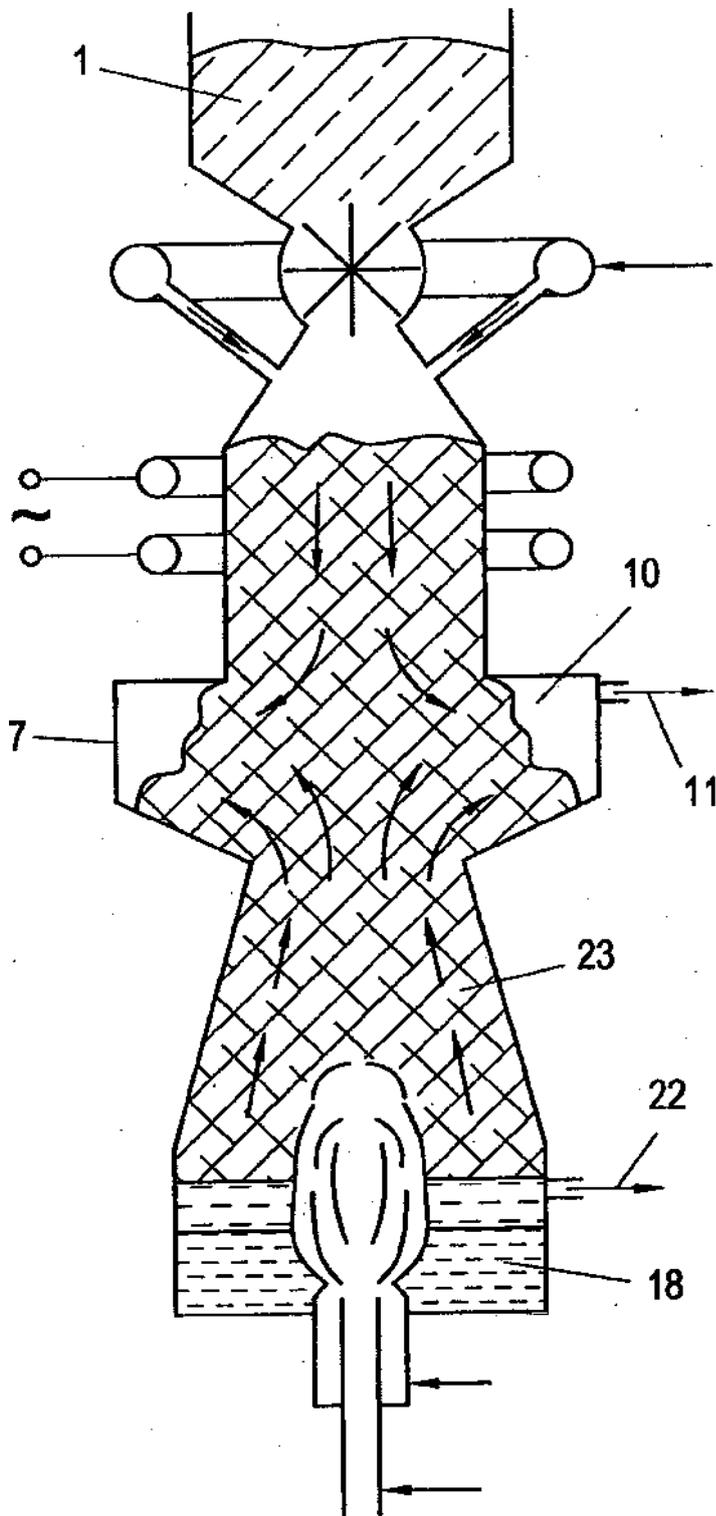


Fig. 3

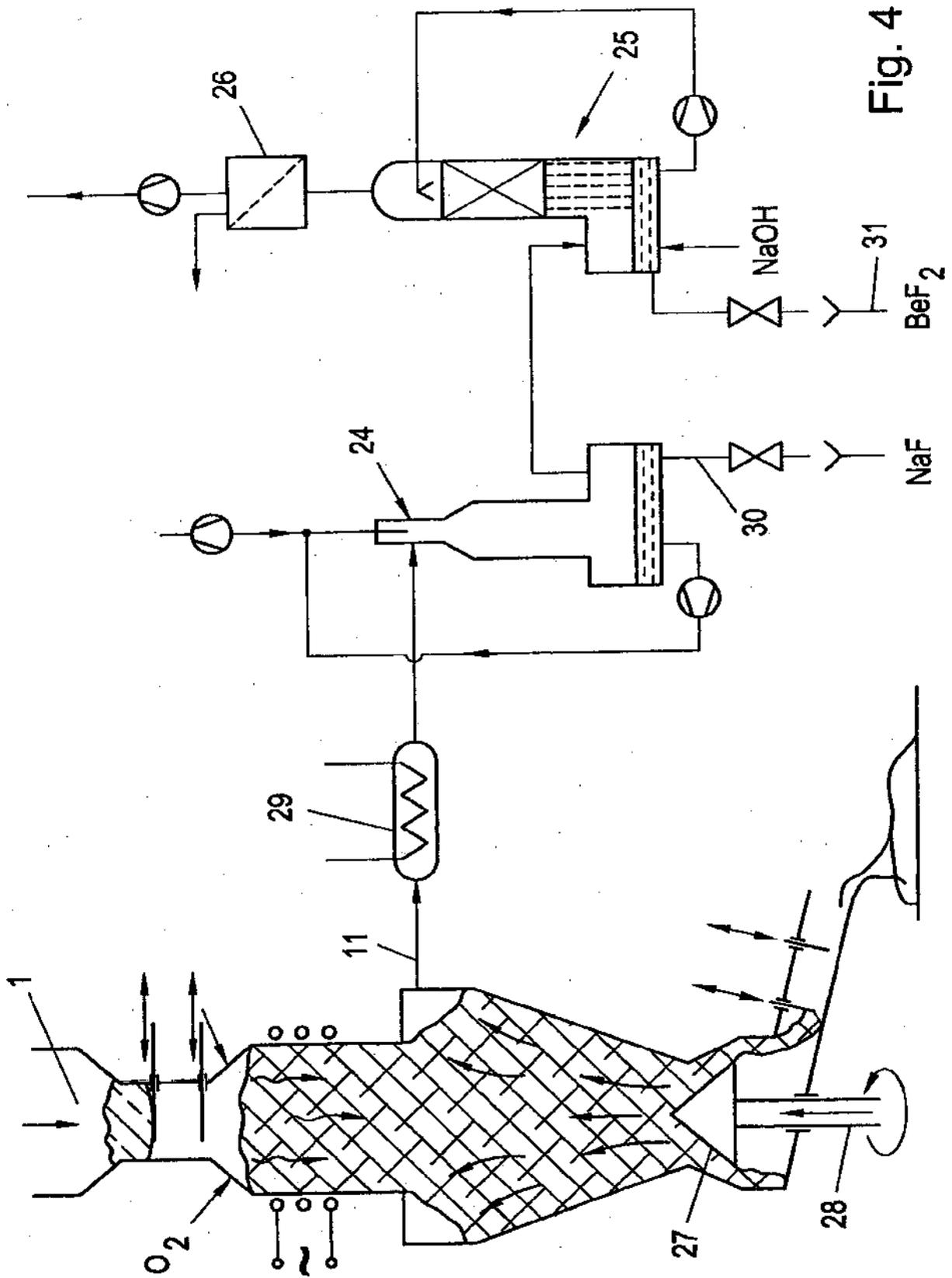


Fig. 4

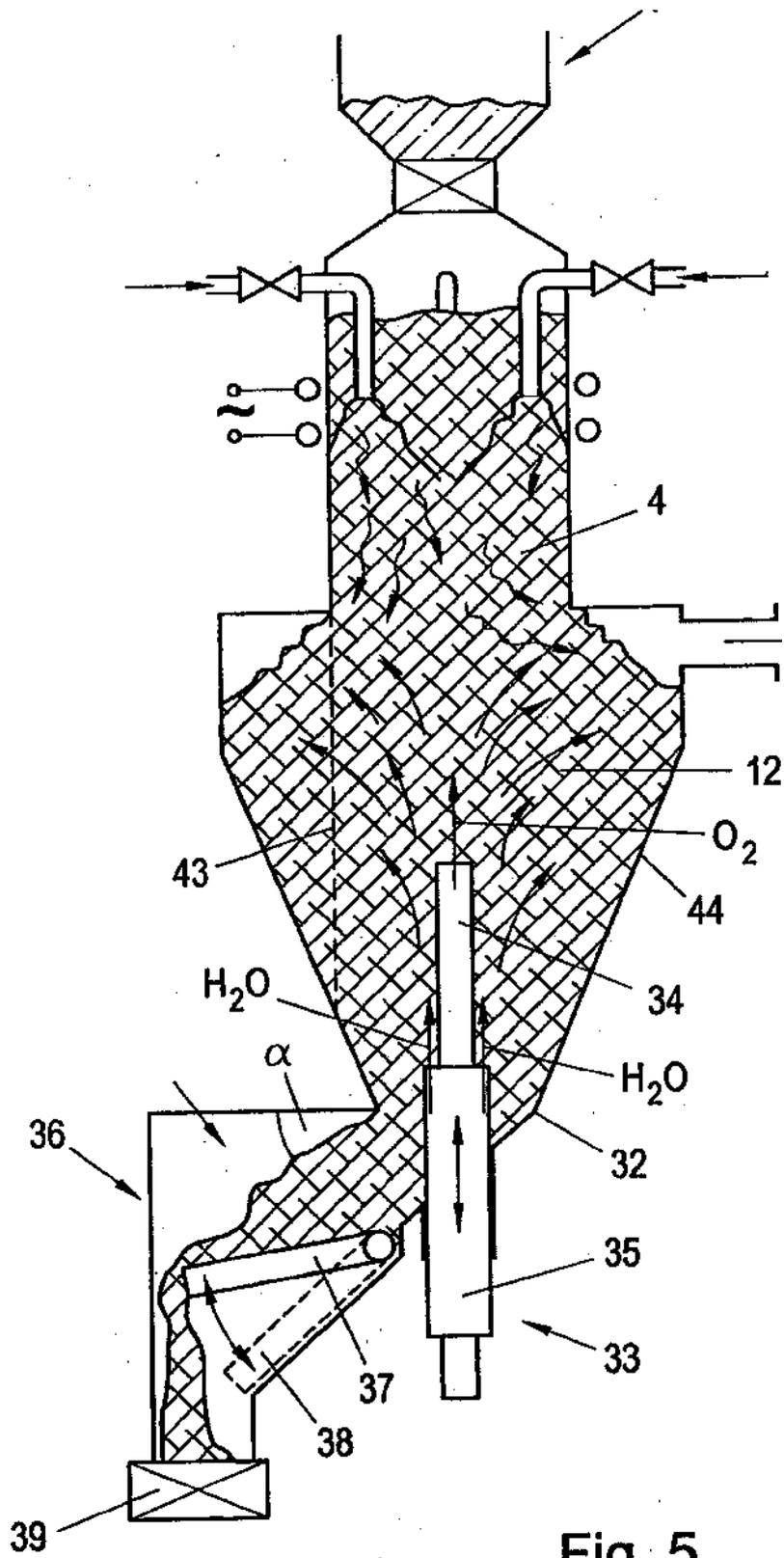


Fig. 5

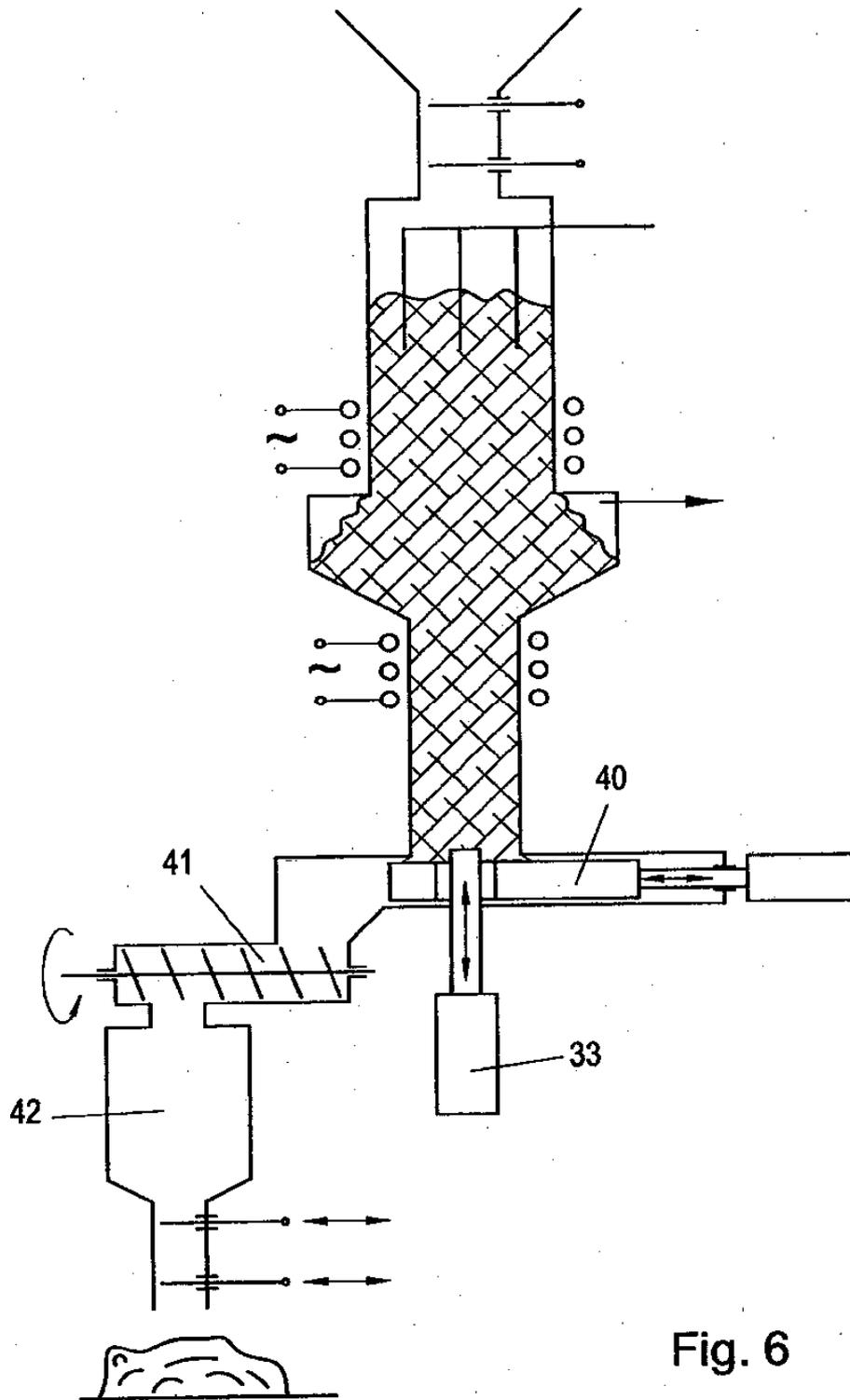


Fig. 6

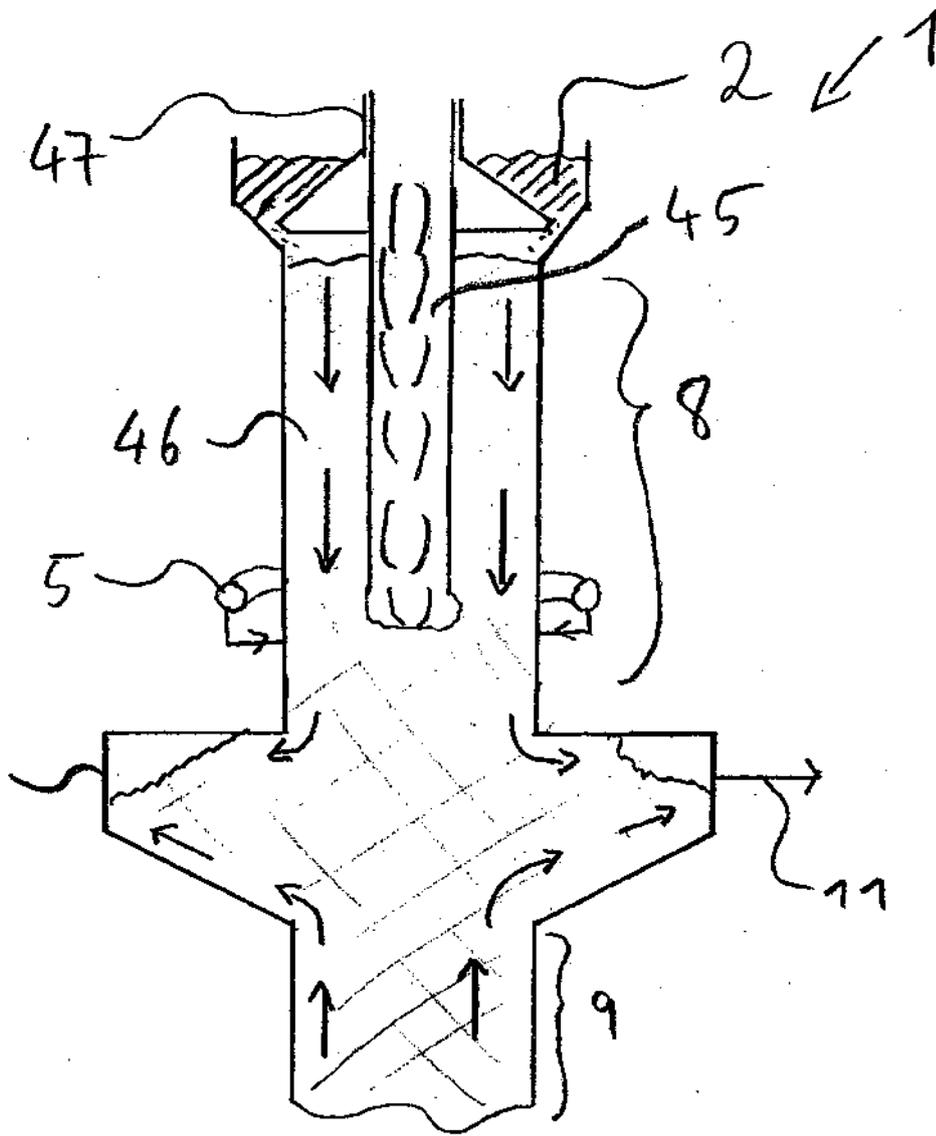


Fig. 7

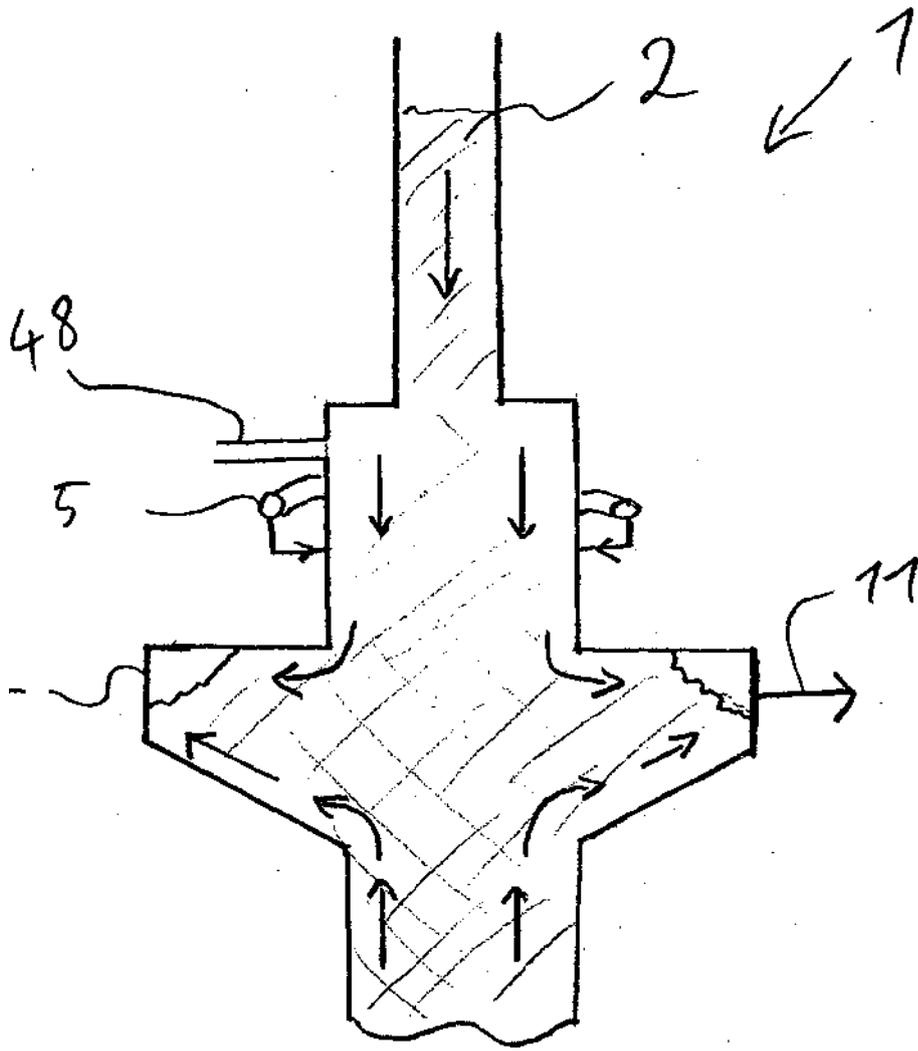


Fig. 8

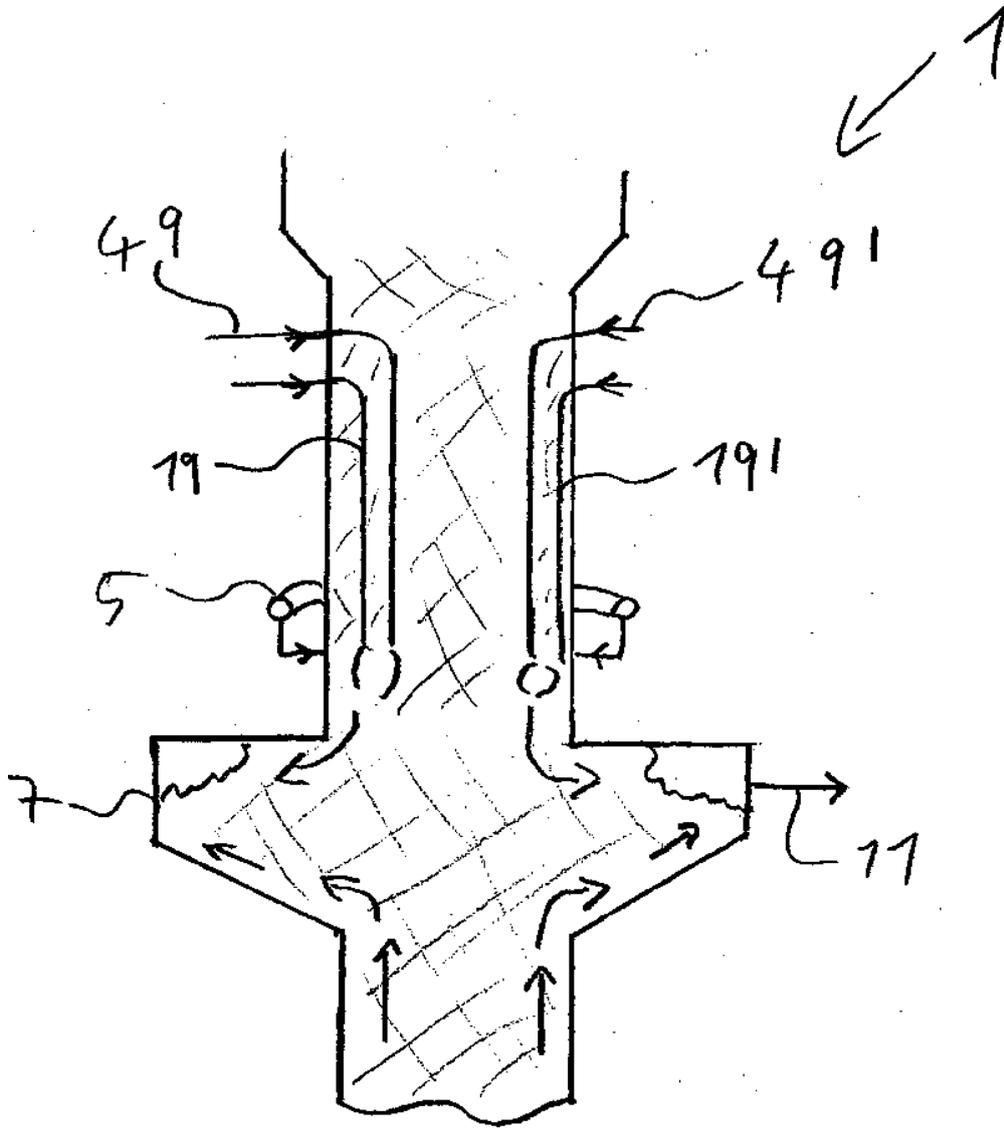


Fig. 9