



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



⑪ Número de publicación: **2 350 435**

⑫ Número de solicitud: 201030970

⑬ Int. Cl.:
B01J 20/08 (2006.01)
B09B 3/00 (2006.01)

⑭

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN PREVIO

B2

⑮ Fecha de presentación: **23.06.2010**

⑯ Fecha de publicación de la solicitud: **24.01.2011**

Fecha de la concesión: **01.06.2011**

⑰ Fecha de anuncio de la concesión: **13.06.2011**

⑱ Fecha de publicación del folleto de la patente:
13.06.2011

⑲ Titular/es: **Universidad Pública de Navarra
Campus de Arrosadía, s/n
(OTRI)-Edificio del Rectorado
31006 Pamplona, Navarra, ES**

⑳ Inventor/es: **Gil Bravo, Antonio y
Korili, Sophia A.**

㉑ Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

㉒ Título: **Modificación de escorias salinas de los procesos de segunda fusión del aluminio y uso como adsorbentes de los productos obtenidos.**

㉓ Resumen:

Modificación de escorias salinas de los procesos de segunda fusión del aluminio y uso como adsorbentes de los productos obtenidos. Se describe la activación de escorias salinas procedentes de procesos de segunda fusión del aluminio mediante contacto con disoluciones acuosas, ácidas, básicas o neutras, separación de la disolución acuosa y calcinación a altas temperaturas. El procedimiento de la invención permite obtener materiales con una alta superficie específica, incluso superior a 200 m², particularmente cuando la escoria se pone en contacto con agua en condiciones de reflujo. Las escorias activadas obtenidas pueden ser utilizadas como adsorbentes de metales pesados presentes en disoluciones acuosas. Una vez utilizadas, puede regenerarse mediante tratamiento con disoluciones ácidas, lavado y secado y reutilizarse.

ES 2 350 435 B2

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 40.2.8 LP.

DESCRIPCIÓN

Modificación de escorias salinas de los procesos de segunda fusión del aluminio y uso como adsorbentes de los productos obtenidos.

Campo técnico

La presente invención se refiere a materiales basados en escorias salinas procedentes de los procesos de reciclaje de aluminio mediante fusión con capacidad de retención de metales pesados (Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} y Zn^{2+}) presentes en corrientes líquidas, así como a su procedimiento de activación mediante tratamiento con disoluciones acuosas empleando varias concentraciones de ácidos o bases y distintas temperaturas.

Antecedentes de la invención

La base de la producción del aluminio es el proceso Hall-Héroult [1], proceso electrolítico por el que se obtiene aluminio metal a partir de óxido de aluminio. El aluminio obtenido según este proceso se denomina primario. El óxido de aluminio que se emplea como materia prima se obtiene a partir de la bauxita natural mediante el proceso Bayer [1].

El reciclaje del aluminio tiene gran importancia debido a que se puede recuperar casi de manera completa, sin pérdida de calidad del producto final. El aluminio que se obtiene en estos procesos se denomina secundario, dado que proviene de un aluminio metal ya existente. El reciclado del aluminio es una parte esencial de la industria del aluminio. El aluminio destinado al reciclaje se puede dividir en dos categorías: subproductos de la transformación del aluminio y chatarras de piezas viejas ya usadas. Los subproductos tienen su origen en el proceso de fabricación de materiales de aluminio. Se conoce su calidad y su composición. Puede fundirse sin que haya que realizar tratamientos previos. La chatarra es material de aluminio procedente de artículos de aluminio usados y desechados al final de su ciclo de vida. En este tipo de chatarra es necesario realizar procesos de tratamiento y separación previa para recuperar la mayor cantidad posible de aluminio. Mediante fusión, los subproductos y chatarras son transformados en diversas formas para su posterior comercialización.

Si se compara la energía necesaria para producir los dos tipos de aluminio, el aluminio secundario sólo consume entre el 5 y el 20% de la energía necesaria para la producción del aluminio primario [1]. A pesar de esta importante ventaja, el aluminio primario sigue siendo necesario porque la demanda mundial no puede ser satisfecha únicamente mediante producción secundaria.

Desde el punto de vista medioambiental, la producción del aluminio secundario presenta un menor impacto medioambiental [2]. En el caso de los residuos, durante el proceso primario se producen los denominados *barros rojos* procedentes de la fusión alcalina de la bauxita. La cantidad y sus características dependen del tipo de bauxita empleada, presentando como componentes mayoritarios óxidos de hierro, aluminio, silicio y titanio, entre otros. La gestión de este residuo se lleva a cabo normalmente mediante vertido controlado. Recientemente han aparecido en la bibliografía algunas aplicaciones de este tipo de residuos [3-10]. Durante el proceso de segunda fusión del aluminio se generan varios tipos de residuos: polvos procedentes de tratamiento de los gases del horno de fusión y de los procesos de molienda, espumas, natas y escorias salinas. De entre ellos destacan las escorias salinas por la cantidad que se genera.

Las escorias salinas procedentes de los procesos de segunda fusión del aluminio están catalogadas como residuos peligrosos con el código LER (Lista Europea de Residuos) 100308 [11]. Son generadas cuando se emplean sales para cubrir el material fundido y prevenir la oxidación del aluminio, incrementar el rendimiento, aumentar la eficacia térmica y dispersar mecánicamente los óxidos y sustancias metálicas o no metálicas sólidas presentes en el horno de fusión. La cantidad de fundente empleado y de escorias generadas depende de las impurezas de los subproductos y chatarras de aluminio, del tipo de horno empleado, así como de las condiciones de fundición. La composición promedio de las escorias salinas puede resumirse como: aluminio metal, óxidos diversos (denominada esta fracción como *productos no metálicos*), fundentes (sales, normalmente NaCl y KCl en una relación 70/30) y otros compuestos en menor proporción (NaI , C_3Al_4 , Al_2S_3 , Si_3P_4 , Na_2SO_4 , Na_2S , criolita, C, etc.) [2]. A partir de su composición, las escorias salinas de aluminio son un importante subproducto de gran valor económico que puede ser recuperado en la medida que el proceso sea económicamente viable.

La gestión de las escorias salinas se realiza bien mediante la separación de sus componentes para su posible valorización, bien mediante almacenamiento en vertederos controlados [12,13]. El proceso de valorización consiste en una separación inicial del aluminio metálico presente en las escorias salinas mediante tratamientos mecánicos y electromagnéticos [14]. Este proceso es viable si el contenido en aluminio metálico es superior al 4-6% en peso. El residuo remanente consiste en productos no metálicos y sales que pueden ser valorizadas mediante el proceso denominado Hanse [2]. En este proceso se trata de separar la fracción salina de los óxidos. La fracción salina se trataría inicialmente de concentrar mediante, por ejemplo, electrodiálisis, para posteriormente obtener la sal por evaporación [15]. Por otro lado, la fracción de óxidos se trataría de obtener libre de sal. Hay que resaltar que la composición de los productos no metálicos puede ser muy variable. Depende de la naturaleza del material reciclado, siendo muy difícil dar soluciones genéricas. Aparte de la problemática de su composición con objeto de pensar en alguna aplicación concreta, otro de los problemas añadidos que surge es obtener esta fracción libre de sal [14]. La consideración de libre significa que contenga una cantidad de sal inferior al 2% en peso. Hay que decir finalmente que para que la valorización de estos dos productos, sales y productos no metálicos, sea económicamente viable se deben de obtener

corrientes concentradas de sal y residuos limpio de productos no metálicos. El principal inconveniente, aparte de la posible aplicación posterior, es que estos dos condicionantes no pueden obtenerse simultáneamente, lo que provoca la inviabilidad económica. Por tanto, hasta el momento la mejor solución sigue siendo maximizar la recuperación del aluminio y disponer los residuos en vertederos controlados.

Las nuevas tecnologías de fundición, como los hornos rotatorios basculantes, hacen que la viabilidad económica del reciclado de las escorias sea aún mucho menor. Las razones son varias. Se minimiza de forma importante la cantidad de escorias salinas generadas. Las cantidades de aluminio y sobre todo de residuos salinos presentes en estas escorias son menores que las que se obtienen en las escorias salinas producidas en hornos rotatorios tradicionales de eje fijo.

Por tanto, como conclusión final cabe resaltar que las escorias salinas procedentes de los procesos de la segunda fusión del aluminio son una parte importante de los residuos generados y que gran parte de los esfuerzos de implantación de nuevas técnicas van dirigidos hacia su minimización. Actualmente no existe una salida comercial para este tipo de residuos.

Para las escorias procedentes de las plantas de transformación de hierro y de la manufactura de una de sus aleaciones, el acero, se han propuesto en algunos usos relacionados con la descontaminación de residuos. Así, por ejemplo, la solicitud de patente de EE.UU. publicada como US 4124405 [16] propone la utilización de escorias para la solidificación de contaminantes solubles en agua, tales como distintos cationes de metales, dando lugar a un producto estable en el que no se produce la lixiviación de los iones retenidos. El proceso comprende la mezcla del residuo líquido con la escoria, preferiblemente en forma particulada, en condiciones de pH alcalino (superior a 8,5) y requiere, además, la adición de un agente que promueva la hidratación de la escoria, agentes que, preferiblemente, son productos que contienen iones sulfato e iones de metales alcalinos. Aunque, en principio, el proceso se refiere a escorias en general, sólo se citan específicamente las escorias procedentes de la manufactura y tratamiento del hierro o el acero, así como las de altos hornos y hornos calentados por medios eléctricos. La composición de las escorias que se consideran particularmente adecuadas tiene un contenido superior de CaO (30-50%), SiO₂ (25-40%), óxidos de Fe (5-15%) y MgO (2-8%) al de las escorias procedentes de los procesos de segunda fusión del aluminio, siendo en cambio menor el porcentaje de Al₂O₃ (8-20%) presente.

De manera similar, la solicitud de patente británica GB2054547 [17] se refiere a la eliminación de cationes de metales pesados (como, por ejemplo, Hg, Cd, Cu, Pb, Cr, Zn, Cu, Fe y Mn) de aguas residuales, usando como adsorbente un producto en forma de polvo obtenido a partir de una escoria procedente de la manufactura de acero. En la descripción del documento de patente se menciona que las escorias procedentes de la manufactura del acero contienen habitualmente, entre otros componentes, 9-20% de SiO₂, 37-59% de CaO, 5-20% de FeO, 0,6-8,0% de MgO, 0,06-0,25% de S y 1,5-2,3% de P₂O₃. Su porcentaje de Al₂O₃ es de sólo 0,1-2,5%. En cuanto al procedimiento descrito para que se produzca la adsorción, consiste en que la escoria pulverizada se añade al líquido que contiene los metales pesados y se deja un tiempo de contacto, de manera que los metales pesados puedan quedar adsorbidos en la escoria; el contacto puede producirse en un tanque con agitación o, incluso, en una columna en la que esté presente la escoria, por la cual se hace fluir el líquido con metales pesados.

En la descripción de la solicitud de patente GB2054547 [17] se comenta que, aunque el mecanismo de adsorción de metales por parte de los productos derivados de estas escorias no está completamente dilucidado, las propiedades observadas se atribuyen a la capacidad de adsorción de CaO, SiO₂ y los compuestos del ácido fosfórico, al efecto de coprecipitación causado por el Fe, al efecto de precipitación causado por el S, a la sustitución de iones debidas al CaO y al MgO y a la precipitación de hidróxidos provocada por el alto valor del pH (pH 10,5 ± 1,0). Por ello, aunque se menciona que el pH del líquido puede ajustarse a 7 para que ése sea el pH al cual se produce el contacto entre disolución y escoria, se contemplan también las posibilidades de que el pH de contacto entre disolución y escoria sea ácido, incluso por debajo de 1. Igualmente, la idea de realizar una activación previa, mediante el tratamiento con un ácido, de las partículas del polvo de la escoria, para después utilizar la escoria para el tratamiento de líquidos con un pH alcalino, de 10-11, lo cual favorece la precipitación de los cationes de metales pesados como hidróxidos. Sin embargo, también se menciona que algunos cationes de metales, como Cd, Pb y Cr, no se ven afectados por el pH, mientras que, para el caso concreto del Hg, se recomienda el uso de un pH ácido.

Respecto a la superficie de la escoria, se recomienda el uso de partículas finas, para que el aumento de área superficial favorezca un aumento de la capacidad de adsorción, a pesar de que no hay relación directa entre el tamaño de partícula y la superficie específica. Es necesario resaltar que no se hace alusión a la posible influencia del tamaño de poro de la escoria.

Los experimentos realizados con varios cationes de metales pesados distintos del Hg (Cd, Pb, Cr, Cu, Ni, Zn, Mn y As), que aparecen en la Tabla 8 del documento, indican que un tiempo de contacto (t) de 30 minutos da lugar a una cantidad de catión retenido (q_t) de aproximadamente 10 mg de catión por gramo de escoria, calculándolo a partir de la siguiente fórmula:

$$q_t = (C_0 - C_t) \cdot \frac{V}{W}$$

5

siendo C_0 la concentración inicial de catión metálico (100 ppm en todos los casos, concentración que, por tratarse de disoluciones acuosas, puede considerarse equivalente a 100 mg/litro), C_t la concentración de catión metálico a un determinado tiempo t del experimento (en este caso, los 30 minutos de tratamiento, tras los cuales, la concentración remanente de catión oscilaba entre 0,01 ppm para el Cr presente en la disolución a pH 2,0 y 0,21 ppm para el caso del Pb presente en una disolución de pH 7,0), V el volumen de disolución empleado (0,1 litro en este caso) y W el peso de escoria salina utilizada en el experimento de adsorción (1,0 g).

10

La solicitud de patente en Corea del Sur KR20050065755 [18], por su parte, se refiere a la eliminación de metales pesados contenidos en efluentes utilizando como adsorbente una escoria procedente de procesos metalúrgicos que, en este caso, es una escoria procedente de altos hornos de preparación de acero. De nuevo, la composición de la escoria utilizada en esta solicitud de patente coreana (véase la Tabla 1 de la misma) presenta un contenido superior de CaO (35-45%), SiO₂ (30-40%) y MgO (5-8%) al de las escorias procedentes de los procesos de segunda fusión del aluminio, siendo también menor el porcentaje de Al₂O₃ (10-15%) presente. La escoria sufre un proceso de tratamiento con una disolución alcalina durante 6 horas, secado durante 24 horas y calcinado a 250-350°C, durante 6-20 horas, prefiriéndose que la temperatura no sea superior a 350°C para que no haya degradación de la escoria. La solicitud KR20050065755 menciona que el tratamiento da lugar a que se aumente el área superficial de la escoria, que pasa a ser de 52 m²/g. Con ello, los experimentos realizados para ensayar la adsorción de Pb muestran una capacidad de adsorción del 96,6%, se pasa de una concentración inicial de 100 ppm a una concentración final de 3,4 ppm, al inyectar en una columna 1 litro de disolución con Pb a una velocidad de 1 litro/minuto.

25

De forma análoga, en la patente japonesa JP57031448 [19], se describe un método similar para adsorbentes en el tratamiento de aguas residuales, en el que se parte de una escoria granulada, mencionándose las escorias procedentes de plantas de fabricación de acero como posible ejemplo. La escoria se disuelve en una disolución acuosa de un ácido inorgánico (que puede ser, por ejemplo, ácido clorhídrico, nítrico o sulfúrico, con preferencia por 100 cm³ de HCl 4N por cada 14 g de escoria), tras lo cual se aumenta el pH hasta valores próximos a 10 (preferiblemente, con NaOH acuoso), dando lugar a un precipitado que se filtra, lava, deshidrata, seca y se pulveriza o se calienta a 300-900°C (preferiblemente, 400-600°C) durante 20 minutos - 2 horas.

35

Sería interesante encontrar también para las escorias de aluminio un procedimiento de transformación que las valorizase y que, preferiblemente, permitiera la aplicación del producto obtenido en la industria, abriendo nuevas vías para ser incorporados en la cadena económica. En la actualidad, sin embargo, la apertura de estas nuevas vías para las escorias de aluminio está por realizar. De hecho, trabajos publicados en el año 2005, con posterioridad, por ejemplo, a la publicación correspondiente a la solicitud patente británica GB2054547 [17], calificaban de inviable económicamente la valorización integral mediante separación de todos o parte de sus componentes de las escorias procedentes de los procesos de segunda fusión de aluminio, recomendando la minimización de su producción [20,21]. La presente invención proporciona una solución a este problema.

40

45 Referencias bibliográficas

1. Aluminium Handbook. Vol. 1. Fundamentals and Materials. *Aluminium-Verlag Marketing & Kommunikation GmbH*, (2003).

2. Aluminium Handbook. Vol. 2. Forming, Casting, Surface Treatment, Recycling and Ecology. *Aluminium-Verlag Marketing & Kommunikation GmbH*, (2003).

3. V.K. Gupta, M. Gupta, S. Sharma. Process development for the removal of lead and chromium from aqueous solutions using red mud-an aluminium industry waste. *Water Research*, 35, (2001), 1125-1134.

55

4. H.S. Altundogan, S. Altundogan, F. Turnen, M. Bildik. Arsenic adsorption from aqueous solutions by activated red mud. *Waste Management*, 22, (2002), 357-363.

5. A. Tor, Y. Cengelloglu, M.E. Aydin, M. Ersoz. Removal of phenol from aqueous phase by using neutralized red mud. *Journal of Colloid and Interface Science*, 300, (2006), 498-503.

60

6. Y. Li, Ch. Liu, Z. Luan, X. Peng, Ch. Zhu, Z. Chen, Z. Zhang, J. Fan, Z. Jia. Phosphate removal from aqueous solutions using raw and activated red mud and fly ash. *Journal of Hazardous Materials*, B137, (2006), 374-383.

7. Y. Cengelloglu, A. Tor, M. Ersoz, G. Arslan. Removal of nitrate from aqueous solution by using red mud. *Separation and Purification Technology*, 51, (2006), 374-378.

65

8. A. **Tor**, Y. **Cengeloglu**. Removal of congo red from aqueous solution by adsorption onto acid activated red mud. *Journal of Hazardous Materials*, B138, (2006), 409-415.

9. J.R. **Paredes**, S. **Ordoñez**, A. **Vega**, F.V. **Díez**. Catalytic combustion of methane over red mud-based catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 47, (2004), 37-45.

10. S. **Sushil**, V.S. **Batra**. Catalytic applications of red mud, an aluminium industry waste: a review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 81, (2008), 64-77.

11. Orden MAM/304/2002, de 8 de febrero, por la que se publican las operaciones de valorización y eliminación de residuos y la lista europea de residuos. BOE 43/2002, de 19 de febrero de 2002.

12. "Gestión de las escorias salinas de la segunda fusión del aluminio". Informe Técnico, Serie Reciclado de Materiales, Instituto para la Sostenibilidad de los Recursos, Madrid (2002).

13. B.J. **Jody**, E.J. **Daniels**, P.V. **Bonsignore**, D.E. **Karvelas**, "Recycling of aluminum salt cake", *Journal of Resource Management and Technology*, 20, (1992), 38-49.

14. J.N. **Hryn**, E.J. **Daniels**, T.B. **Gurganus**, K.M. **Tomaswick**, "Products from salt cake residue-oxide", Third International Symposium on Recycling of Metals and Engineering Materials, P.B. Queneau and R.D. Peterson, Eds. The Minerals, *Metals & Materials Society*, (1995), 905-916.

15. K. **Sreenivasarao**, F. **Patsiogiannis**, J.N. **Hryn**, "Concentration and precipitation of NaCl and KCl from salt cake leach solutions by eletrodialysis", Light Metals, R. Hunglen, Ed. The Minerals, *Metals & Materials Society*, (1997), 1153-1158.

16. US 4124405 A. (J. Quiénot *et al.*). Fecha publicación: 7 Noviembre 1978.

17. GB 2054547 A (Nippon Kokan Kabushiki Kaisha). Fecha publicación. (18 Febrero 1981).

18. KR 20050065755 A. (Research Institute of Industrial Science Technology) Fecha publicación: 30 Junio 2005.

19. JP 57031448 B. (Kogyo Gijutsuin; Kankyo Gijutsu Kaihatsu). Fecha publicación: 5 Marzo 1980.

20. A. **Gil**. Management of the salt cake from secondary aluminium fusion processes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44, (2005), 8852-8857.

21. A. **Gil**. Gestión de las escorias salinas de los procesos de segunda fusión del aluminio. *Ingeniería Química*, 425 (2005), 171-181.

22. S.J. **Gregg** y K.S.W. **Sing**. *Adsorption, Surface Area and Porosity*. Academic Press (1991).

23. M. A. **Vicente Rodríguez**, J. de D. **López González** y M. A. **Bañares Muñoz**. Preparation of microporous solids by acid treatment of a saponite. *Microporous Materials*, 4, (1995), 251-264.

24. A.W.M. **Ip**, J.P. **Barford** y G. **McKay**. Reactive Black dye adsorption/desorption onto different adsorbents: effect of salt, surface chemistry, pore size and surface area. *Journal of Colloid and Interface Science*, 337, (2009), 32-38.

25. D.D. **Do**. *Adsorption analysis: equilibria and kinetics*. Imperial College Press (1998).

Compendio de la invención

La invención se refiere, en un primer aspecto, a un procedimiento para la transformación de escorias salinas procedentes de procesos de segunda fusión del aluminio que comprende las etapas de:

- a) poner en contacto la escoria salina procedente de un proceso de segunda fusión del aluminio con una disolución acuosa, ácida, básica o neutra;
- b) separar la escoria salina activada obtenida en la etapa a) de la disolución acuosa;
- c) calentar la escoria salina activada obtenida en la etapa b) en condiciones que permitan estabilizar la estructura porosa generada.

En un segundo aspecto, la invención se refiere también a una escoria salina caracterizada por haber sido obtenida al someter la escoria salina procedente de un proceso de segunda fusión del aluminio al procedimiento anterior.

En un aspecto adicional, la invención se refiere además al uso de esa escoria salina obtenida por aplicación del procedimiento de la invención para la adsorción de cationes metálicos presentes en corrientes líquidas.

5 Breve descripción de las figuras

Fig. 1: Área superficial, expresada en metros cuadrados por gramo de escoria, de las escorias salinas tratadas con disoluciones de varias concentraciones de H_2SO_4 , (comprendidas entre 0 y 2 mol/litro, según se indica en el eje de abscisas), durante diferentes tiempos de contacto. Curvas: ○: escoria tratada durante 0,5 horas con disoluciones de
10 varias concentraciones de H_2SO_4 ; ●: escoria tratada durante 4 horas con disoluciones de varias concentraciones de H_2SO_4 ; ■: escoria tratada durante 24 horas con disoluciones de varias concentraciones de H_2SO_4 .

Fig. 2: Volumen de poros, expresado en centímetros cúbicos por gramo de escoria, de las escorias salinas tratadas con disoluciones de varias concentraciones de H_2SO_4 , (comprendidas entre 0 y 2 mol/litro, según se indica en el eje de abscisas), durante diferentes tiempos de contacto. Curvas: ○: escoria tratada durante 0,5 horas con disoluciones de
15 varias concentraciones de H_2SO_4 ; ●: escoria tratada durante 4 horas con disoluciones de varias concentraciones de H_2SO_4 ; ■: escoria tratada durante 24 horas con disoluciones de varias concentraciones de H_2SO_4 .

Fig. 3: Micrografías electrónicas de barrido representativas de escorias salinas tratadas químicamente. En la parte inferior de cada microfotografía se indica el número de aumentos al que se tomó, así como la longitud real, expresada en micrómetros, a la que corresponde cada centímetro de la microfotografía.

Fig. 4: Evolución en el tiempo (indicado en minutos en el eje de abscisas) de la cantidad de metal adsorbida (expresada en miligramos de metal por gramo de escoria) por una escoria obtenida por el procedimiento de la invención. El catión metálico ensayado se indica en la parte superior izquierda de cada gráfico. Se representa una curva por cada
25 concentración inicial de catión ensayado. Las concentraciones iniciales fueron: ●: 50 $mg_{metal}/litro$; □: 100 $mg_{metal}/litro$ y ○: 300 $mg_{metal}/litro$.

Fig. 5: Evolución de la cantidad de metal adsorbida (expresada en miligramos de metal por gramo de escoria) por una escoria obtenida por el procedimiento de la invención. Los valores de pH de las disoluciones de adsorción fueron: ●: pH=4 y □: pH=6.

Fig. 6: Cantidad de Pb adsorbida (expresada en miligramos de metal por gramo de escoria) en las etapas del ensayo de reutilización por una escoria obtenida por el procedimiento de la invención, utilizada previamente para la adsorción
35 de metales y regenerada mediante tratamiento con disoluciones ácidas.

Descripción detallada de la invención

Tal como se ha comentado previamente, la presente invención se refiere a un procedimiento para la transformación de escorias procedentes de los procesos de segunda fusión del aluminio en un producto que puede ser utilizado como adsorbente de cationes metálicos pesados presentes en corrientes líquidas contaminadas, así como al producto adsorbente obtenido por dicho procedimiento y al uso de dicho producto para la adsorción de cationes metálicos pesados. El procedimiento de transformación de las escorias de segunda fusión del aluminio en un adsorbente estable permite
45 darle una valorización a estas escorias, que son residuos que se producen en grandes cantidades y están catalogados como peligrosos, no sólo porque disminuye su peligrosidad sino porque, además, posibilita su aplicación en la industria.

El proceso consiste en tratar las escorias procedentes de la segunda fusión del aluminio con disoluciones acuosas, que pueden ser disoluciones de varias concentraciones de ácidos, de bases o, incluso, agua a la que no se le ha
50 añadido ni ácidos ni bases, separando posteriormente la escoria obtenida y estabilizándola mediante tratamiento a altas temperaturas (200°C-500°C), siendo posibles distintos tiempos de tratamiento y calentamiento.

55

60

65

ES 2 350 435 B2

Un ejemplo de composición de una escoria salina procedente de un proceso de segunda fusión de aluminio, que podría ser objeto del proceso de transformación de la invención, sería el siguiente:

TABLA 1

Composición química de una escoria salina procedente de un proceso de segunda fusión del aluminio

	Componente	(% en peso)
	Al ₂ O ₃	29,60
	NaCl	19,50
	KCl	10,40
	SiO ₂	2,75
	Na ₂ O	2,35
	MgO	1,90
	CaO	1,43
	Fe ₂ O ₃	1,37
	N	0,40
	SO ₃	< 0,10

Sorprendentemente, a pesar de las diferencias en la composición con las escorias procedentes de procesos de transformación del hierro y/o de obtención de una de sus aleaciones, el acero, el procedimiento de la invención permite la obtención de productos cuyas propiedades de adsorción de metales pesados son superiores a las de los adsorbentes obtenidos de las escorias procedentes de industrias relacionadas con el hierro y/o el acero, con valores de q_e que llegan a ser de 54,5-71,7 mg/g de escoria en el caso del Pb (II). Y esto es así a pesar de que, de acuerdo con las enseñanzas de la patente británica GB2054547 [17], sería esperable que la capacidad de adsorción fuera menor, por presentar las escorias procedentes de procesos de segunda fusión del aluminio menor cantidad de CaO, SiO₂ y compuestos del ácido fosfórico, que darían lugar a una menor adsorción, menor cantidad de compuestos de Fe, lo que debería hacer disminuir el efecto de coprecipitación, y menor proporción de MgO, lo que, junto con la menor proporción de CaO, debería dar lugar a una menor capacidad de sustitución de iones. Los valores de q_e mencionados para el Pb (II), además, se obtienen a pH ácido (4 ó 6), por lo que tampoco sería esperable una influencia significativa de un posible efecto de precipitación de hidróxidos.

La elevada capacidad de adsorción observada en los productos obtenidos tras la aplicación del procedimiento de la invención a las escorias procedentes de procesos de segunda fusión del aluminio parece deberse en parte a la elevada superficie específica que se consigue mediante la aplicación del procedimiento de la presente invención, superficie específica que varía entre valores próximos a 30 y 200 m²/g de escoria tratada. Así, sorprendentemente, los valores obtenidos son, en muchos casos, particularmente, cuando el tratamiento con la disolución acuosa se produce en condiciones de reflujo, superiores a los valores del área superficial obtenidos mediante la aplicación del procedimiento de la solicitud de patente coreana KR20050065755 [18] a escorias procedentes de altos hornos, circunstancia que no era esperable, particularmente si se tiene en cuenta que se trata de productos que se obtienen después de ser sometidos a procesos a altas temperaturas (unos 700°C), pues la temperatura modifica los materiales y, en general, reduce la superficie específica de los mismos.

Por tanto, un primer aspecto de la invención se refiere a un procedimiento para la transformación de escorias salinas procedentes de procesos de segunda fusión del aluminio que comprende las etapas de:

- poner en contacto la escoria salina procedente de un proceso de segunda fusión del aluminio con una disolución acuosa, ácida, básica o neutra;
- separar la escoria salina activada obtenida en la etapa a) de la disolución acuosa;
- calentar la escoria salina activada obtenida en la etapa b) en condiciones que permitan estabilizar la estructura porosa generada.

ES 2 350 435 B2

Las escorias a las que se aplica el procedimiento de transformación de la invención son las escorias mencionadas en la Orden MAM/304/2002 [11] como “100308: Escorias de sal de segunda fusión”, comprendidas dentro del apartado 1003: Residuos de la termometalurgia del aluminio. Se prefiere especialmente que las escorias salinas que se someten al procedimiento de la invención sean escorias procedentes de un horno rotatorio de eje fijo, muy especialmente cuando presentan un tamaño inferior a 1 mm. La composición química típica de este tipo de escorias salinas se mostró previamente en la Tabla 1. El procedimiento de la invención puede aplicarse también a escorias salinas procedentes de otros procesos de segunda fusión del aluminio, como pueden las escorias procedentes de un horno rotatorio de eje basculante.

Las condiciones en las que se lleva a cabo la etapa a) de activación química pueden ser cualesquiera, siempre y cuando den lugar a la modificación de la estructura de la escoria salina. De todas las variables del proceso de activación química, son el pH de la disolución de activación, la concentración de los agentes químicos, el tiempo y la temperatura de contacto los que más influyen en las características del producto final obtenido.

La temperatura del proceso de contacto generalmente es la temperatura ambiente, pero puede estar en el intervalo comprendido entre 20°C y la temperatura de reflujo, que será de aproximadamente 100°C a una presión de 101,33 kPa (1 atmósfera). La presión a la que se lleva a cabo esta etapa puede ser la presión atmosférica, pero también puede llevarse a cabo a presiones superiores. El tiempo de contacto depende en gran medida de la temperatura de reacción, pero generalmente está en el intervalo de 0,5 a 24 horas.

La etapa a) puede llevarse a cabo en un recipiente con agitación aunque, opcionalmente y/o con posterioridad a un primer paso de agitación, puede llevarse a cabo en condiciones de reflujo. Tal como se muestra más adelante en los Ejemplos de la presente invención, el tratamiento en condiciones de reflujo, especialmente cuando se lleva a cabo con agua a la que no se ha añadido ningún ácido o ninguna base, es el que da lugar al producto final con valores de superficie específica más elevados. Por ello, en una realización preferida de la invención, la etapa a) se lleva a cabo en condiciones de reflujo.

Tal como se utiliza en la presente solicitud, el término “disolución acuosa” abarca no sólo las composiciones líquidas compuestas por agua en la que se encuentran disueltos uno o más compuestos, especialmente cuando dichos compuestos confieren un pH ácido o básico a la disolución al estar presentes en la misma, sino también al medio disolvente en sí, al agua a la que no se le ha añadido ningún compuesto de carácter ácido o básico y que, por tanto, tendrá un pH neutro o muy próximo a la neutralidad. El pH de la disolución acuosa que entra en contacto con la escoria salina es una de las variables que influye bastante en las características finales del producto obtenido pues, entre otras cosas, influye en la activación química de los compuestos que forman parte de la escoria y, con ello, en la capacidad de reacción y adsorción del producto finalmente obtenido con las posibles sustancias a eliminar presentes en efluentes contaminantes que quieran ser tratados con el producto obtenido a partir de la escoria, sustancias a eliminar entre las que destacan los cationes de metales pesados. Por ello, se prefiere que el pH de la disolución de activación sea inferior a 2 o superior a 10, aunque es posible que la disolución acuosa de la etapa a) presente otros valores de pH, incluido el valor de pH neutro.

Respecto a la relación entre la escoria salina de aluminio y la disolución acuosa, una relación adecuada es la de tratar 10 g de la escoria salina de aluminio con 0,1 litro de la disolución acuosa.

La disolución acuosa puede ser una disolución acuosa, ácida o alcalina, en la que esté presente uno o más compuestos ácidos o uno o más compuestos básicos a concentraciones comprendidas, preferiblemente, entre 0 y 2 mol/litro. Los ácidos pueden ser de origen orgánico o mineral y pueden citarse como ejemplos los ácidos nítrico (HNO_3), sulfúrico (H_2SO_4) o clorhídrico (HCl). Entre los posibles compuestos de carácter básico que pueden añadirse para conseguir disoluciones alcalinas destaca el hidróxido sódico (NaOH).

La disolución acuosa, como se ha comentado antes, puede también carecer de compuestos ácidos o básicos añadidos y puede tratarse únicamente de agua. De hecho, en una realización preferida de la invención, la disolución acuosa con la que se trata la escoria es agua a la que no se le ha añadido ningún ácido o base. Es una realización particularmente preferida de la invención aquella en la que el contacto entre la escoria salina procedente de un proceso de segunda fusión del aluminio y el agua se produce en condiciones de reflujo, pues este tratamiento da lugar a productos con una alta superficie específica.

Para llevar a cabo la etapa b) de separación de la escoria salina, puede utilizarse cualquier técnica de separación, tal como filtración, centrifugación, decantación del sobrenadante tras dejar en reposo la mezcla de escoria salina y disolución y otros similares. En la presente invención, se prefiere la utilización de centrifugación. Dicha centrifugación puede llevarse a cabo, por ejemplo, a 4500 r.p.m.

La escoria salina obtenida en la etapa b) se calcina en la etapa c) para conseguir la estabilización de la estructura, preferiblemente en aire, pero también en cualquier mezcla gaseosa con presencia de oxígeno. Se prefiere que, antes de llevar a cabo la calcinación, se produzca un calentamiento previo entre 50 y 200°C a presión atmosférica, para secar el producto. Posteriormente a esta etapa opcional de secado, la escoria salina se calienta para que se produzca su calcinación. A presión atmosférica, las condiciones de calcinación comprenden una temperatura que preferiblemente se encuentra en el intervalo de 200 a 500°C. El período de tiempo de calentamiento generalmente oscila entre 0,1 y 100 horas, siendo lo más habitual entre 0,5 y 48 horas.

ES 2 350 435 B2

Los ensayos de adsorción que se muestran más adelante en el Ejemplo 2 se realizaron con una escoria activada obtenida por la aplicación del procedimiento de la invención en la que la superficie específica resultó ser especialmente alta, superior a 200 m²/g. Por ello, una realización particularmente preferida del procedimiento de la invención es aquella en la que se utilizan las condiciones que dan lugar a dicha escoria activada, es decir, el procedimiento en el que una escoria salina procedente de un horno rotatorio de eje fijo se pone en contacto con agua en condiciones de reflujo durante 4 horas, tras lo cual se separa la escoria del agua mediante centrifugación a 4500 r.p.m., se seca el sólido obtenido durante 16 horas a 60°C a presión atmosférica y se calcina a 500°C durante 4 horas.

La composición de la escoria salina obtenida y sus propiedades texturales dependerán de las condiciones concretas en las que se lleven a cabo la reacción de activación (etapa a)) del procedimiento y el tratamiento térmico de la escoria (etapa c)). En cualquier caso, el producto obtenido tras someter al procedimiento de la invención escorias salinas procedentes de procesos de segunda fusión del aluminio constituye un segundo aspecto de la invención. En general, se obtiene un producto sólido poroso, al que podemos denominar “escorias activadas” o “escorias adsorbentes”, en las que el volumen de los microporos varía entre 0,030 y 0,250 cm³/g y la superficie específica varía entre 30 y 200 m²/g, ambas deducidas mediante ensayos de adsorción de N₂ a -196°C. Se tiene preferencia por aquellas que muestren valores de superficie específica superiores a 52 m²/g, especialmente si los valores de superficie específica son superiores a 100 m²/g. Igualmente, es una realización especialmente preferida de las escorias activadas de la invención aquella en la que la escoria es la obtenida aplicando el conjunto de condiciones preferidas antes especificado, es decir, el procedimiento en el que una escoria salina procedente de un horno rotatorio de eje fijo se pone en contacto con agua en condiciones de reflujo durante 4 horas, tras lo cual se separa la escoria del agua mediante centrifugación a 4500 r.p.m., se seca el sólido obtenido durante 16 horas a 60°C a presión atmosférica y se calcina a 500°C durante 4 horas.

Tal como se ha comentado previamente, estas escorias salinas activadas de la invención tienen buenas propiedades de adsorción/retención de cationes de metales pesados y pueden utilizarse, por ejemplo, para adsorber cationes de metales pesados presentes en corrientes líquidas contaminadas. Por ello, un aspecto más de la invención es el uso del producto resultante de la aplicación del procedimiento de la invención, es decir, las “escorias adsorbentes” o “escorias activadas” obtenidas, para la adsorción de cationes de metales contenidos en corrientes líquidas. Por tanto, puede considerarse también que la invención se refiere a un método para la preparación de un adsorbente de cationes de metales pesados presentes en corrientes líquidas que comprende la preparación del adsorbente a partir de escorias salinas procedentes de procesos de segunda fusión del aluminio (las etapas a) a c) anteriormente discutidas), así como al menos una etapa opcional adicional en la que dicho adsorbente se pone en contacto con la corriente líquida de la que se quieren retirar cationes de metales pesados. Igualmente, puede también definirse la invención como un procedimiento para adsorber/retirar cationes de metales de corrientes líquidas que los contienen, que comprende la etapa de poner en contacto la corriente líquida con un adsorbente sólido preparado a partir de escorias salinas procedentes de procesos de segunda fusión del aluminio y que, opcionalmente, comprende también las etapas de preparación de dicho adsorbente sólido poroso. En cualquiera de las formulaciones, la invención comprendería también el producto a utilizar como adsorbente, la “escoria adsorbente” o “escoria activada”.

Los ensayos que se muestran más adelante en el Ejemplo 2 de la presente solicitud demuestran que las escorias activadas de la invención son útiles para retener cationes de distintos metales pesados, como demuestran los ensayos realizados con Cd²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺ y Pb²⁺. Por ello, una posible realización es aquella en la que las escorias de la invención se utilizan para adsorber al menos un catión seleccionado del grupo de Cd²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺ y Pb²⁺, o combinaciones de los mismos. Los resultados demuestran que la adsorción se produce a distintos valores de pH del líquido en el que están presentes los metales pesados, siendo adecuados, por ejemplo, los valores de pH de 4 y 6 y el intervalo comprendido entre ellos, prefiriéndose el valor de pH 6, por obtenerse mejores resultados. Por otro lado, los ensayos demuestran que el Pb²⁺ es el catión para el cual se obtienen mejores resultados, por lo que una realización preferida es aquella en la que las escorias se utilizan para adsorber Pb²⁺.

También se tuvo en cuenta la posibilidad de reusar las escorias salinas, obteniéndose que las escorias salinas de aluminio de la presente invención pueden reutilizarse como adsorbentes de cationes de metales pesados. El primer ensayo de adsorción de los cationes metálicos se llevó a cabo según la metodología descrita hasta ahora: Ejemplo 2. Una vez utilizada la escoria salina como adsorbente, este sólido se vuelve a tratar con una disolución de ácido para desorber/limpiar el catión metálico retenido. Se lava con agua, se seca y se vuelve a utilizar como adsorbente tal y como se había realizado inicialmente. Este proceso se repitió hasta cuatro veces, cuatro ciclos, observándose que la escoria salina puede regenerarse y volverse a utilizar como adsorbente. Estos ensayos se explican con más detalle en el Ejemplo 3 de la presente solicitud, donde se demuestra la posibilidad de reutilizar escorias activadas previamente ya utilizadas para adsorber cationes. Por ello, en una posible realización del uso de la invención, las escorias que se utilizan son escorias activadas obtenidas mediante el procedimiento de la invención, que se utilizan, una vez obtenidas para la adsorción de metales y que, posteriormente, se reutilizan tras ser sometidas a un proceso de regeneración que comprende al menos cuatro ciclos de activación, en cada uno de los cuales la escoria utilizada se pone en contacto con disoluciones ácidas como en la etapa a) del procedimiento de la invención, se separa de la disolución ácida, se lava con agua desionizada y se seca a temperatura entre 50°C y 200°C a presión atmosférica. Un posible realización del uso de la invención, comprendida dentro de la anterior, es aquella en la que el ácido es HNO₃ y la escoria tratada con el mismo se seca en una estufa a 60°C a presión atmosférica.

La invención se explicará ahora con más detalle por medio de los Ejemplos y las Figuras incluidas a continuación.

Ejemplos

5 Ejemplo 1

Obtención de escorias salinas activadas químicamente

10 En el presente Ejemplo, se utilizó una escoria salina procedente de un horno rotatorio de eje fijo y de un tamaño inferior a 1 mm para su activación mediante agentes químicos. Su composición se indicó anteriormente en la Tabla 1.

15 La activación química se llevó a cabo empleando disoluciones acuosas de HNO_3 (65%, Panreac), H_2SO_4 (98%, Panreac) y NaOH (Panreac). La activación química se llevó a cabo empleando cinco disoluciones de cada reactivo químico en varias concentraciones. Concretamente, concentraciones comprendidas entre 0 y 2 mol/litro. El tiempo de reacción con cada una de estas disoluciones también fue un parámetro estudiado, estando comprendido entre 0,5 y 24 horas. Brevemente, en cada activación, 10 g de escoria salina se ponen en contacto con 100 cm^3 de disolución de reactivo químico. La velocidad de agitación de las suspensiones fue de 500 r.p.m. Transcurrido el tiempo de reacción, las suspensiones se centrifugaron durante 20 minutos a 4500 r.p.m. y a temperatura ambiente empleando una centrífuga 20 Rotonta 460 S para separar la escoria de la disolución activante. El proceso se repitió varias veces, sustituyendo cada vez la disolución de intercalación por agua desionizada con el objetivo de lavar la escoria de agente químico. Los sólidos obtenidos se secaron en una estufa durante 16 horas a 60°C a presión atmosférica y posteriormente durante 4 horas a 500°C.

25 La nomenclatura utilizada para cada muestra es $X\text{-}Y\text{-}t$, donde X es la concentración de la disolución de reactivo ácido o base utilizada, Y el reactivo utilizado en la activación química y t el tiempo, en horas, de contacto entre la escoria y la disolución de reactivo químico. Así, por ejemplo, la muestra denominada como 0-N-4 h, es una escoria tratada con una disolución 0 mol/litro (con agua) de HNO_3 (N) durante 4 horas.

30 Las propiedades texturales de las escorias activadas obtenidas se determinaron mediante adsorción de N_2 (Air Liquide, 99,999%) a -196°C en un equipo volumétrico estático comercial (ASAP 2010 de la casa comercial Micromeritics). Las muestras fueron desgasificadas previamente durante 24 h a 200°C y a una presión inferior a 0,1 Pa. La cantidad de muestra utilizada en el experimento fue de 0,2 g.

35 La adsorción de N_2 proporciona una serie de propiedades cuantitativas como son el área superficial y el volumen de poros. El área superficial se puede calcular mediante la aplicación de la ecuación de B.E.T. [22]:

$$40 \quad \frac{p/p^0}{V \cdot (1 - p/p^0)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C - 1}{V_m \cdot C} \cdot p/p^0$$

45 siendo p/p^0 la presión relativa, V el volumen de N_2 adsorbido en equilibrio por la muestra a la presión relativa p/p^0 , V_m el volumen de monocapa y C una constante. El ajuste lineal de la ecuación de B.E.T. en el rango de presión relativa comprendido entre 0,05 y 0,20, permite asegurarse la formación de una monocapa y calcular el volumen de monocapa. Con el volumen de monocapa se puede calcular el área superficial de la escoria mediante la ecuación:

50

$$55 \quad S = V_m \cdot a \cdot \frac{N_A}{V}$$

55

60 siendo S el área superficial, V_m el volumen de monocapa, a el área ocupada por una molécula de N_2 adsorbido sobre la superficie de la arcilla (16,2 Å²/molec), N_A el número de Avogadro (6,023·10²³ molee/mol) y $\bar{V}$ el volumen ocupado por un mol de N_2 a 25°C y 1 atmósfera (22.386 cm^3 /mol).

65 Los volúmenes de poros totales ($V_{p\text{Total}}$) se estiman a partir de los volúmenes de N_2 adsorbidos a un valor de presión relativa de 0,99 [22], asumiendo que la densidad del nitrógeno en los poros es igual a la del nitrógeno líquido a -196°C (0,81 g/ cm^3) [22].

Los resultados referentes a las propiedades texturales obtenidos para la escoria tratada con varias concentraciones de HNO_3 durante 4 horas se muestran a continuación en la Tabla 2.

TABLA 2

Propiedades texturales derivadas de la adsorción de N_2 a -196°C para una escoria salina tratada con disoluciones de HNO_3

Muestra	S^a (m^2/g^c)	$V_{p\text{Total}}^b$ (cm^3/g^c)
0-N-4 h	109	0,125
0,5-N-4 h	102	0,121
1-N-4 h	58	0,085
1,5-N-4 h	31	0,052
2-N-4 h	31	0,046

^a Superficie específica;

^b Volumen de poros total;

^c gramos de escoria desgasificada

La evolución de las propiedades texturales (superficie específica y volumen de poros) de la escoria tratada con disoluciones de varias concentraciones de H_2SO_4 y varios tiempos se representa en las Fig. 1 y 2.

Estos materiales también fueron caracterizados mediante microscopía electrónica de barrido utilizando un microscopio JEOL, modelo JSM5610LV. Un ejemplo representativo de una escoria tratada con H_2SO_4 , muestra 2-N-4 h, se presenta en la Fig. 3.

Los resultados indican que el procedimiento de la invención permite obtener “escorias activadas” de aluminio con valores de superficie específica superiores a los obtenidos de escorias de acerías, aunque los valores más altos se obtienen con las concentraciones inferiores de reactivo químico, especialmente, en el valor de concentración 0, como el de la muestra 0-N-4 h, correspondiente al agua. Así, la superficie específica disminuye con la concentración del reactivo químico empleado. En menor medida también lo hace el volumen de poros. Esto se explica porque los materiales que presentan en su estructura Al_2O_3 ó SiO_2 pueden ser atacados por reactivos químicos ácidos o bases. Inicialmente puede tratarse de una pequeña disolución del óxido que permite aumentar las propiedades texturales del material inicial e inclusive modificar la superficie del sólido con nuevos centros de adsorción. Si el ataque es prolongado en el tiempo, o si las concentraciones de los reactivos químicos son elevadas, se puede producir la disolución del material con pérdida de las propiedades iniciales [23].

También se estudió el efecto de las condiciones de reflujo en las propiedades texturales de las escorias salinas de aluminio, utilizando disoluciones acuosas anteriormente descritas de los ácidos sulfúrico o nítrico o disoluciones acuosas de hidróxido sódico, en concentraciones de 0 y 2 mol/litro. El tiempo de tratamiento en este caso fue de 4 horas, con los mismos tratamientos anteriormente descritos para obtener las escorias salinas activadas químicamente.

Los resultados referentes a las propiedades texturales obtenidos para la escoria tratada con varias disoluciones acuosas de reactivos químicos durante 4 horas bajo condiciones de reflujo se muestran a continuación en la Tabla 3.

TABLA 3

Propiedades texturales derivadas de la adsorción de N_2 a -196°C para una escoria salina tratada con disoluciones de NaOH (H), H_2SO_4 (S) y HNO_3 (N) bajo condiciones de reflujo

Muestra	S^a (m^2/g^c)	$V_{p\text{Total}}^b$ (cm^3/g^c)
0-H-4 h (reflujo)	203	0,251
2-H-4 h (reflujo)	40	0,102
2-S-4 h (reflujo)	34	0,123
2-N-4 h (reflujo)	38	0,098

^a Superficie específica;

^b Volumen de poros total;

^c gramos de escoria desgasificada

Los resultados indican que el tratamiento de la escoria salina con la disolución acuosa en condiciones de reflujo, especialmente cuando la disolución acuosa es agua a la que no se le ha añadido ningún ácido o base (muestra 0-H-4 h (reflujo)), da lugar a un aumento significativo de la superficie específica, alcanzándose valores superiores a $200 \text{ m}^2/\text{g}$. Se observa también un efecto positivo en el volumen total de poros.

Ejemplo 2

Evaluación de la capacidad de adsorción de metales pesados

A continuación, se procedió a evaluar la capacidad de retención de metales (Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} y Zn^{2+}) de las escorias salinas obtenidas mediante tratamiento químico descritas en el Ejemplo 1.

Los ensayos de adsorción de cationes metálicos pesados constan de dos fases. Inicialmente se estudia la cinética de adsorción de cada uno de los metales. Se pretende estudiar la influencia del tiempo en la capacidad de adsorción de las escorias y determinar a partir de qué momento la adsorción se mantiene constante y ha alcanzado el equilibrio. Además del tiempo de adsorción, se estudia la influencia de la concentración inicial del catión metálico, siendo en este caso entre 50 y 300 mg/litro las concentraciones ensayadas. Una vez identificado este momento, se realiza el ensayo de equilibrio estudiando el efecto de disoluciones con varias concentraciones iniciales de catión metálico. Con este último se pretende ver qué efecto tiene la concentración inicial y el pH en la cantidad de metal adsorbido.

2.1. Cinética de adsorción

Los estudios se realizaron en régimen discontinuo, empleando 0,05 g de muestra de escoria adsorbente en cada experimento y concentraciones de catión metálico entre 50 y 300 mg/litro. El adsorbente utilizado corresponde a una escoria salina tratada únicamente con agua (la muestra 0-H-4 h (reflujo) del Ejemplo 1), que es la que presenta mejores propiedades texturales. La adsorción de cationes metálicos por un material está controlada por las propiedades superficiales físicas y químicas [24]. Como propiedades superficiales físicas cabe citar la superficie específica y el volumen de poros. Las propiedades químicas dependen de los grupos funcionales. En este caso se eligió el material que presentaba la superficie específica más elevada. La disolución que contiene el catión metálico no adsorbido se separó del sólido mediante centrifugación a 4500 r.p.m. Posteriormente, se determinó el contenido en metal de la disolución mediante análisis por plasma de acoplamiento inductivo (ICP).

La cantidad de catión metálico retenido por la escoria se representa como

$$q_t = (C_0 - C_t) \cdot \frac{V}{W}$$

siendo C_0 la concentración inicial de catión metálico, C_t la concentración de catión metálico a un determinado tiempo t del experimento, V el volumen de disolución empleado y W el peso de escoria salina utilizada en el experimento de adsorción.

La evolución con el tiempo de las cantidades adsorbidas de varias disoluciones de los metales, utilizando la escoria activada antes mencionada, se incluyen en la Fig. 4.

Comparando los resultados obtenidos se observa que la cantidad adsorbida aumenta con la cantidad de catión metálico presente en la disolución. Para las concentraciones más bajas, 50 y 100 mg/litro, sólo se observa diferencia importante cuando se estudia la adsorción de Pb(II) (catión Pb^{2+}). Es precisamente para este catión metálico donde se observa mayor capacidad de adsorción por parte de la escoria salina. Zn(II) y Cd(II) (cationes Zn^{2+} y Cd^{2+} , respectivamente) presentan una capacidad parecida, siendo menor en el caso de la de Cu(II) (catión Cu^{2+}). En todas las condiciones se alcanza el equilibrio, la máxima cantidad de catión metálico retenido, transcurridos 250 minutos de adsorción. Este tiempo es el que se fija para realizar los ensayos de equilibrio que aparecen en los ejemplos de la Fig. 5.

2.2. Efecto del pH en la adsorción

Una vez determinados los tiempos a los que se alcanza el equilibrio, se realizaron estudios en los que se evaluó la influencia de la concentración inicial y del pH en la capacidad de adsorción, utilizando la misma escoria activada del apartado anterior. El tiempo fijado de equilibrio fue de 4 horas. La disolución que contiene el catión metálico no adsorbido se separa del sólido mediante centrifugación a 4500 r.p.m. Posteriormente, se determina el contenido en metal de la disolución mediante análisis por plasma de acoplamiento inductivo (ICP).

La cantidad de catión metálico retenido por la escoria se representa como

$$q_e = (C_0 - C_e) \cdot \frac{V}{W}$$

siendo C_0 la concentración inicial de catión metálico, C_e la concentración de catión metálico tras 4 horas de adsorción, V el volumen de disolución empleado y W el peso de escoria salina utilizada en el experimento de adsorción.

La evolución de las cantidades adsorbidas de varias disoluciones de los metales se incluyen en la Fig. 5. A medida que aumenta la concentración inicial del catión metálico aumenta la cantidad retenida hasta que se alcanza una meseta. Esta situación se alcanza en los casos de Cd (II) y Cu (II) para bajas concentraciones de los cationes metálicos. En los casos de Pb (II) y Zn (II) se requieren concentraciones más elevadas.

Las condiciones de pH en las que se llevan acabo las adsorciones también afectan a las cantidades de cationes metálicos retenidos. Así, y en todos los casos, a pH=6 la adsorción esta más favorecida que a pH=4. Los resultados experimentales pueden ajustarse bien si se emplea la ecuación de Toth [25]. Mediante este modelo se pretende describir el proceso de adsorción, obteniéndose información a través de las constantes de la ecuación que permita predecir el comportamiento de sistemas reales.

$$q_e = \frac{q_T \cdot k_T \cdot C_e}{\left[1 + (k_T \cdot C_e)^{m_T}\right]^{1/m_T}}$$

donde, q_e es la cantidad de catión metálico adsorbida por unidad de masa de escoria salina cuando el sistema alcanza el equilibrio; C_e , la concentración de catión metálico que permanece en disolución; y q_T y k_T son las constantes de Toth, la capacidad de adsorción de la monocapa y la energía de adsorción. Finalmente, m_T es una constante empírica que se obtiene para cada caso al ajustar los resultados a la ecuación de Toth. Los parámetros de la ecuación de Toth obtenidos en la adsorción de Cd (II) y Cu (II) se muestran a continuación en la Tabla 4.

TABLA 4

Parámetros de la ecuación de Toth en la adsorción de cationes metálicos

	Cd (II)		Cu (II)	
	pH = 4	pH = 6	pH = 4	pH = 6
q_T (mg/g)	8,7	13,7	6,2	11,5
k_T (litro/mg)	0,05	0,45	0,19	2,6
m_T	3,5	0,7	0,5	2,7
R^a	0,98	0,990	0,995	0,98

^a Factor de regresión

Las cantidades máximas de cationes metálicos retenidos por una escoria salina tratada químicamente se presentan en la Tabla 5. Como puede observarse, el Pb^{2+} es el catión metálico que se adsorbe en mayor cantidad en la escoria tratada. Este mismo comportamiento se observa independientemente del valor del pH de la disolución. Para los cuatro cationes ensayados, el valor de pH=6 parece favorecer la adsorción respecto al valor de pH=4.

TABLA 5

Capacidad de adsorción de una escoria salina de cationes metálicos pesados presentes en disoluciones acuosas

	q_e (mg/g)	q_e (mg/g)
	pH = 4	pH = 6
Cd (II)	8,2	11,1
Cu (II)	6,3	11,7
Pb (II)	54,5	71,7
Zn (II)	10,3	14,5

Ejemplo 3

Reutilización de las escorias como adsorbentes de cationes de metales pesados

A continuación, se procedió a evaluar la capacidad de reutilización de las escorias salinas en la retención de metales (Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} y Zn^{2+}) siguiendo la metodología descrita en el Ejemplo 2.

La primera etapa de adsorción fue idéntica a la descrita en el Ejemplo 2 siendo la escoria salina utilizada 2-N-4 h y el tiempo de adsorción fijado de 24 horas. La disolución que contiene el catión metálico no adsorbido se separó del sólido mediante centrifugación a 4500 r.p.m. Posteriormente, se determinó el contenido en metal de la disolución mediante análisis por plasma de acoplamiento inductivo (ICP). A continuación se trató el sólido con 50 cm³ de ácido nítrico de concentración 0,5 mol/litro durante 4 horas, preferentemente se emplea el ácido que se ha utilizado para la activación química inicial, para desorber el catión metálico retenido. A continuación, la disolución ácida con el catión metálico se separó del sólido mediante centrifugación a 4500 r.p.m. y el sólido se lavó repetidamente con agua desionizada. El sólido se secó en una estufa durante 16 horas a 60°C a presión atmosférica y se vuelve a utilizar como adsorbente, tal y como se había realizado en la primera etapa. El proceso se repite cuatro veces. La cantidad adsorbida de Pb en función del número de etapas de reutilización se presenta en la Fig. 6. Comportamientos parecidos entre sí se obtuvieron para los otros cationes metálicos que se incluyen en esta solicitud, lo que permite afirmar que las escorias salinas activadas químicamente pueden ser reutilizadas como adsorbentes.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un procedimiento para la transformación de escorias salinas procedentes de procesos de segunda fusión del aluminio que comprende las etapas de:
- a) poner en contacto la escoria salina procedente de un proceso de segunda fusión del aluminio con una disolución acuosa, ácida, básica o neutra;
 - 10 b) separar la escoria salina activada obtenida en la etapa a) de la disolución acuosa;
 - c) calentar la escoria salina activada obtenida en la etapa b) en condiciones que permitan estabilizar la estructura porosa generada.
- 15 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la escoria salina procede de hornos rotatorios de eje fijo o de eje basculante.
- 20 3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, en el que la escoria salina se pone en contacto con la disolución acuosa a una temperatura comprendida entre temperatura ambiente y la temperatura de reflujo.
4. Procedimiento según la reivindicación 3, en el que la escoria salina se pone en contacto con la disolución acuosa a presión atmosférica o superior.
- 25 5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el tiempo de contacto oscila entre 0,5 y 24 horas.
6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la disolución acuosa es agua.
- 30 7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la disolución acuosa es una disolución ácida.
8. Procedimiento según la reivindicación 7, en el que el pH de la disolución acuosa es inferior a 2.
- 35 9. Procedimiento según la reivindicación 7, en la que está presente uno o más compuestos ácidos, orgánicos o minerales.
10. Procedimiento según la reivindicación 9, en el que la disolución acuosa contiene uno o más ácidos del grupo del ácido clorhídrico, ácido sulfúrico o ácido nítrico.
- 40 11. Procedimiento según la reivindicación 9 ó 10, en el que la concentración de los ácidos es de 2 mol/litro o inferior.
12. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la disolución acuosa es una disolución básica.
- 45 13. Procedimiento según la reivindicación 12, en el que el pH de la disolución acuosa es superior a 10.
14. Procedimiento según la reivindicación 12, en la que está presente uno o más compuestos básicos.
- 50 15. Procedimiento según la reivindicación 14, en el que la disolución acuosa contiene NaOH.
16. Procedimiento según la reivindicación 14 ó 15, en el que la concentración del compuesto o compuestos básicos es de 2 mol/litro o inferior.
- 55 17. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el contacto entre la escoria salina y la disolución acuosa tiene lugar a temperatura de reflujo, opcionalmente con agitación previa.
18. Procedimiento según la reivindicación 17, en el que la disolución acuosa es agua.
- 60 19. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la etapa b) de separación de la escoria salina se lleva a cabo mediante filtración, centrifugación o decantación del sobrenadante tras dejar en reposo la mezcla de escoria salina y disolución acuosa.
- 65 20. Procedimiento según la reivindicación 19, en el que la separación se lleva a cabo mediante centrifugación a 4500 r.p.m.

ES 2 350 435 B2

21. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la escoria salina obtenida en la etapa b) sea objeto de un calentamiento previo a la etapa c) de calcinación, para secar el producto, a una temperatura entre 50°C y 200°C a presión atmosférica.

22. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la escoria salina obtenida en la etapa b), opcionalmente tras haber sido objeto de un proceso de secado, se calcina a una temperatura comprendida entre 200°C y 500°C, a presión atmosférica.

23. Procedimiento según la reivindicación 22, en el que la escoria salina obtenida en la etapa b) se calcina durante un tiempo que oscila entre 0,1 y 100 horas.

24. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que una escoria salina procedente de un horno rotatorio de eje fijo se pone en contacto con agua en condiciones de reflujo durante 4 horas, tras lo cual se separa la escoria del agua mediante centrifugación a 4500 r.p.m., se seca el sólido obtenido durante 16 horas a 60°C a presión atmosférica y se calcina a 500°C durante 4 horas.

25. Una escoria salina, **caracterizada** por haber sido obtenida al someter la escoria salina procedente de un proceso de segunda fusión del aluminio al procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 24.

26. Escoria según la reivindicación 25, en la que el volumen de poros varía entre 0,030 y 0,250 cm³/g y la superficie específica varía entre 30 y 200 m²/g.

27. Escoria según la reivindicación 25, en la que la superficie específica es superior a 52 m²/g.

28. Escoria según la reivindicación 25, obtenida al someter la escoria salina procedente de un proceso de segunda fusión del aluminio al procedimiento de la reivindicación 24.

29. Uso de una escoria salina según una cualquiera de las reivindicaciones 25 a 27 para la adsorción de cationes metálicos presentes en corrientes líquidas.

30. Uso según la reivindicación 29, para la adsorción de al menos un catión seleccionado del grupo de Cd, Cu, Zn y Pb o combinaciones de los mismos.

31. Uso según la reivindicación 29, en el que el pH es de 4-6.

32. Uso según la reivindicación 29 ó 30, en el que el catión es Pb²⁺.

33. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 28 a 32, en el que la escoria es la escoria de la reivindicación 27.

34. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 28 a 32, en el que una escoria obtenida por el procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 24 ha sido previamente utilizada para la adsorción de cationes metálicos presentes en corrientes líquidas y se reutiliza tras ser sometida a un proceso de regeneración que comprende al menos cuatro ciclos de activación, en cada uno de los cuales la escoria utilizada se pone en contacto con disoluciones ácidas como en la etapa a) de la reivindicación 1, se separa de la disolución ácida, se lava con agua desionizada y se seca a temperatura entre 50°C y 200°C a presión atmosférica.

35. Uso según la reivindicación 34, en el que la disolución ácida es HNO₃ a una concentración de 0,5 mol/litro y el secado se produce a 60°C a presión atmosférica.

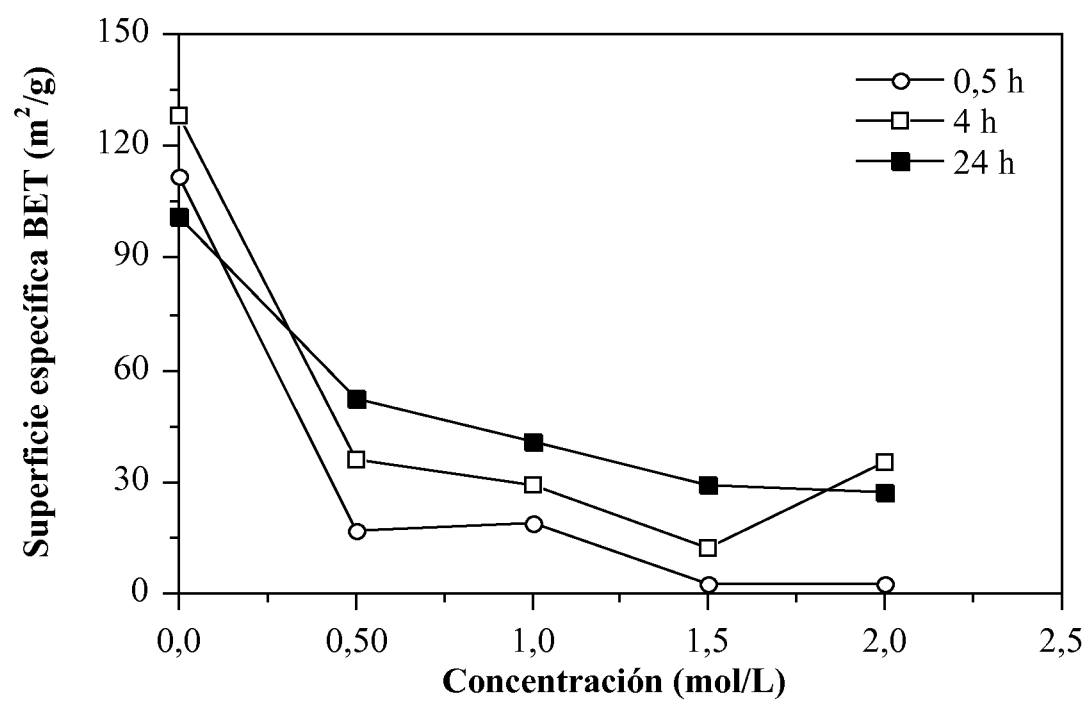
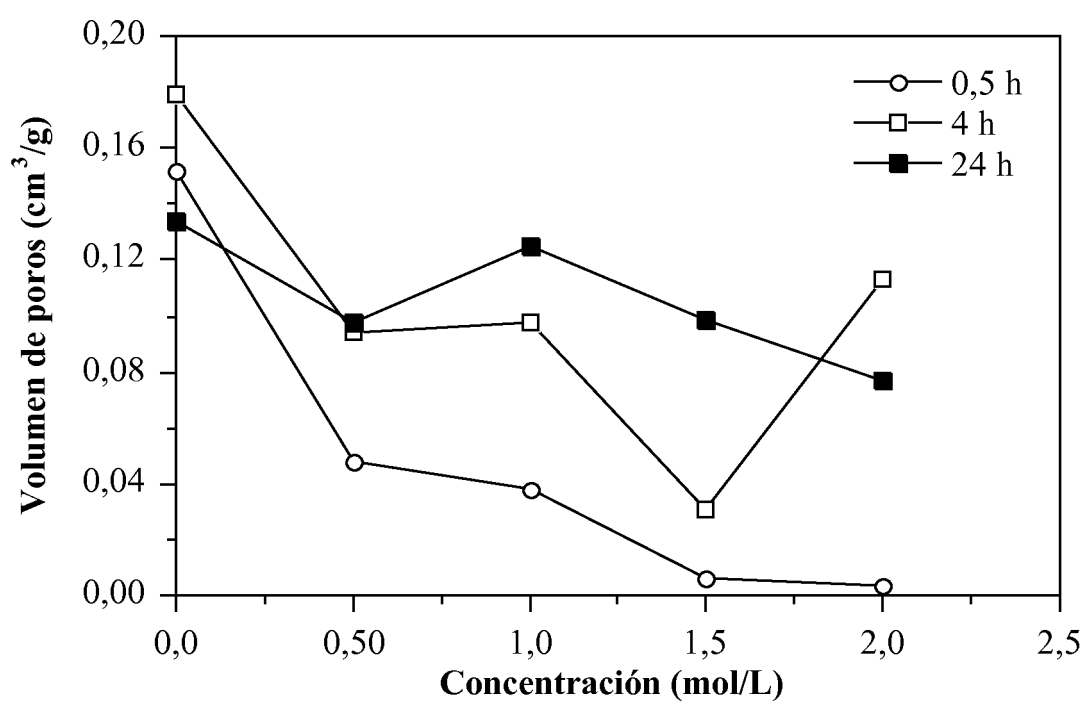


Fig. 1

**Fig. 2**

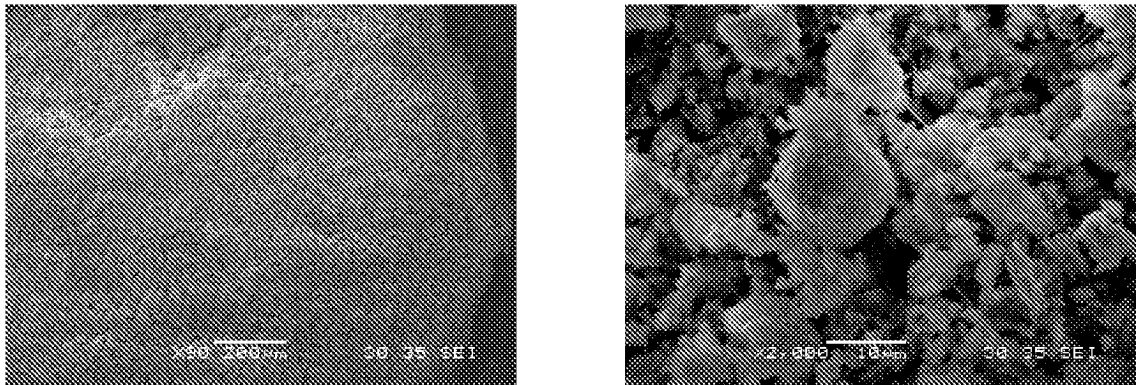


Fig. 3

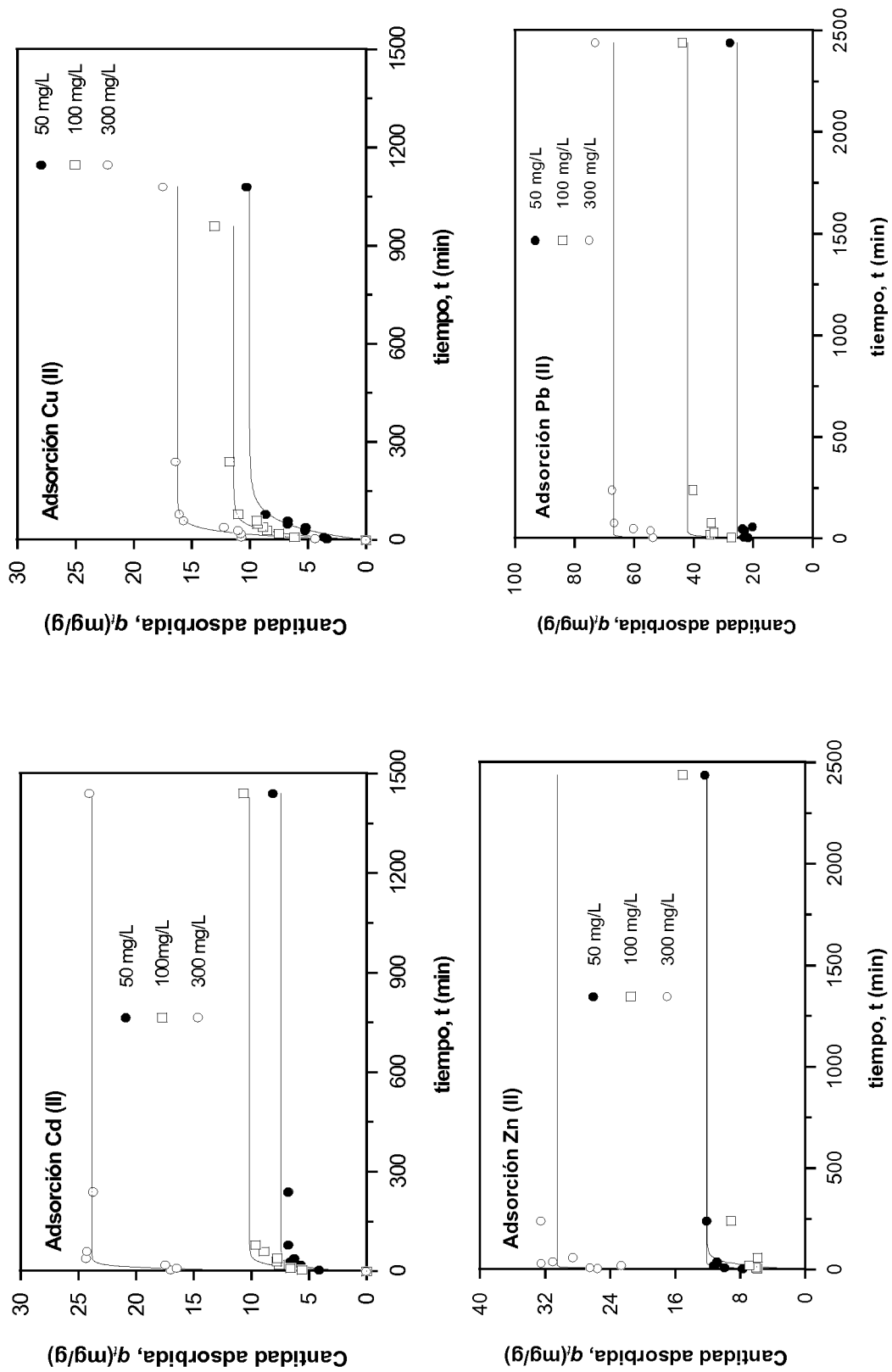


Fig. 4

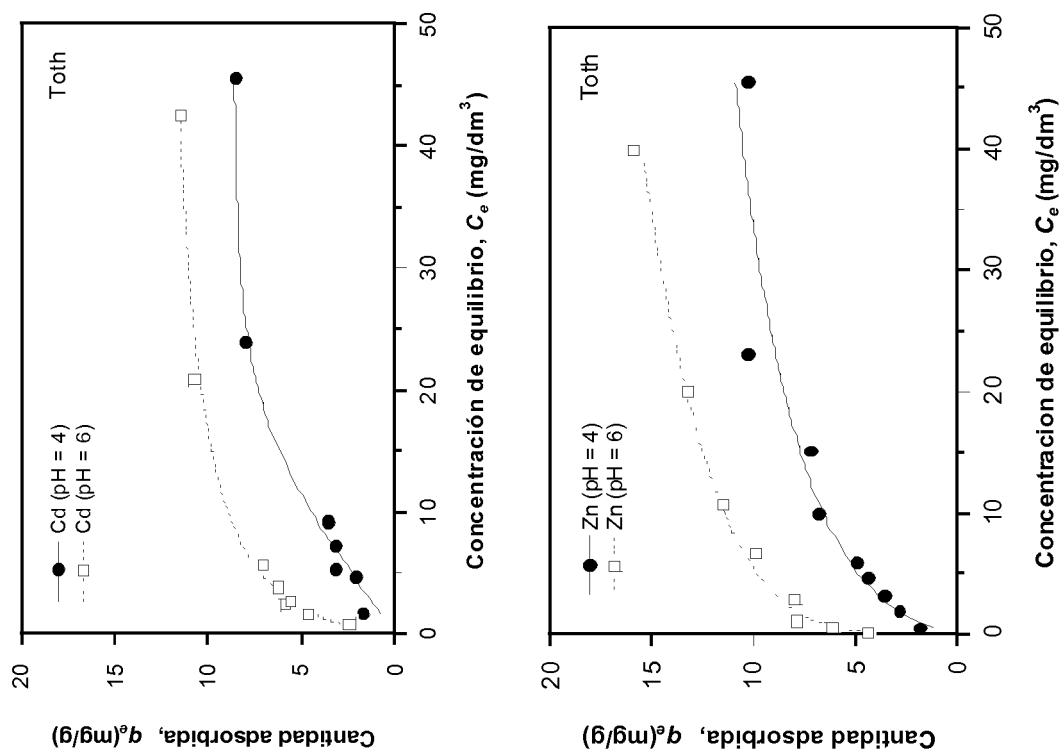
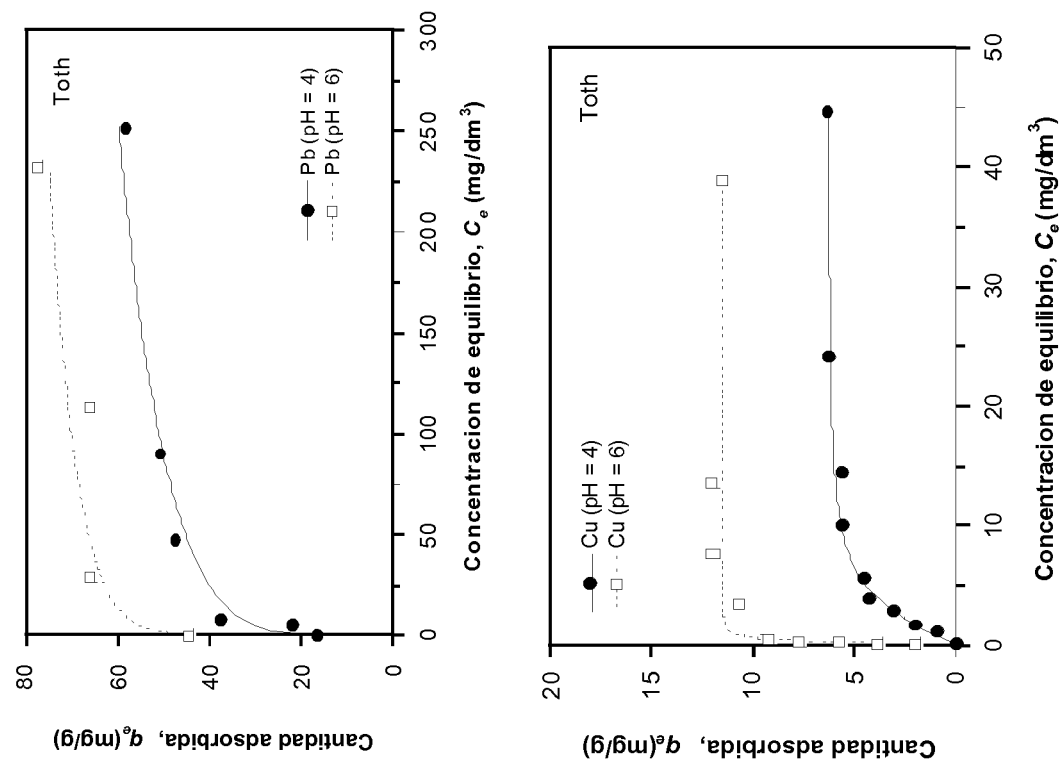


Fig. 5

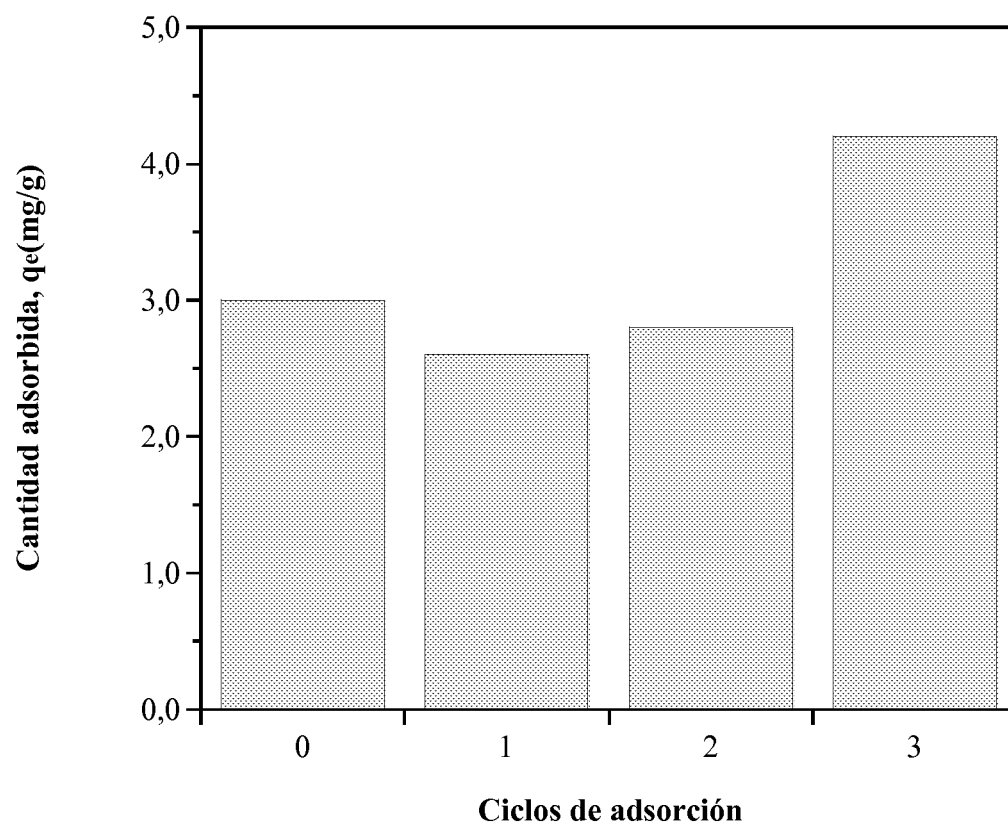


Fig. 6



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 201030970

②② Fecha de presentación de la solicitud: 23.06.2010

③② Fecha de prioridad: **00-00-0000**

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: **B01J20/08**(2006.01)
B09B3/00(2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	DAS et al. Production of eta-alumina from waste aluminium dross. Minerals Engineering 2007, Vol. 20, páginas 252- 258.	1-35
A	CA 2085056 A1 (DANIELS ET AL) 11-06-1994 página 8, líneas 17 - 34; figura 1.	1-24
A	EP 537635 A1 (CIOFFI CONTENTO TRADE SAS) 21-04-1993 ejemplo 1.	1-24
A	US 4368070 A (FRACCHIA) 11-01-1983 columna 2, línea 41 - columna 3, línea 4.	1-24
A	ES 2223218 (REFINERÍA DÍAZ,SA.) 01-06-2006 ejemplo 1.	1-24

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones nº: TODAS

Fecha de realización del informe 17.11.2010	Examinador A. Rua Aguete	Página 1/4
--	-----------------------------	---------------

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

B01J, B09B

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC,WPI, TXTUS, XPESP, CAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita:

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)

Reivindicaciones 1-35
Reivindicaciones

SI
NO

Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)

Reivindicaciones 1-35
Reivindicaciones

SI
NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	DAS et al. Production of eta-alumina from waste aluminium dross. Minerals Engineering 2007, Vol. 20, páginas 252- 258.	
D02	CA 2085056 A1 (DANIELS ET AL)	11.06.1994
D03	EP 537635 A1 (CIOFFI CONTENTO TRADE SAS)	21.04.1993

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El objeto de la invención es un procedimiento para la transformación de escorias salinas procedentes de procesos de segunda fusión del aluminio mediante las etapas de puesta en contacto con una disolución acuosa, separación de la escoria activada obtenida y estabilización de la estructura porosa mediante calentamiento a altas temperaturas; la escoria obtenida mediante dicho procedimiento y su uso para la adsorción de cationes metálicos pesados.

El documento D1 divulga un procedimiento para la transformación de escorias de aluminio con un alto contenido de alúmina mediante lavado con agua, lixiviación con ácido, tratamiento con amoníaco y calentamiento a altas temperaturas para la obtención de una alúmina activada de elevada porosidad, lo que permite su utilización como adsorbente. (ver conclusiones).

El documento D2 divulga un procedimiento para la transformación de escorias salinas procedentes de procesos de segunda fusión del aluminio mediante el tratamiento con agua a altas temperaturas para la recuperación de las sales presentes en dichas escorias y convertir el óxido de aluminio en óxido de aluminio hidratado que se utiliza como materia prima en la producción electrolítica del aluminio.(ver figura 3).

El documento D3 divulga un procedimiento para la transformación de escorias salinas procedentes de procesos de segunda fusión del aluminio en una agente de expansión de material cerámico mediante adición de agua, granulación, cocción y enfriamiento.(ver ejemplo).

Ninguno de los documentos D1- D3 citados o cualquier combinación relevante de los mismos revela un procedimiento para la transformación de escorias salinas procedentes de procesos de segunda fusión del aluminio en un producto de estructura porosa estable mediante tratamiento con disoluciones acuosas, separación y calentamiento a altas temperaturas, la escoria salina obtenida y su uso como adsorbente de cationes metálicos pesados presentes en corrientes líquidas contaminadas. En consecuencia, la invención tal y como se recoge en las reivindicaciones 1-34 de la solicitud es nueva y se considera que implica actividad inventiva (Art. 6 y 8 LP).