

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 617 037**

21 Número de solicitud: 201531811

51 Int. Cl.:

**C01B 39/02** (2006.01)

**B01J 29/06** (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación:

**15.12.2015**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**15.06.2017**

Fecha de la concesión:

**04.04.2018**

45 Fecha de publicación de la concesión:

**11.04.2018**

73 Titular/es:

**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES  
CIENTÍFICAS (CSIC) (85.0%)  
C/ Serrano, nº 117  
28006 Madrid (Madrid) ES y  
UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID  
(15.0%)**

72 Inventor/es:

**LÓPEZ DELGADO, Aurora;  
PADILLA RODRÍGUEZ, Isabel;  
SÁNCHEZ HERNÁNDEZ, Ruth;  
RODRIGUEZ LARGO, Olga y  
LÓPEZ ANDRÉS, Sol**

74 Agente/Representante:

**PONS ARIÑO, Ángel**

54 Título: **PROCEDIMIENTO DE REVALORIZACIÓN DE UN RESIDUO PROCEDENTE DE LA MOLIENDA DE ESCORIAS DE ALUMINIO**

57 Resumen:

Procedimiento de revalorización de un residuo procedente de la molienda de escorias de aluminio. El objeto de la invención es un procedimiento de revalorización de residuos peligrosos procedentes de la molienda de escorias de aluminio mediante su transformación en zeolitas. Se contempla la utilización como materia prima de los finos de granulometría inferior a 200 µm obtenidos en el proceso de molienda de escorias de aluminio, recuperados tanto por separación granulométrica como por sistemas de captación.

Mediante el procedimiento objeto de la presente invención se consigue transformar un residuo peligroso en un producto comercial como las zeolitas, permitiendo además la recuperación de los gases liberados como el amoniaco y el hidrógeno, que pueden ser destinados a otros usos, así como, la recuperación de las sales obtenidas por evaporación de las aguas de lavado.

El procedimiento se ha optimizado recirculando las aguas madres resultantes tras la separación de las zeolitas.

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP 11/1986.

ES 2 617 037 B1

**PROCEDIMIENTO DE REVALORIZACIÓN DE UN RESIDUO PROCEDENTE DE LA  
MOLIENDA DE ESCORIAS DE ALUMINIO**

**DESCRIPCIÓN**

5

**SECTOR Y OBJETO DE LA INVENCION**

La invención se enmarca en el sector del aprovechamiento de residuos de la industria metalúrgica.

10

Específicamente, la invención se refiere a un procedimiento de revalorización de residuos peligrosos procedentes de la molienda de escorias de aluminio mediante su transformación en zeolitas. Se contempla la utilización como materia prima de los finos de granulometría inferior a 200  $\mu\text{m}$  obtenidos en el proceso de molienda de escorias de aluminio, recuperados tanto por separación granulométrica como por sistemas de captación tales como filtros de manga.

15

Mediante el procedimiento objeto de la presente invención se consigue transformar un residuo peligroso, cuyo destino es el vertedero de seguridad, en un producto comercial como las zeolitas, permitiendo además la recuperación de los gases liberados como el amoníaco y el hidrógeno, que pueden ser destinados a otros usos, así como, la recuperación de las sales obtenidas por evaporación de las aguas de lavado.

20

**ESTADO DE LA TÉCNICA**

25

Una de las estrategias más eficaces en la gestión de residuos de las industrias metalúrgicas es la recuperación de metales, ya que no sólo se reduce la necesidad de espacio en los vertederos, sino que también se actúa en la conservación de los recursos naturales.

30

En la actualidad, el aluminio es uno de los metales de mayor demanda para un gran número de sectores como el transporte, la construcción, el embalaje, etc., debido a sus excelentes propiedades físico-químicas. Este metal se obtiene a partir de bauxita en la metalurgia primaria, y a partir de materiales que han alcanzado el final de su vida útil (chatarras) en la metalurgia secundaria. En ambas industrias se generan escorias que son

recicladas en la industria terciaria para diferentes usos. Así, esta última industria, y mediante diferentes procedimientos, entre los que se incluye la molienda de las escorias, recupera el aluminio metálico residual contenido en las mismas, que posteriormente es comercializado para otros usos, como por ejemplo, en la industria siderúrgica para rebajar la temperatura del caldo.

Los finos producidos en el proceso de molienda de escorias, compuestos principalmente por óxidos de aluminio, de silicio y diferentes sales, son considerados como residuos peligrosos de acuerdo al European Waste Catalogue (grupo 10 03 21). El impacto negativo de este residuo se debe, principalmente, a su alta reactividad en presencia de agua, como consecuencia de su fina granulometría y de su heterogénea composición química, en la que intervienen compuestos peligrosos (aluminio metálico, nitruro de aluminio, carburo de aluminio y sulfuro de aluminio). Gases tóxicos y/o peligrosos como hidrógeno, amoníaco, metano y sulfuro de hidrógeno, pueden liberarse en presencia de humedad ambiental por reacción espontánea y exotérmica del residuo con agua.

En estudios anteriores, se han desarrollado diferentes procesos en los que se utiliza el residuo como materia prima para la obtención de alúminas e hidrotalcitas de Mg–Al. Básicamente, los procesos consisten en una primera etapa de hidrólisis en medio ácido en la que se extraen los compuestos solubles de aluminio contenidos en el residuo, y una etapa posterior de precipitación de los productos mediante alcalinización y envejecimiento [R. Galindo, A. López-Delgado, I. Padilla, M. Yates, “*Hydrotalcite-like compounds: A way to recover a hazardous waste in the aluminium tertiary industry*”, Appl. Clay Sci. 95 (2014) 41-49]. No obstante, en estos procedimientos sólo se recupera la fracción soluble de aluminio contenida en el residuo, obteniéndose al mismo tiempo, un subproducto que contiene todos los compuestos no solubles de aluminio, silicio, y el resto de los componentes del residuo. La transformación total del residuo en un material de valor añadido, como las zeolitas, sin generación de ningún otro residuo sólido, se concibe como el mejor procedimiento para su completa recuperación.

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos con estructura basada en una red tridimensional de tetraedros de  $AlO_4$  y  $SiO_4$  que comparten sus átomos de oxígeno. Las zeolitas presentan la característica común de ser estructuras porosas regulares y uniformes. Muchas de sus propiedades se explican por la presencia de canales y huecos que permiten la adsorción y

difusión de diferentes iones y moléculas. La sustitución de Si (IV) por Al (III) en los tetraedros induce cargas negativas en la estructura que se compensa por cationes tales como  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , etc. Las zeolitas han sido ampliamente estudiadas y utilizadas en catálisis, separación de gases, purificación de aguas y otras aplicaciones industriales [M. Moliner, C. Martínez, A. Corma, "Synthesis Strategies for Preparing Useful Small Pore Zeolites and Zeotypes for Gas Separations and Catalysis", Chem. Mater. 26 (2013) 246-258]. Las zeolitas pueden ser naturales o sintéticas, éstas últimas se obtienen a partir de una gran variedad de fuentes de Si y Al. En las últimas décadas, y motivado, principalmente, por la necesidad de minimizar la disposición de residuos en vertederos y su consiguiente impacto medio ambiental, se han sintetizado zeolitas a partir de diversos residuos que han sido utilizados como precursores de bajo coste. Entre éstos cabe destacar las cenizas volantes de las plantas de combustión de carbón y de incineración de residuos, los residuos de la cáscara de arroz, etc., que han sido ampliamente utilizados para sintetizar diferentes zeolitas. Las zeolitas NaP1, analcima (ANA) y sodalita (SOD) son de gran interés debido a sus propiedades de intercambio catiónico y de adsorción.

La zeolita NaP1 se caracteriza por una estructura tipo gismondina, con dos tipos de canales y por su elevada capacidad de intercambio lo que le confiere potenciales aplicaciones para la descontaminación de aguas.

La zeolita ANA, con una estructura formada por canales irregulares constituidos por anillos formados por 4, 6 y 8 tetraedros altamente distorsionados y poros de pequeña apertura, se utiliza en catálisis heterogénea y adsorción selectiva.

La red cúbica de la SOD se basa en cajas regulares octaédricas truncadas, con una pequeña apertura de poros y caracterizada por su alta estabilidad en soluciones básicas. SOD se emplea para la preparación de membranas utilizadas en procesos de separación de moléculas de pequeño tamaño como He e  $\text{H}_2$ .

En la literatura se describen una gran variedad de métodos de síntesis de zeolitas siguiendo rutas hidrotermales convencionales y no convencionales (empleando en la síntesis radiación por microondas o ultrasonidos). En general, estos procedimientos conllevan unas etapas previas de activación de los reactivos antes del proceso de síntesis propiamente dicho. Por ejemplo, en G.G. Hollman, G. Steenbruggen, M. Janssen-Jurkovičová, "A two-step process

*for the synthesis of zeolites from coal fly ash*”, Fuel 78 (1999) 1225-1230, se lleva a cabo un procedimiento de síntesis en dos etapas de las zeolitas NaP1, NaX y NaA a partir de cenizas volantes. En la primera etapa se realiza un tratamiento alcalino del precursor (90 °C durante 6 h), obteniéndose un filtrado rico en Si y un residuo de las cenizas. La relación molar Si/Al en el filtrado se ajusta añadiendo una disolución de aluminato y luego se realiza la síntesis de las zeolitas calentando durante 48 h a 90 °C. En esta etapa se obtiene un nuevo filtrado que se mezcla con el residuo de la primera etapa durante 24 h a 90 °C para obtener un residuo de cenizas volantes con elevado contenido en material zeolítico. Como resultado se obtienen 50, 75 y 85 g de las zeolitas NaP1, NaX y NaA por kg de ceniza volante, respectivamente. En A.Y. Atta, B.Y. Jibril, B.O. Aderemi, S.S. Adefila, “*Preparation of analcime from local kaolin and rice husk ash*”, Appl. Clay Sci. 61 (2012) 8-13, se sintetiza la zeolita ANA a partir de una mezcla de cenizas de cáscara de arroz, metacaolín y una disolución de hidróxido sódico en relación ( $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=2,6$ ). Previamente a la síntesis, la cascara de arroz y el caolín se calcinaron a 800 y 900 °C, respectivamente, durante 3 h. Tras la calcinación, el metacaolín obtenido se disuelve en una disolución 4 M de NaOH a 90 °C. Posteriormente, se realiza una etapa de envejecimiento durante 3 días seguida de un proceso hidrotermal a 180 °C durante 24 h. En S. Bohra, D. Kundu, M.K. Naskar, “*One-pot synthesis of NaA and NaP zeolite powders using agro-waste material and other low cost organic-free precursors*”, Ceram. Int. 40 (2014) 1229-1234, se estudia también la utilización de cenizas de cáscara de arroz (obtenida por calcinación a 700 °C durante 6 h), papel de aluminio y NaOH ( $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=2,1$ ) para la obtención de las zeolitas NaA and NaP. En primer lugar se somete a los reactivos a una fuerte agitación durante 15 h, para continuar con la síntesis hidrotermal a 100 °C durante 15 h para NaA, y 72 h para NaP. En M. Król, W. Mozgawa, J. Morawska, W. Pichór, “*Spectroscopic investigation of hydrothermally synthesized zeolites from expanded perlite*”, Microporous Mesoporous Mater. 196 (2014) 216-222, se estudia el efecto de la temperatura (30-90 °C), la concentración de NaOH (0,5-5 M) y el tiempo (24-72 h) en la síntesis de zeolitas a partir de un subproducto de la fabricación de perlita expandida, obteniéndose como fases predominantes SOD y NaP1 (con trazas de zeolita X) a 90 °C durante 24 h con 5 y 3 M NaOH, respectivamente.

En recientes estudios [A. López-Delgado et al. “*Industrial aluminum hazardous waste as a new raw material for zeolite synthesis*”, Seventh International Conference on Waste Management and the Environment, 2014 y R. Sánchez-Hernández et al. “*Síntesis de zeolita NaP1 a partir de residuos industriales*”, XXIV Reunión del Grupo Especializado de

Cristalografía y Crecimiento Cristalino, 2014] se describe la preparación de zeolitas como NaP1 o ANA, a partir de una materia prima no convencional como es el residuo de la industria del aluminio. La síntesis se lleva a cabo mediante tratamiento hidrotermal.

- 5 Sin embargo, se considera que dichos procesos son susceptibles de mejora, introduciendo etapas previas al tratamiento hidrotermal y mejorando su eficacia a través del lavado previo del residuo, la recuperación de sales de las aguas de lavado y el reciclado de las aguas de lavado, la captura de los gases de síntesis y el reciclado de las aguas madres, así como haciendo extensivo el proceso a otros tipos de zeolita, como la SOD.

10

### **EXPLICACIÓN DE LA INVENCION**

En un primer aspecto, constituye un objeto de la presente invención un procedimiento de revalorización de un residuo procedente de la molienda de escorias de aluminio, mediante su transformación en zeolitas por un proceso de síntesis hidrotermal que comprende las siguientes etapas:

15

- adición al reactor del residuo procedente de la molienda de escorias de aluminio, una disolución de NaOH con concentración comprendida entre 1 M y 5 M y una disolución de silicato de sodio 11 M, de tal manera que la relación líquido/sólido en la carga del reactor esté comprendida entre 7 y 30 l/kg y una relación molar inicial Si/Al de 2,0

20

- reacción de la mezcla formada en la etapa anterior, mediante calentamiento a una temperatura comprendida entre 90 °C y 200 °C, durante un periodo de tiempo comprendido entre 3 y 24 h y bajo condiciones de agitación a velocidades comprendidas entre 600 y 1200 rpm

25

- separación de las zeolitas obtenidas de sus aguas madres, mediante filtración a vacío o presión y secado posterior a temperatura inferior a 100 °C

Lo que diferencia al procedimiento de lo reflejado en el estado de la técnica es que adicionalmente incluye:

30

- una etapa previa a la adición de la carga al reactor, en la cual el residuo procedente de la molienda de escorias de aluminio se lava con agua, separándose las aguas de lavado mediante decantación o filtración antes de la carga al reactor

- la recuperación de las sales contenidas en las aguas de lavado mediante concentración y evaporación

- el reciclado de las aguas de lavado resultantes de la recuperación de sales

- la recuperación de los gases generados en la síntesis hidrotermal mediante arrastre con un gas inerte una vez finalizada la etapa de calentamiento y

- el reciclado de las aguas madres resultantes tras la separación de las zeolitas para su empleo en la etapa de adición al reactor, ajustándose la alcalinidad de las aguas madres con una disolución fresca de NaOH para que la concentración quede comprendida entre 1 M y 5 M.

5

En un modo preferente de realización, se utilizan como materia prima los finos de granulometría inferior a 200  $\mu\text{m}$  obtenidos en el proceso de molienda de escorias de aluminio.

10

Preferentemente, la relación sólido/líquido en la etapa de lavado previa a la adición de la carga al reactor es 1:10 y la relación líquido/sólido en la carga del reactor es 15 l/kg y la etapa de reacción tiene una duración de 6 h.

15

En realizaciones particulares del procedimiento objeto de la invención, las aguas de lavado son concentradas por evaporación a sequedad recuperándose 0,08 kg de sales por kg de residuo con una composición de 95 % de NaCl y 5 % de KCl y obteniéndose unas aguas que son recirculadas en lavados posteriores.

20

En otras realizaciones particulares del procedimiento objeto de la invención, la etapa de reacción se lleva a cabo a la presión autógena del sistema comprendida entre 100 y 1000 kPa o bien se lleva a cabo bajo atmósfera inerte de nitrógeno.

25

Los gases generados en la síntesis hidrotermal son mayoritariamente  $\text{NH}_3$  y  $\text{H}_2$ , los cuales se arrastran con un gas inerte, preferentemente  $\text{N}_2$ , una vez finalizada la etapa de reacción. La separación del  $\text{NH}_3$  de la corriente de arrastre se realiza mediante su captura en una disolución de ácido tartárico al 50 % en peso y posterior recuperación por calentamiento en fase gaseosa, alcanzándose hasta el 75 % del contenido, determinado a partir del contenido de AlN del residuo.

30

En el reciclado de las aguas madres resultantes tras la separación de las zeolitas para su empleo en la etapa de adición al reactor, el volumen de disolución fresca de NaOH que se

añade para ajustar la alcalinidad se incrementa en un 5 % en los sucesivos ciclos de recirculación.

En un modo particular de realización para obtener zeolitas NaP1:

- 5
- la concentración de la disolución de NaOH que se adiciona al reactor es 1M
  - la temperatura en la etapa de reacción está comprendida entre 90 °C y 120 °C y
  - la concentración de NaOH en la corriente de recirculación de aguas madres se ajusta a 1 M.

10 En un modo particular de realización para obtener zeolitas ANA:

- la concentración de la disolución de NaOH que se adiciona al reactor es 1M
- la temperatura en la etapa de reacción está comprendida entre 160 °C y 200 °C y
- la concentración de NaOH en la corriente de recirculación de aguas madres se ajusta a 1 M.

15

En un modo particular de realización para obtener zeolitas SOD:

- la concentración de la disolución de NaOH que se adiciona al reactor es 5M
- la temperatura en la etapa de reacción es 120 °C y
- la concentración de NaOH en la corriente de recirculación de aguas madres se ajusta a 5

20 M.

En un segundo aspecto, constituye también un objeto de la presente invención una zeolita NaP1 obtenida mediante el procedimiento descrito que presenta una eficiencia de adsorción de Hg en agua del 60 % en 2 h trabajando con una relación de 0,01 g de zeolita por ml de disolución de Hg de concentración 0,2 mg/l y una eficiencia de adsorción de Cd en agua del 99 % en 10 min trabajando con 0,005 g de zeolita por ml de disolución de Cd de concentración 20 mg/l.

25

En un tercer aspecto, constituye también un objeto de la presente invención una zeolita ANA obtenida mediante el procedimiento descrito que presenta una eficiencia de adsorción de Cd en agua del 94 % en 10 min trabajando con 0,005 g de zeolita por ml de disolución de Cd de concentración 20 mg/l.

30

## DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS



**Figura 1:** Diagrama DRX del residuo procedente de la molienda de escorias de aluminio (A = Al; C =  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; Q =  $\text{SiO}_2$ ; N = AlN; H = NaCl; K = KCl; E =  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ).

- 5 **Figura 2:** Esquema del proceso empleado para la síntesis hidrotérmal de zeolitas a partir del residuo procedente de la molienda de escorias de aluminio en el que:
- (1) etapa de lavado del residuo
  - (2) etapa de síntesis hidrotérmal
  - (3) etapa de separación de las zeolitas obtenidas de sus aguas madres mediante filtración
  - 10 (4) etapa de secado de las zeolitas
  - (5) etapa de captura de gases
  - (6) etapa de separación y recuperación del  $\text{NH}_3$

**Figura 3:** Diagramas DRX de muestras obtenidas a 120 °C con NaOH 1 M a 3 h sin  
15 agitación (S1), y con agitación 3 h (S2), 6 h (S3) y 24 h (S4). (P1 = NaP1 y A= ANA).

**Figura 4:** Diagramas DRX de muestras preparadas a 120 °C durante 6 h con diferentes concentraciones de NaOH: 1 M (S3), 3 M (S5), 4 M (S6) y 5 M (S7). (P1 = NaP1 y S = SOD).

20 **Figura 5:** Diagramas DRX de muestras preparadas con NaOH 1 M durante 6 h a diferentes temperaturas 80 °C (S8), 90 °C (S9), 100 °C (S10), 120 °C (S3), 140 °C (S11), 160 °C (S12) y 200 °C (S13). (P1 = NaP1, A = ANA y Q = cuarzo).

**Figura 6:** Imágenes MEB de las tres zeolitas a diferentes aumentos: (a-c) NaP1 (S3), (d-f)  
25 SOD (S7), y (g-i) ANA (S13).

**Figura 7:** Espectros FTIR de las tres zeolitas: S3 = NaP1, S7 = SOD y S13 = ANA.

**Figura 8:** Curvas TG-ATD de las tres zeolitas: S3 = NaP1, S7 = SOD y S13 = ANA.

30 **Figura 9:** Distribución del tamaño de partícula de de las tres zeolitas: S3 = NaP1, S7 = SOD y S13 = ANA.

**Figura 10:** Diagramas DRX de las zeolitas NaP1 obtenidas a 120 °C y 6 h en el primer y segundo reciclado de aguas madres (S14 y S15, respectivamente), sin adicionar disolución de NaOH en la etapa de carga al reactor.

5 **Figura 11:** Diagramas DRX de las zeolitas NaP1 obtenidas a 120 °C y 6 h en el primer, segundo y tercer reciclado de aguas madres (S16, S17 y S18, respectivamente), con adición de disolución fresca de NaOH en la etapa de carga al reactor.

## MODO DE REALIZACIÓN DE LA INVENCION

10 Se han estudiado parámetros experimentales que intervienen en el procedimiento objeto de la invención tales como agitación, tiempo de reacción, temperatura, concentración de la disolución de NaOH para determinar las condiciones óptimas para la obtención de zeolitas de alta calidad. Los productos obtenidos se caracterizaron mediante técnicas tales como difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB), espectrometría  
15 infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y termogravimetría-análisis térmico diferencial (TG-ATD). La caracterización físico-química se completó con la determinación del área superficial específica ( $S_{BET}$ ), potencial zeta (PZ), distribución del tamaño de partícula, índice de polidispersidad (IP) y capacidad de intercambio catiónico (CIC).

## 20 Materiales

Los residuos sólidos empleados en este trabajo proceden de los filtros de manga del sistema de succión utilizado en el proceso de molienda de las escorias de aluminio. Uno de los principales problemas a resolver cuando se emplean estos residuos en algún proceso  
25 como materia prima es la obtención de una muestra homogénea. Con el fin de obtener una muestra representativa del residuo, se mezclaron nueve muestras de residuos de diferentes industrias españolas y se homogeneizaron mediante sucesivos cuarteos. El material así obtenido, un sólido pulverulento, está constituido principalmente (>50 %) por partículas con un tamaño inferior a 23  $\mu\text{m}$  de diámetro, con un contenido de 65,9 % de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y 5,3 % de  
30  $\text{SiO}_2$  (Tabla 1) lo que supone una relación de  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  de ~12,4.

### Tabla 1

Composición química (expresada en % en peso) del residuo de aluminio.

FRX										MK	EAA
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	MgO	TiO <sub>2</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	Cl <sup>-</sup>	Otros	AlN <sup>a</sup>	Al <sup>b</sup>
65,93	5,34	4,80	3,46	3,44	3,80	1,11	1,26	8,09	0,94	13,06	12,84

<sup>a</sup>Determinado por el método Kjeldhal (MK).<sup>b</sup>Determinado por espectroscopía de absorción atómica (EAA).

5 El aluminio se distribuye en diferentes fases cristalinas (Figura 1), como: corindón (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), nitruro de aluminio (AlN), aluminio metálico (Al), y espinela (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>). Además, se observan otras fases como cuarzo (SiO<sub>2</sub>), halita (NaCl) y silvita (KCl). El elevado ruido de fondo del diagrama de DRX también indica la presencia de fases no cristalinas o amorfas en las que podrían incluirse óxidos metálicos, como óxido de hierro, etc.

10

Para la síntesis de las zeolitas, la baja relación molar SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> del residuo se incrementó hasta 4, añadiendo una disolución 11 M de silicato de sodio neutro (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, Panreac). Como agente alcalinizante se utiliza una disolución de hidróxido de sodio en concentraciones diferentes (1-5 M), preparada por disolución de NaOH en lentejas (98 % NaOH, Panreac) en agua destilada.

15

### Síntesis directa de zeolitas

20

La síntesis de las zeolitas se realiza mediante un procedimiento hidrotermal convencional, sin etapa previa de activación, en el sistema básico Na<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O y en ausencia de agentes directores de estructura. Los reactivos, el residuo sólido (10 g), la disolución 11 M de Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> (para ajustar la relación Si/Al) y la disolución de NaOH se cargan en un autoclave con vaso de Teflon (Parr, 1 L de capacidad). Todos los ensayos se realizan con una relación molar Si/Al de 2,0 y con agitación continua bajo atmósfera inerte de nitrógeno (para mantener la misma presión en el reactor, 1000 kPa). Se llevan a cabo diferentes ensayos variando las condiciones experimentales de tiempo de reacción, temperatura y concentración de álcali. Así, fijando la temperatura a 120 °C, se realizan ensayos a diferentes tiempos de 3, 6 y 24 h; fijando el tiempo a 6 h, se realizan ensayos variando la temperatura a 80, 90, 100, 120, 140, 160 y 200 °C. En estos experimentos se utiliza una solución 1 M de NaOH. Para estudiar el efecto de la concentración de álcali, se realizan ensayos manteniendo fijos el tiempo a 6 h y la temperatura a 120 °C y utilizando diferentes

30

disoluciones de NaOH (1, 3, 4 y 5 M). Como la formación y cristalización de las zeolitas es muy sensible a la agitación, se efectúa un ensayo sin agitación. Una vez finalizada la reacción, los productos sólidos se separan de las aguas madres mediante filtración a presión (500 kPa, filtro GTTP Millipore de 0,22  $\mu\text{m}$ ). Las aguas madres se analizan para determinar el contenido de sodio, aluminio y silicio, el pH y la conductividad iónica (CI) con objeto de reutilizarlas en ensayos de reciclado debido a su elevado grado de alcalinidad.

### **Lavado previo del residuo de aluminio**

Antes de realizar la síntesis de zeolitas, el residuo de aluminio se lava con agua destilada usando una relación de 10 ml/g, a temperatura y presión ambiente y bajo agitación durante 30 min con el fin de eliminar el contenido de sales (principalmente NaCl y KCl). Con este lavado se pretende favorecer aún más la formación, crecimiento y desarrollo de las zeolitas. Después del lavado, se procede a la filtración o decantación de las aguas. El residuo lavado, y sin secar, se usa directamente como principal fuente de Al y Si en la síntesis de zeolitas. Por otra parte, las aguas de lavado se someten a concentración y evaporación para la recuperación de las sales contenidas en las mismas (obteniéndose 0,08 kg de sales por kg de residuo con una composición de 95 % de NaCl y 5% de KCl) y aguas límpidas que se reutilizan en posteriores lavados del residuo, manteniéndose prácticamente inalterable su pH y conductividad iónica hasta al menos en 5 ciclos de lavado consecutivos.

### **Captura de los gases de síntesis**

Los ensayos de síntesis se realizan según el proceso hidrotermal convencional permitiendo la conversión total y directa del residuo en zeolita. Al final de la síntesis se capturan los gases generados, concretamente el  $\text{NH}_3$  y  $\text{H}_2$ , mediante arrastre con un gas inerte ( $\text{N}_2$ ). La separación de  $\text{NH}_3$  de la corriente gaseosa se lleva a cabo mediante captura sobre una disolución de ácido tartárico al 50 % en peso en la que se forma tartrato de amonio cristalino, que posteriormente, se recupera mediante calentamiento en fase gaseosa. En función de las condiciones experimentales de síntesis, en la recuperación de este gas se ha alcanzado un rendimiento de hasta el 75 %, en relación al contenido teórico (calculado a partir del contenido de AlN del residuo). Una vez separado el  $\text{NH}_3$ , la corriente gaseosa formada por el gas de arrastre,  $\text{H}_2$  y otros gases no identificados (procedentes de la

hidrólisis del residuo) se recupera y puede ser destinada a su uso como combustible para el propio u otros procesos.

**Reciclado del efluente alcalino (aguas madres)**

5

En general, la síntesis de las zeolitas tanto a partir de reactivos químicos como a partir de residuos, da lugar a la obtención de un producto sólido (el material zeolítico propiamente dicho) y a unas aguas madres (efluentes alcalinos). La aguas madres pueden ser recicladas en el proceso de síntesis, con objeto de reducir el consumo de agua y de agente alcalinizante, y por consiguiente disminuir el impacto medio ambiental del proceso.

10

En los ensayos realizados para estudiar el reciclado de las aguas madres, la disolución de NaOH correspondiente se sustituye en su totalidad por un volumen equivalente de aguas madres. Se realizan tres ensayos consecutivos de recirculación. En los dos primeros ensayos se obtiene una zeolita de similares características a la inicial (obtenida sin reciclado de aguas madres). Pero en el tercer ensayo, y debido a la disminución de la alcalinidad de las aguas, se obtiene junto con la zeolita una cierta cantidad del residuo sin reaccionar. Además, con objeto de aumentar la alcalinidad de las aguas madres y así optimizar el proceso de reciclado, se realizan ensayos en los que se adiciona a las aguas madres un 5 % de disolución fresca de NaOH, para compensar el contenido de iones Na<sup>+</sup>. En este caso, se realizan tres ensayos de recirculaciones sucesivas comprobándose que incluso en el tercer reciclado, tanto las propiedades cristalinas, morfológicas y texturales de las zeolitas obtenidas, como el rendimiento de reacción, no presentan variaciones en comparación con la muestra inicial.

15

20

25

El esquema del proceso empleado para la síntesis hidrotérmal de zeolitas a partir del residuo procedente de la molienda de escorias de aluminio se muestra en la Figura 2 en el que:

(1) etapa de lavado del residuo

(2) etapa de síntesis hidrotérmal

30

(3) etapa de separación de las zeolitas obtenidas de sus aguas madres mediante filtración

(4) etapa de secado de las zeolitas

(5) etapa de captura de gases

(6) etapa de separación y recuperación del NH<sub>3</sub>

### Caracterización del residuo y de las muestras de zeolita obtenidas

La composición química del residuo se determinó por fluorescencia de rayos X (FRX, espectrómetro de fluorescencia de rayos X por dispersión de longitudes de onda Bruker, Tiger S8). El contenido en AIN se cuantificó mediante el método Kjehdal. La composición mineralógica de las muestras se determinó por difracción de rayos X (DRX) con radiación  $\text{CuK}\alpha$ , (difractómetro Bruker D8 Avance). El análisis semicuantitativo de las muestras se determinó por el método de relación de intensidad de referencia (RIR) usando los datos de DRX y el software EVA. La pérdida de masa por ignición (LOI) se calculó por calentamiento de la muestra a 1000 °C durante 1 h en un crisol de Pt. La morfología de las zeolitas se examinó por microscopia electrónica de barrido (MEB, microscopio Hitachi S4800). El espectro infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) se registró, empleando pastillas de KBr, entre de 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  (Nicolet Nexus 670-870). El análisis termogravimétrico (TG) y el análisis térmico diferencial (ATD) se realizó a velocidad de calentamiento de 10°C/min, en crisol de platino y atmosfera de  $\text{N}_2$  (flujo de 100 ml/min) hasta 1000 °C, en un termoanalizador modelo SDT-Q600, TA Instruments. La determinación de la superficie específica ( $S_{\text{BET}}$ ) se realizó a partir del método BET de adsorción/desorción de nitrógeno a 77 K (equipo ASAP 2010 de Micromeritics).

La distribución del tamaño de partícula ( $d_{10}$ ,  $d_{50}$ , y  $d_{90}$ ) se midió empleando suspensiones acuosas de las muestras (0,001 g/ml, analizador de tamaños por difracción láser Mastersize 2.000, Malvern). El índice de polidispersidad (IP) se calculó según Naranjo et al. [M. Naranjo, M.A. Castro, A. Cota, E. Pavón, M.C. Pazos, M.D. Alba, "A new route of synthesis of Na-Mica-4 from sodalite", *Microporous Mesoporous Mater.* 186 (2014) 176-180]. El potencial zeta (PZ) se determinó mediante electroforesis doppler con láser (ZetaSizer Nano, Malvern) sobre dispersiones acuosas (0,00005 g/ml) a 25 °C. La capacidad de intercambio catiónico (CIC) de las zeolitas se determinó mediante el método de intercambio de iones  $\text{NH}_4^+$  con una disolución de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  1 M (pH ~ 7). La composición de las aguas madres (AM) se analizó mediante un espectrómetro de emisión óptica con fuente de plasma de acoplamiento inductivo, ICP-OES (Spectro Arcos). Los valores de pH y conductividad iónica (CI) se midieron en un multímetro (MM41, Crison).

## Resultados

Las diferentes condiciones experimentales de los ensayos realizados para obtener las zeolitas a partir del residuo de aluminio se recogen en la Tabla 2, junto con la fase cristalina identificada en cada ensayo y el rendimiento de la reacción expresado en kg de zeolita por kg de residuo.

5

**Tabla 2**

Condiciones experimentales utilizadas en la síntesis de zeolitas a partir del residuo de aluminio, tipo de zeolita obtenida y rendimiento de reacción.

Muestra	Concentración NaOH, (mol/l)	t (h)	T (°C)	Fase zeolítica	Rendimiento (kg zeolita/kg residuo)
S1 <sup>a</sup>	1	3	120	NaP1+ Fase amorfa	2,25
S2	1	3	120	NaP1	2,46
S3	1	6	120	NaP1	2,47
S4	1	24	120	NaP1	2,35
S5	3	6	120	NaP1, SOD	2,15
S6	4	6	120	NaP1, SOD	2,13
S7	5	6	120	SOD	2,17
S8	1	6	80	Fase amorfa	1,80
S9	1	6	90	NaP1	1,86
S10	1	6	100	NaP1	2,24
S11	1	6	140	NaP1,ANA	2,38
S12	1	6	160	ANA	2,34
S13	1	6	200	ANA	2,39

10

<sup>a</sup> Ensayo realizado sin agitación.

La mayoría de las condiciones experimentales ensayadas son favorables para la obtención de las zeolitas debido a la alta solubilidad en el medio alcalino utilizado de los diferentes compuestos de aluminio, especialmente el aluminio metálico y el nitruro de aluminio, así como a la presencia de silicio en disolución. Teniendo en cuenta que la relación molar Si/Al inicial fue la misma para todos los experimentos, puede decirse que la formación de las diferentes zeolitas depende del resto de los parámetros experimentales como tiempo, temperatura y concentración de agente alcalinizante.

15

**Datos de difracción de rayos X**

La Figura 3 muestra los diagramas DRX de las muestras obtenidas a 120 °C, con una  
5 concentración de NaOH 1 M, durante 3, 6 y 24 h. En todas las muestras, se identificó la  
zeolita tipo NaP1 como la única fase. Se obtuvieron perfiles de DRX bien definidos, excepto  
para la muestra S1 preparada sin agitación, como resultado de la disolución incompleta del  
residuo. Esto significa que la agitación tiene un gran efecto positivo en la formación y  
desarrollo de las zeolitas a partir de los residuos de aluminio. La cristalinidad de las  
10 muestras aumentó con el tiempo de reacción, como se observa en los perfiles de difracción:  
La NaP1 más cristalina se obtuvo cuando el tiempo de reacción fue 24 h (S4).

La cantidad de zeolita NaP1 obtenida por kg de residuo (Tabla 2) es alrededor de 2,4-2,5 kg  
para los diferentes tiempos ensayados (3, 6 y 24 h). Para la muestra S1 (sin agitación) se  
15 obtiene un valor más bajo debido a un proceso de zeolitización incompleto.

Dado que un tiempo de reacción de 6 h se considera adecuado para obtener un producto  
bien cristalizado, se seleccionó para llevar a cabo los siguientes experimentos con el fin de  
estudiar la influencia de otros parámetros experimentales (concentración de álcali,  
20 temperatura y reciclado de aguas madres).

En la Figura 4 se muestran los gráficos de DRX de las muestras preparadas a 120 °C  
durante 6 h con diferentes concentraciones de NaOH (S3, S5, S6 y S7). Cuando la  
concentración de álcali aumenta de 1 a 5 M, tanto la intensidad de los picos como el tamaño  
25 de los cristalitas correspondiente a la fase NaP1 disminuye gradualmente debido a la  
formación de la fase sodalita (SOD) en concentración de álcali mayor a 1 M. Para las  
muestras S5 y S6, cuando la concentración de NaOH aumenta de 3 a 4 M, el porcentaje de  
NaP1 disminuye del 43 al 30 %. La SOD se obtuvo como una única fase cristalina en la  
muestra S7, para la mayor concentración de NaOH (5 M).

30 La cantidad de SOD obtenida por kg de residuo es de 2,2 kg.

La Figura 5 recoge los diagramas DRX de las muestras obtenidas durante 6 h, empleando  
NaOH 1 M, y temperaturas comprendidas entre 80 y 200 °C. Las muestras S9, S10 y S3



obtenidas a 90, 100 y 120 °C, respectivamente, presentan perfiles DRX característicos de NaP1, en los que se observa un aumento de la cristalinidad con la temperatura.

5 La cantidad de zeolita NaP1 por kg de residuo también aumenta con la temperatura, obteniéndose valores superiores a 2,0 kg a temperaturas por encima de 100 °C. Para los ensayos realizados a 160 y 200 °C, los perfiles de los diagramas DRX (muestras S12 y S13) son característicos de muestras muy cristalinas, indicando la formación de ANA como fase zeolítica única.

10 Con el procedimiento de la invención, la zeolita ANA se obtiene directamente de la transformación del residuo de la molienda de escorias de aluminio en una sola etapa, más corta que en los procesos del estado de la técnica.

15 Para la temperatura de 80 °C, (muestra S8), el perfil DRX es característico de materiales amorfos, solo identificándose como fase cristalina cuarzo; y para la temperatura de 140 °C, se obtiene una mezcla de NaP1 y ANA.

El rendimiento obtenido para la ANA es de 2,4 kg por kg de residuo. Como en el caso de las otras zeolitas, el rendimiento de la reacción es muy alto, y todo el residuo se transforma en material zeolítico.

20 Según los datos bibliográficos, cuando se obtienen estas zeolitas a partir de cenizas volantes, por lo general, se requiere una etapa de activación previa y, normalmente, el rendimiento (85-250 g de zeolita por kg de cenizas volantes) es muy inferior al obtenido utilizando el residuo de aluminio.

25 Se ha realizado una caracterización completa de las zeolitas obtenidas, NaP1, SOD y ANA (muestras S3, S7 y S13).

### ***Imágenes de microscopía electrónica de barrido***

30 La Figura 6 muestra las imágenes MEB de las tres zeolitas obtenidas a diferentes magnificaciones. La zeolita NaP1 (muestra S3) exhibe una morfología homogénea “tipo coliflor” constituida por agregados primarios de 15-45 µm (Figuras 6a y 6b). Estos agregados a su vez están formados por agregados secundarios de menor tamaño con un diámetro

medio de unos 4  $\mu\text{m}$ , formados por cristales cúbicos nanométricos con aristas bien definidas y crecimiento cristalino anisotrópico (Figura 6c), característico de estructuras tipo gismondina como es la NaP1.

5 Las imágenes correspondientes a SOD (muestra S7) presentan una morfología caracterizada por aglomerados pequeños "tipo mora", muy densificados y con un diámetro medio de 1,5  $\mu\text{m}$  (Figuras 6d y 6e), y en algunas de las cuales se puede ver que se trata de bolas huecas. A mayor magnificación (Figura 6f), se observa un intercrecimiento de cristales tabulares hexagonales distorsionados con aristas que oscilan en el rango de 40-350 nm.

10 La morfología de ANA (muestra S13) (Figuras 6g y 6h) consiste en aglomerados de partículas esféricas con tamaño entre 4 and 8  $\mu\text{m}$ . A mayor magnificación (Figura 6i), se observan cristales euédricos que forman trapezoedros con caras muy facetadas y aristas bien definidas, la mayoría de los cristales exhiben intercrecimiento.

15 ***Datos de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier***

En la Figura 7 se representan los espectros FTIR de 400 a 1200  $\text{cm}^{-1}$  de las zeolitas NaP1, ANA y SOD. Todos los espectros muestran las bandas correspondientes a aluminosilicatos, observándose una banda ancha y muy fuerte alrededor de 1000  $\text{cm}^{-1}$  que se asigna a las tensiones asimétricas del tetraedro interno de Si-O o Al-O. Para la muestra S3, el espectro FTIR obtenido es característico de la NaP1: las tres bandas centradas a 743, 679 y 604  $\text{cm}^{-1}$  se atribuyen a la vibración de la tensión simétrica del tetraedro interno, y la banda a 433  $\text{cm}^{-1}$  se asigna a la vibración de flexión del tetraedro y son similares a los espectros encontrados en la bibliografía para la zeolita NaP1 obtenida a partir de reactivos químicos puros. Esto indica la alta pureza de la zeolita sintetizada a partir del residuo de aluminio.

En el caso de la muestra S7, destaca el triplete característico de la zeolita SOD en la región de la "huella dactilar" (tensión simétrica) a 732, 704 y 669  $\text{cm}^{-1}$  y las dos bandas correspondientes a la flexión del octaedro a 461 y 433  $\text{cm}^{-1}$ . El espectro de la muestra S13, se ajusta bien con los resultados publicados previamente en la literatura para la zeolita ANA, en el que la banda correspondiente a la tensión asimétrica del tetraedro aparece a 1014  $\text{cm}^{-1}$ , las bandas correspondientes a las vibraciones simétricas a 872, 700 y 591  $\text{cm}^{-1}$ , y, finalmente, la banda de flexión a 448  $\text{cm}^{-1}$ .

**Datos de termogravimetría y análisis térmico diferencial**

La Figura 8 muestra el análisis TG-ATD de las tres zeolitas. La pérdida total de masa para NaP1 es del 13,9 %, valor prácticamente similar al obtenido en la LOI (13,3 %), el cual corresponde a la liberación de 10 moléculas de agua, que tiene lugar en diferentes etapas, observándose el mayor porcentaje de pérdida de agua a 115 °C. Para la SOD, la pérdida total de masa es del 10,9 %, valor muy parecido al obtenido en la LOI (10,2 %) y que corresponde a 5 moléculas de agua. La menor pérdida total de masa (7,9 %) se obtiene para la ANA, cuyo valor también es muy similar al determinado en la LOI (8,2 %) y corresponde a una molécula de agua.

**Otras características: texturales, distribución de tamaño de partículas, índice de polidispersidad, potencial zeta.**

La Tabla 3 recoge las características texturales de las tres zeolitas obtenidas a partir del residuo de aluminio junto con otras propiedades físico-químicas como la distribución del tamaño de partícula, el índice de polidispersidad (IP) y el potencial zeta (PZ).

**Tabla 3**

Superficie específica BET ( $S_{\text{BET}}$ ), distribución de tamaño de partícula, índice de polidispersidad (IP), y potencial zeta (PZ) de las zeolitas sintetizadas a partir del residuo.

Muestra	Fase	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Diámetro de partícula ( $\mu\text{m}$ )			IP	PZ (mV)
			$d_{10}$	$d_{50}$	$d_{90}$		
S3	NaP1	14,2	1,5	10,6	22,6	1,99	-55,9
S7	SOD	15,5	2,0	15,8	38,2	2,29	-65,9
S13	ANA	4,6	0,4	9,0	18,1	1,97	-29,5

Las zeolitas NaP1 y SOD de tamaño de cristalito mucho más pequeño que la zeolita ANA, presentan áreas superficiales superiores. Las curvas de distribución del tamaño de partícula (Figura 9), muestran que en el caso de ANA (S13) la distribución es bimodal con dos máximos centrados a 0,3 and 12  $\mu\text{m}$ , mientras que para NaP1 (S3) y SOD (S7), la

distribución es quasi-monomodal con máximos 17 y 40  $\mu\text{m}$ , respectivamente. SOD presenta una curva de distribución más estrecha que las otras dos zeolitas debido a que el aumento de alcalinidad en la síntesis favorece la velocidad de nucleación y polimerización entre los iones silicato y aluminato, y como consecuencia una distribución de tamaño de partículas más homogénea. Todas las zeolitas presentan valores de PZ negativos, característicos de estos materiales, basados en una estructura tridimensional de tetraedros de  $\text{AlO}_4$  y  $\text{SiO}_4$  con carga superficial negativa. Estos resultados indican que las tres zeolitas pueden ser utilizadas en procesos de adsorción de metales, siendo la atracción electrostática entre cargas positivas y los sitios activos superior para NaP1 y SOD.

### **Capacidad de intercambio catiónico**

En relación con la CIC, la zeolita NaP1 presenta el valor más alto (2,73 meq  $\text{NH}_4^+$ /g) como corresponde a zeolitas de alta CIC obtenidas a baja temperatura y baja concentración alcalina, mientras que SOD y ANA con valores de CIC de 0,71 y 0,57 meq  $\text{NH}_4^+$ /g pueden ser consideradas como zeolitas de baja CIC.

### **Efecto del reciclado del efluente alcalino sobre las zeolitas**

La Figura 10 muestra los diagramas DRX de las muestras obtenidas (S14 y S15) en dos ensayos sucesivos de recirculación de las aguas madres sin adición de NaOH. En ambos casos se obtiene NaP1 como única fase cristalina, con perfiles de difracción similares a los obtenidos en el ensayo inicial sin recirculación (muestra S3). En el perfil de la muestra S15 correspondiente al segundo reciclado se aprecia un ensanchamiento del pico a  $33,3^\circ$  ( $2\theta$ ), que podría atribuirse a la presencia de otros cationes estabilizadores de la red como  $\text{K}^+$ . En un tercer ensayo de reciclado de aguas madres se observó la reacción incompleta del residuo de aluminio, debida a un déficit de cationes  $\text{Na}^+$ , o lo que es lo mismo debido a una alcalinidad insuficiente que no permite completar la transformación del residuo. La cantidad de zeolita obtenida por kg de residuo, en la primera recirculación fue similar a la obtenida en el ensayo realizado sin recirculación, mientras que en la segunda fue ligeramente inferior.

La Figura 11 recoge los diagramas DRX de las muestras obtenidas en tres ensayos sucesivos de recirculación de las aguas madres con adición de un 5% de disolución fresca de NaOH. Se comprueba que en los tres ensayos (muestras S16, S17 y S18) los perfiles de

difracción obtenidos se corresponden con la zeolita NaP1, comprobándose que incluso en el tercer reciclado, tanto las propiedades cristalinas, morfológicas y texturales de las zeolitas obtenidas, como el rendimiento de reacción, no presentan variaciones en relación con el ensayo de síntesis inicial (muestra S3).

5

La Tabla 4 muestra los contenidos en Na, Si y Al, el pH y la conductividad iónica (CI) de las aguas madres obtenidas en los ensayos de reciclado sin adición de disolución de NaOH (muestras AMS14 y AMS15) y con adición de disolución de NaOH (muestras AMS16, AMS17 y AMS18).

10

**Tabla 4**

Composición química, pH y conductividad iónica (CI) de las aguas madres obtenidas en la síntesis de NaP1 en dos reciclados sin adición de NaOH (muestras AMS14 y AMS15) y en tres reciclados sucesivos con adición de NaOH para ajustar la alcalinidad del medio de reacción (muestras AMS16, AMS17 y AMS18).

15

Muestra	Composición química (µg/ml)			pH	CI (mS/cm)
	Na	Si	Al		
Reciclado de aguas madres sin ajuste de alcalinidad					
AMS14	17000	1048	65	13,0	136
AMS15	13700	326	145	13,6	106
Reciclado de aguas madres con ajuste de alcalinidad					
AMS16	24327	886	20	13,7	126
AMS17	24787	636	25	13,7	127
AMS18	29166	403	41	13,6	132

Con el procedimiento de invención de reciclado de aguas madres con adición sucesiva de un 5 % de disolución de NaOH se consigue reducir los consumos de agua y de agente alcalinizante, y por consiguiente disminuir los costes económicos y medio ambientales del proceso de obtención de zeolitas a partir del residuo de aluminio.

20

**REIVINDICACIONES**

- 1.- Procedimiento de revalorización de un residuo procedente de la molienda de escorias de aluminio mediante su transformación en zeolitas por un proceso de síntesis hidrotermal que comprende las siguientes etapas:
- 5
- adición al reactor del residuo procedente de la molienda de escorias de aluminio, una disolución de NaOH con concentración comprendida entre 1 M y 5 M y una disolución de silicato de sodio 11 M, de tal manera que la relación líquido/sólido en la carga del reactor esté comprendida entre 7 y 30 l/kg y una relación molar inicial Si/Al de 2,0
- 10
- reacción de la mezcla formada en la etapa anterior mediante calentamiento a una temperatura comprendida entre 90 °C y 200 °C, durante un periodo de tiempo comprendido entre 3 y 24 h y bajo condiciones de agitación a velocidades comprendidas entre 600 y 1200 rpm
  - separación de las zeolitas obtenidas de sus aguas madres mediante filtración a vacío o presión y secado posterior a una temperatura inferior a 100 °C, caracterizado porque el proceso incluye adicionalmente:
- 15
- una etapa previa a la adición de la carga al reactor, en la cual el residuo procedente de la molienda de escorias de aluminio se lava con agua, separándose las aguas de lavado mediante decantación o filtración antes de la carga al reactor
- 20
- la recuperación de las sales contenidas en las aguas de lavado mediante concentración y evaporación
  - el reciclado de las aguas de lavado resultantes de la recuperación de sales
  - la recuperación de los gases generados en la síntesis hidrotermal mediante arrastre con un gas inerte una vez finalizada la etapa de calentamiento
- 25
- el reciclado de las aguas madres resultantes, tras la separación de las zeolitas, para su empleo en la etapa de adición al reactor, ajustándose la alcalinidad de las aguas madres con disolución fresca de NaOH para que la concentración quede comprendida entre 1 M y 5 M.
- 30
- 2.- Procedimiento de revalorización de un residuo procedente de la molienda de escorias de aluminio según la reivindicación 1, caracterizado porque se utilizan como materia prima los finos de granulometría inferior a 200 µm obtenidos en el proceso de molienda de escorias de aluminio.

**3.-** Procedimiento de revalorización de un residuo procedente de la molienda de escorias de aluminio según las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque la relación sólido/líquido en la etapa de lavado, previa a la adición de la carga al reactor, es 1:10 y la relación líquido/sólido en la carga del reactor es 15 l/kg

5

**4.-** Procedimiento de revalorización de un residuo procedente de la molienda de escorias de aluminio según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque las aguas de lavado son concentradas por evaporación a sequedad recuperándose 0,08 kg de sales por kg de residuo con una composición de 95% de NaCl y 5% de KCl y obteniéndose unas aguas que son recirculadas en lavados posteriores.

10

**5.-** Procedimiento de revalorización de un residuo procedente de la molienda de escorias de aluminio según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la etapa de reacción tiene una duración de 6 h.

15

**6.-** Procedimiento de revalorización de un residuo procedente de la molienda de escorias de aluminio según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la etapa de reacción se lleva a cabo a la presión autógena del sistema comprendida entre 100 y 1000 kPa.

20

**7.-** Procedimiento de revalorización de un residuo procedente de la molienda de escorias de aluminio según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la etapa de reacción se lleva a cabo bajo atmósfera inerte de nitrógeno.

25

**8.-** Procedimiento de revalorización de un residuo procedente de la molienda de escorias de aluminio según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque los gases generados en la síntesis hidrotermal son  $\text{NH}_3$  y  $\text{H}_2$ , los cuales se arrastran con un gas inerte una vez finalizada la etapa de reacción.

30

**9.-** Procedimiento de revalorización de un residuo procedente de la molienda de escorias de aluminio según la reivindicación 8, caracterizado porque el gas inerte es  $\text{N}_2$ .

**10.-** Procedimiento de revalorización de un residuo procedente de la molienda de escorias de aluminio según las reivindicaciones 8 o 9, caracterizado porque la separación del  $\text{NH}_3$  de

la corriente de arrastre se realiza mediante su captura en una disolución de ácido tartárico al 50 % en peso y posterior recuperación por calentamiento en fase gaseosa, alcanzándose hasta el 75 % del contenido, determinado a partir del contenido de AIN del residuo.

5 **11.-** Procedimiento de revalorización de un residuo procedente de la molienda de escorias aluminio según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque en el reciclado de las aguas madres resultantes tras la separación de las zeolitas para su empleo en la etapa de adición al reactor, el volumen de disolución fresca de NaOH que se añade para ajustar la alcalinidad se incrementa en un 5 % en los sucesivos ciclos de recirculación.

10

**12.-** Procedimiento de revalorización de un residuo procedente de la molienda de escorias aluminio según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque para obtener zeolitas NaP1:

- la concentración de la disolución de NaOH que se adiciona al reactor es 1M

15 - la temperatura en la etapa de reacción está comprendida entre 90 °C y 120 °C

- la concentración de NaOH en la corriente de recirculación de aguas madres se ajusta a 1 M.

20 **13.-** Procedimiento de revalorización de un residuo procedente de la molienda de escorias aluminio según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque para obtener zeolitas ANA:

- la concentración de la disolución de NaOH que se adiciona al reactor es 1M

- la temperatura en la etapa de reacción está comprendida entre 160 °C y 200 °C.

25 - la concentración de NaOH en la corriente de recirculación de aguas madres se ajusta a 1 M.

**14.-** Procedimiento de revalorización de un residuo procedente de la molienda de escorias aluminio según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque para obtener zeolitas SOD:

30 - la concentración de la disolución de NaOH que se adiciona al reactor es 5M

- la temperatura en la etapa de reacción es 120 °C y

- la concentración de NaOH en la corriente de recirculación de aguas madres se ajusta a 5 M.



**15.-** Zeolita NaP1 obtenida mediante un procedimiento según se define en la reivindicación 12 que presenta una eficiencia de adsorción de Hg en agua del 60 % en 2 h trabajando con una relación de 0,01 g de zeolita por ml de disolución de Hg de concentración 0,2 mg/l y una eficiencia de adsorción de Cd en agua del 99 % en 10 min trabajando con 0,005 g de zeolita por ml de disolución de Cd de concentración 20 mg/l.

5

**16.-** Zeolita ANA obtenida mediante un procedimiento según se define en la reivindicación 13 que presenta una eficiencia de adsorción de Cd en agua del 94 % en 10 min trabajando con 0,005 g de zeolita por ml de disolución de Cd de concentración 20 mg/l.

10

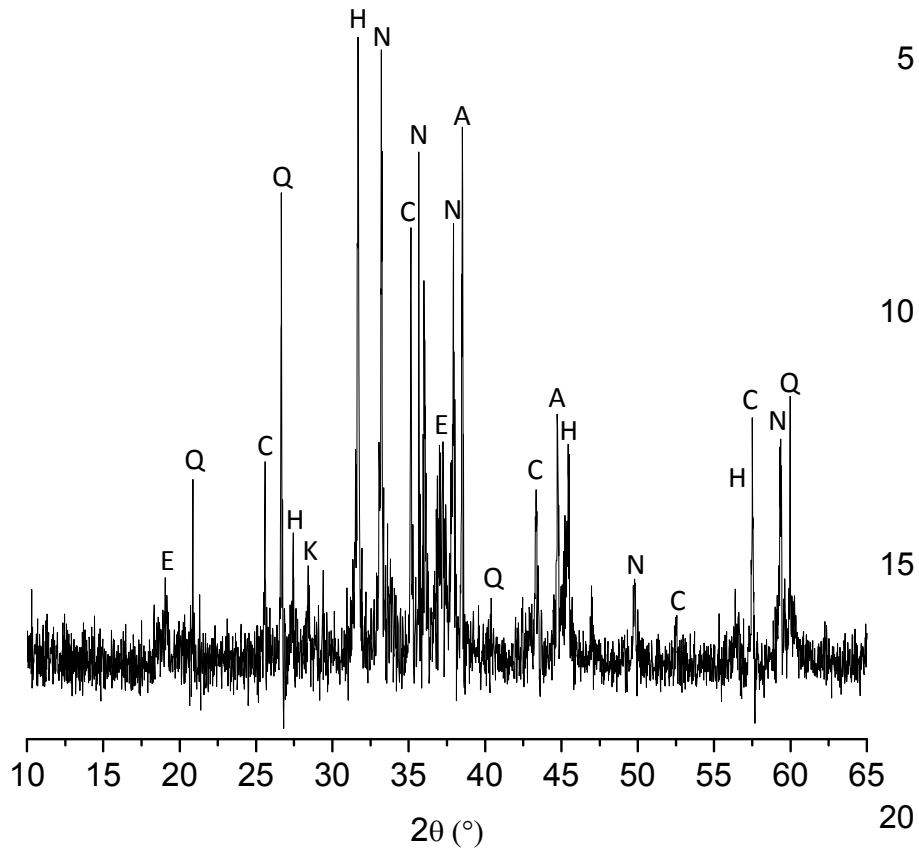


Figura 1

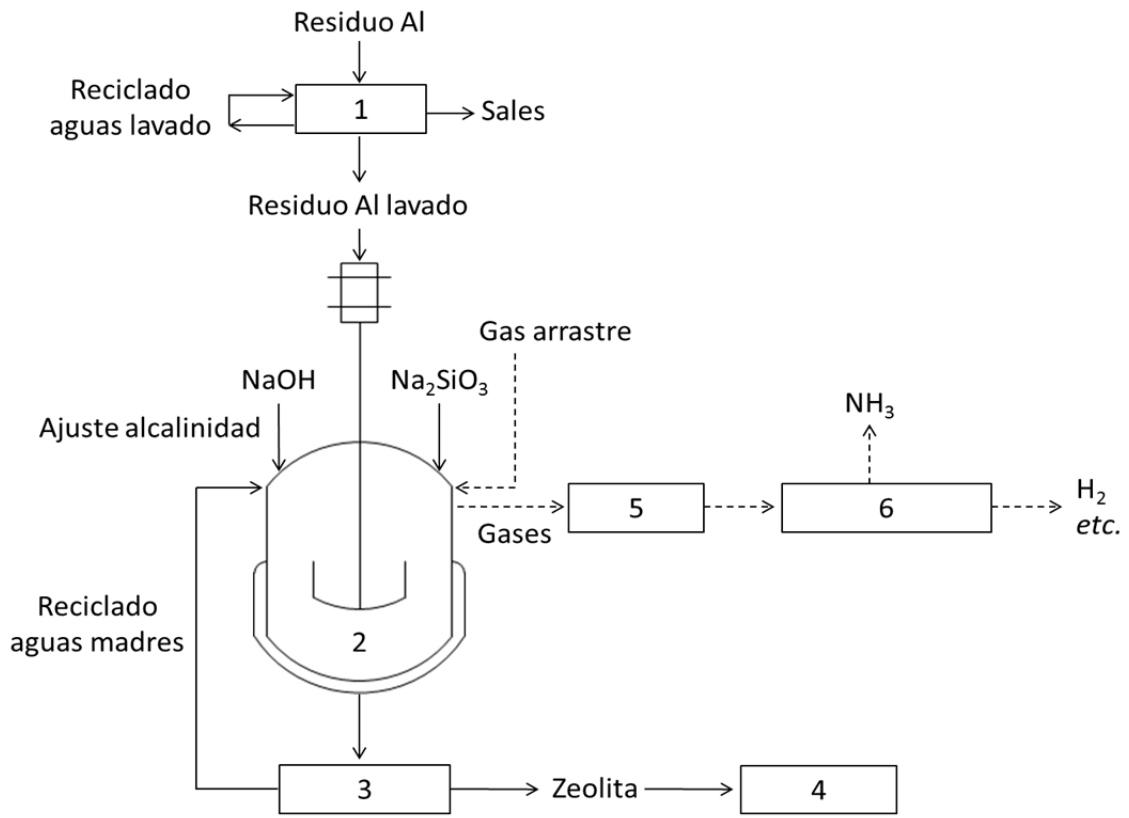


Figura 2

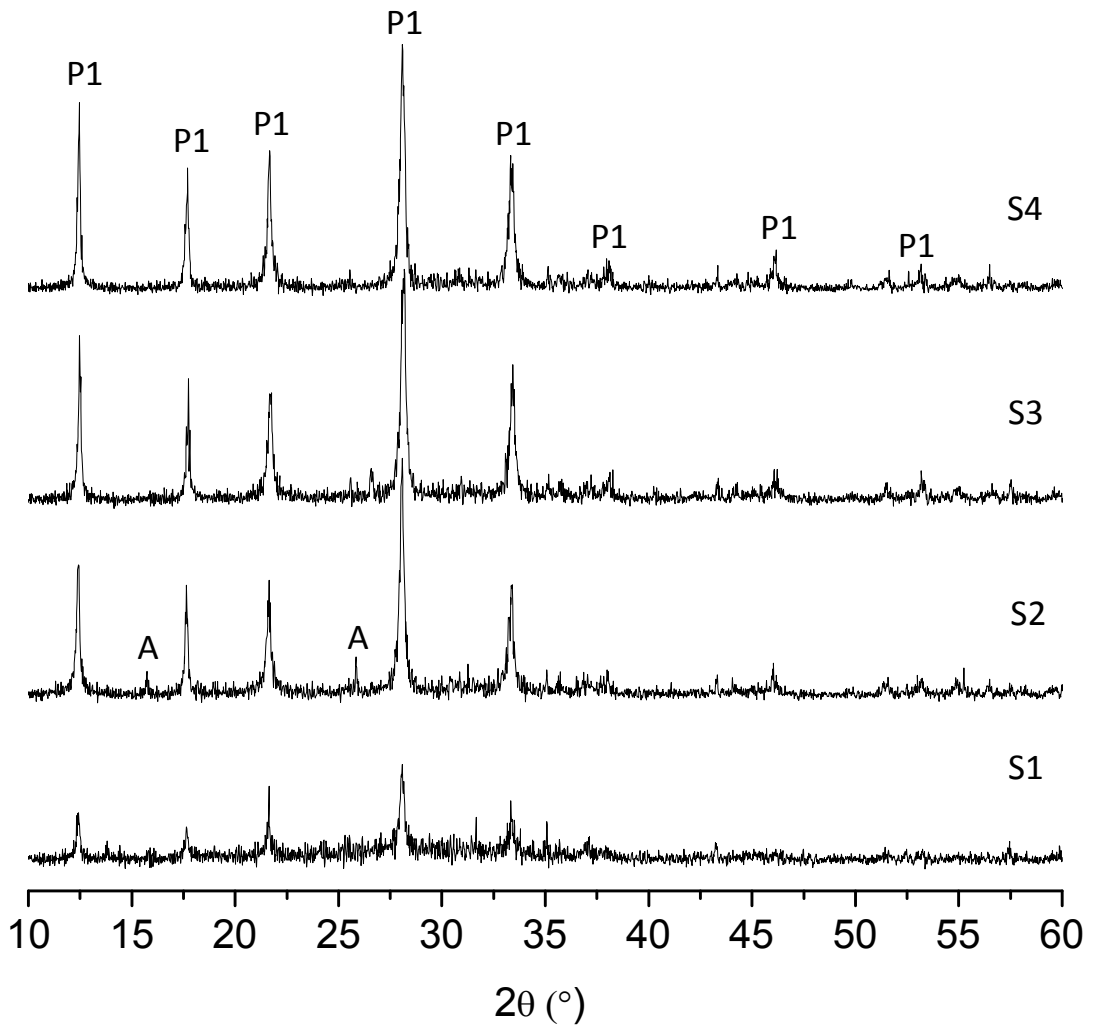


Figura 3

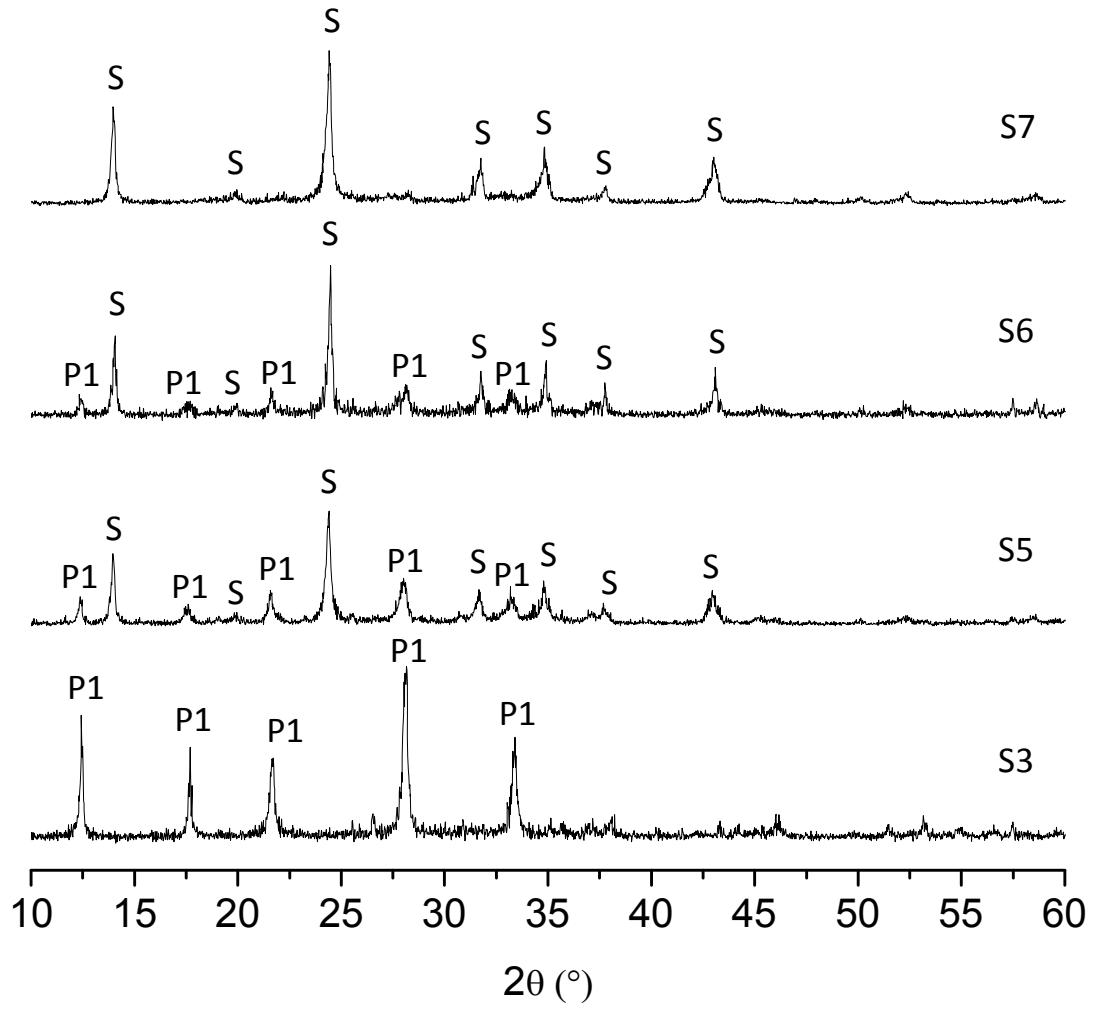


Figura 4

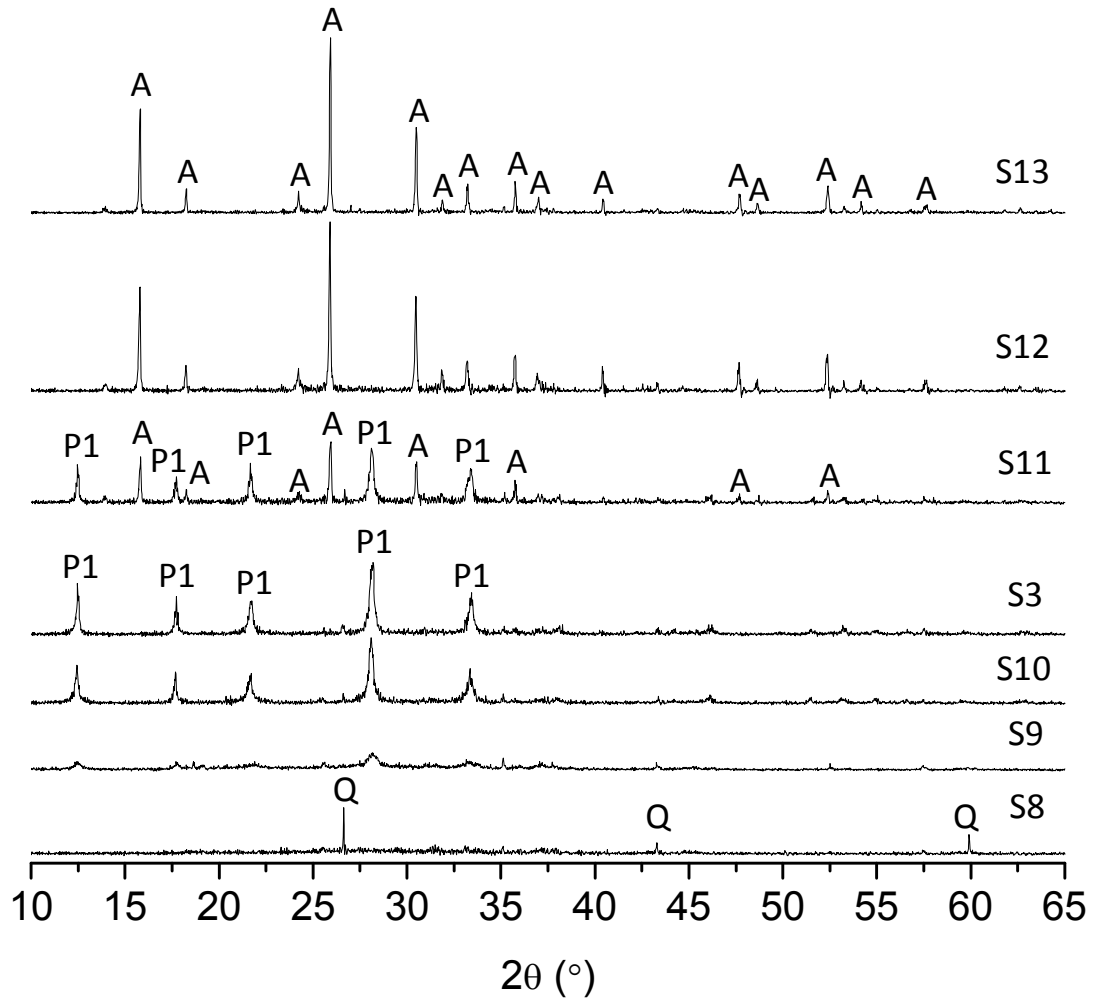


Figura 5

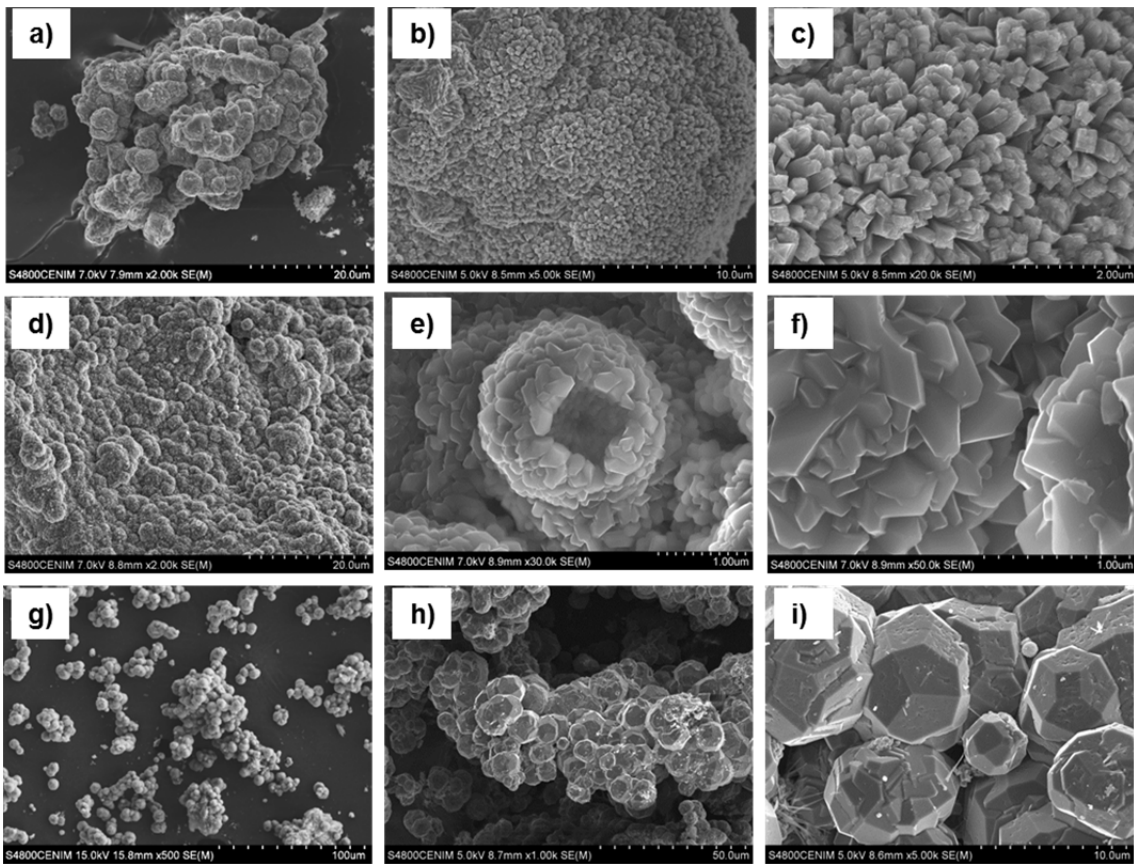


Figura 6

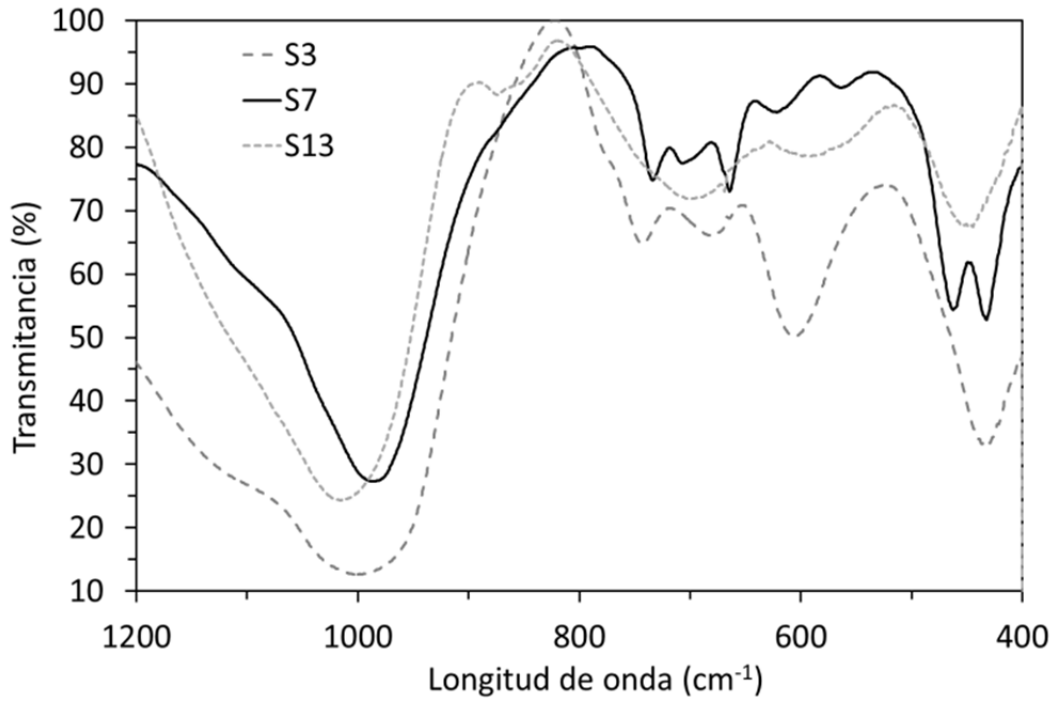


Figura 7



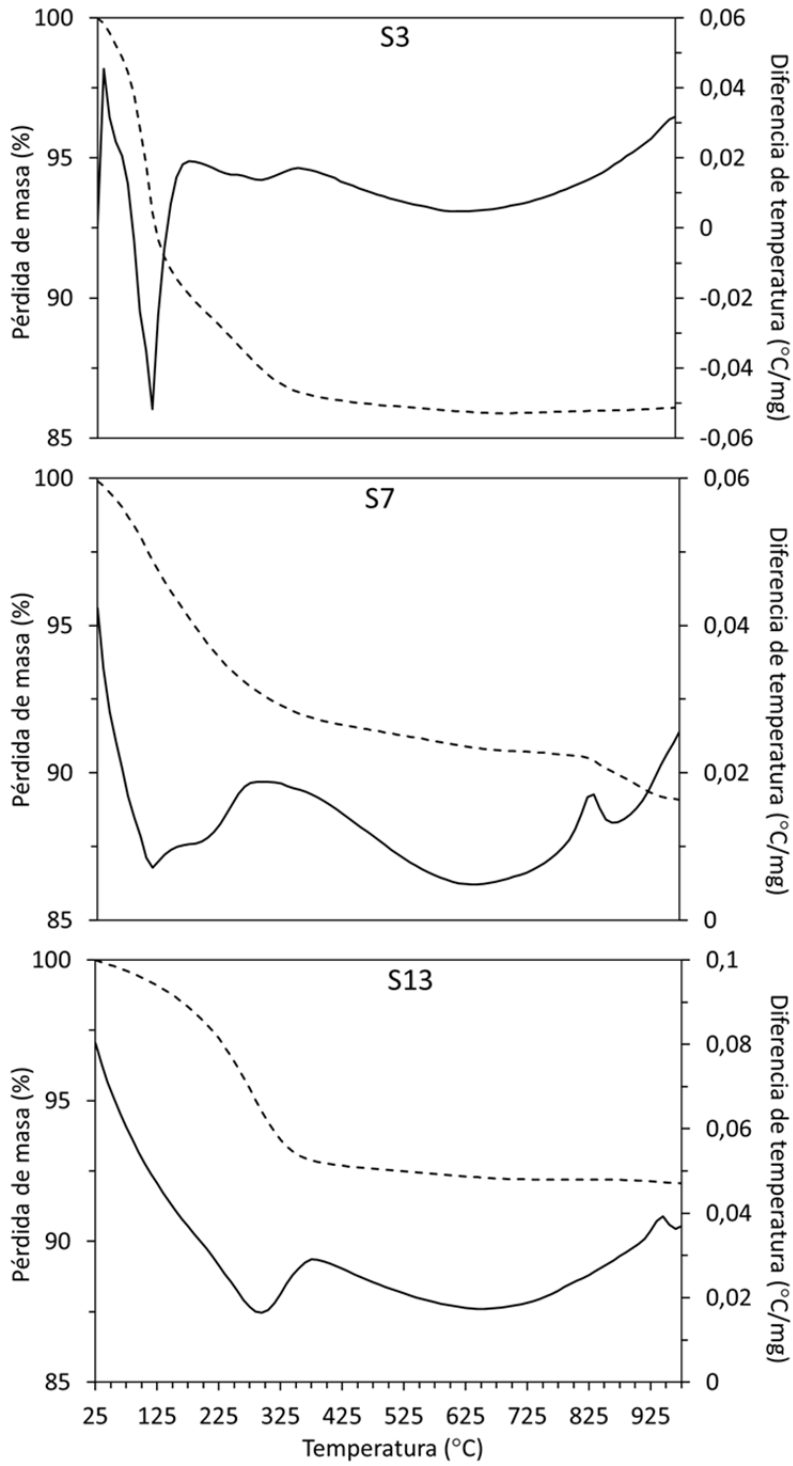


Figura 8

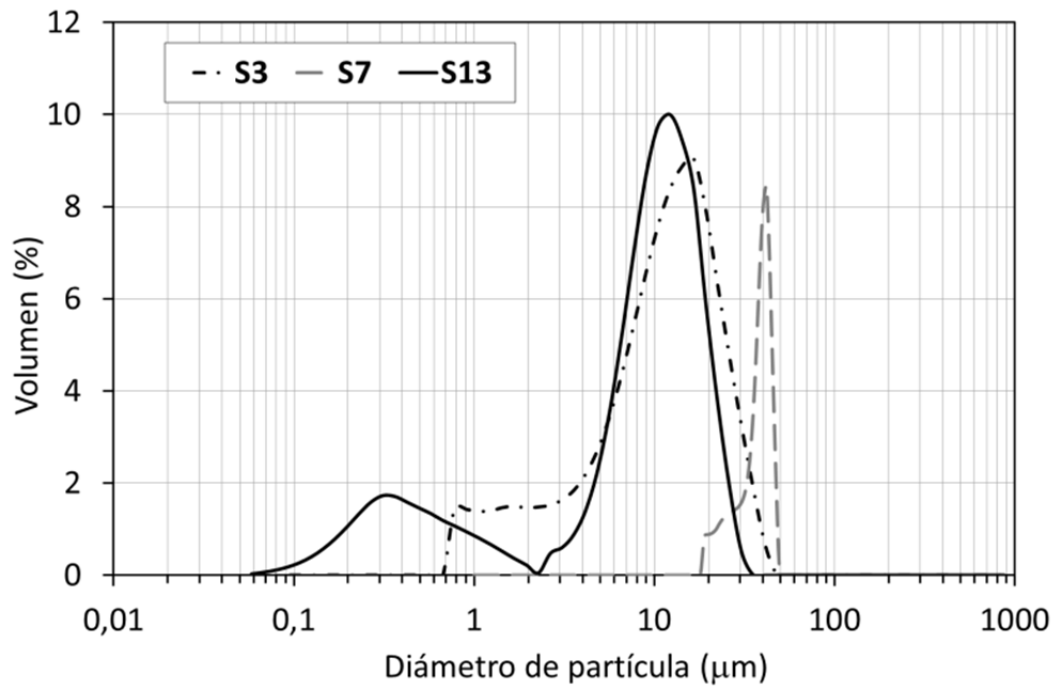


Figura 9

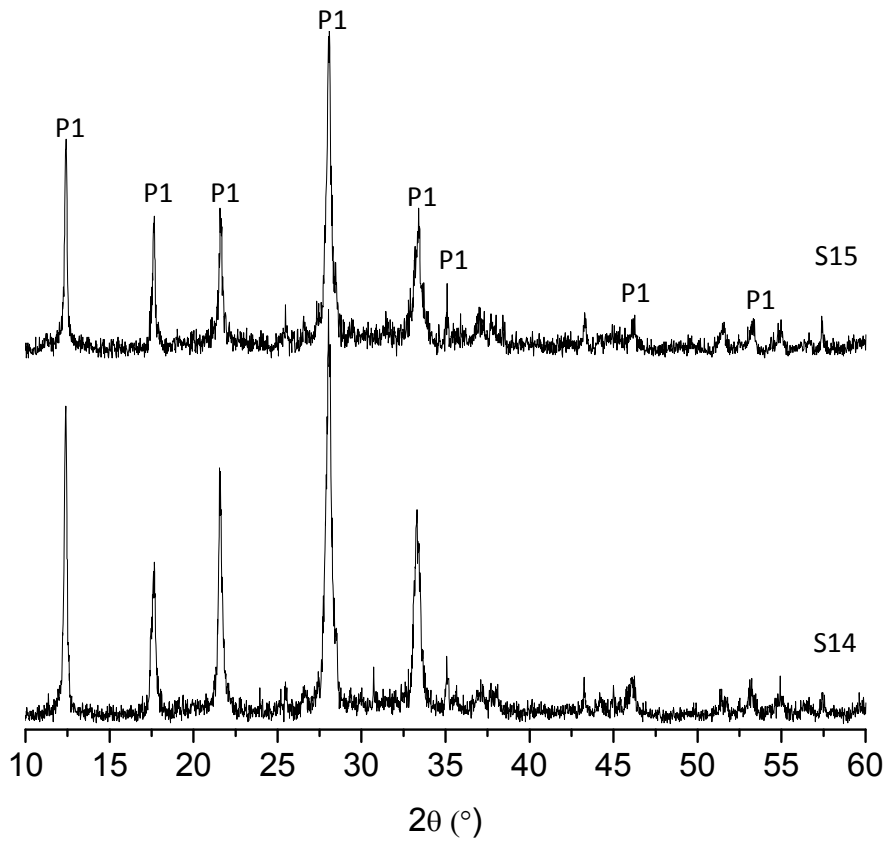


Figura 10

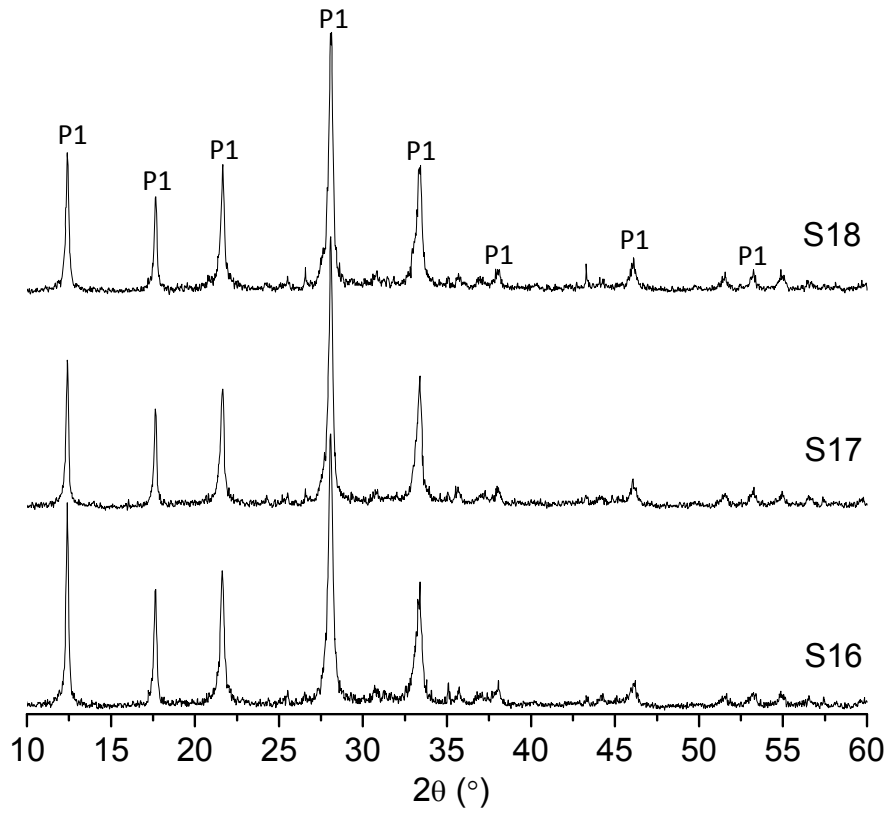


Figura 11



- ②① N.º solicitud: 201531811  
②② Fecha de presentación de la solicitud: 15.12.2015  
③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: **C01B39/02** (2006.01)  
**B01J29/06** (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	LÓPEZ_DELGADO et al. Industrial Aluminum Hazardous Waste As A New Raw Material For Zeolite Synthesis. WIT Transactions on Ecology and the Environment, 2014, Vol.180, páginas 273 a 282, conclusiones	15,16
A	HIRAKI et al. Synthesis of Zeolite -X from Waste Metals. ISIJ International, 2009, Vol.49, No. 10, páginas 1644 a 1648	1-16
A	JP 2002179423 A (SAKAGAMI ETSURO) 26.06.2002, (resumen) [en línea] Resumen de la base de datos WPI. Recuperado de EPOQUE, ejemplo	1-16
A	JP 2002193613 A (SAKAGAMI ETSURO) 10.07.2002, (resumen) [en línea] Resumen de la base de datos WPI. Recuperado de EPOQUE, figura 1	1-16
A	CN 101428816 A (CHINA RES INST DAILY CHEMIC) 13.05.2009, (resumen) [en línea] Resumen de la base de datos WPI. Recuperado de EPOQUE	1-16

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:

Fecha de realización del informe  
02.03.2017

Examinador  
A. Rua Aguete

Página  
1/4

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

C01B, B01J, Y02P

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, TXTE, XPESP, CAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 02.03.2017

**Declaración**

<b>Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)</b>	Reivindicaciones 1-14	<b>SI</b>
	Reivindicaciones 15-16	<b>NO</b>
<b>Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)</b>	Reivindicaciones 1-14	<b>SI</b>
	Reivindicaciones 15-16	<b>NO</b>

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	LÓPEZ_DELGADO et al. Industrial Aluminum Hazardous Waste As A New Raw Material For Zeolite Synthesis. WIT Transactions on Ecology and the Environment, 2014, Vol.180, páginas 273 a 282, conclusiones	
D02	HIRAKI et al. Synthesis of Zeolite -X from Waste Metals. ISIJ International, 2009, Vol.49, No. 10, páginas 1644 a 1648	
D03	JP 2002179423 A (SAKAGAMI ETSURO)	26.06.2002

**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 de obtención de zeolitas ANA y NaP1 a partir de un residuo procedente de la molienda de escorias de aluminio por un proceso de síntesis hidrotermal.

El documento D1 divulga dos tipos de zeolitas, ANA y NaP1, obtenidas a partir de residuos procedentes de la molienda de escorias de aluminio por un proceso de síntesis hidrotermal (ver conclusiones). Las reivindicaciones 15 y 16 de la solicitud se refieren a un producto definido por su procedimiento de obtención, cuyas propiedades no se ven afectadas de manera sustancial por dicho procedimiento.

Por lo tanto, se considera que las reivindicaciones 15 y 16 de la solicitud carecen de novedad. (Art. 6 LP).

El documento D2 divulga un procedimiento de revalorización de un residuo de escorias de aluminio mediante su transformación en zeolitas por un proceso de síntesis hidrotermal, que tiene lugar en un reactor en el que se introduce una disolución de aluminato sódico y silicato sódico, en el que se lleva a cabo el calentamiento de la mezcla necesario para la síntesis hidrotérmica y a la salida del mismo se separan las zeolitas obtenidas de sus aguas madres, que son recicladas para ser adicionadas al reactor (Ver fig.1). Se diferencia del procedimiento objeto de la invención el modo de introducción de los reactivos al reactor de síntesis que no es en una etapa, sino que en este caso, tienen lugar unas etapas previas de acondicionamiento de reactivos, partiendo de residuos de aluminio y fangos de silicio. Tampoco tiene las etapas de lavado previo de la escoria de aluminio y el arrastre de los gases de síntesis para su posterior aprovechamiento.

El documento D3 divulga un procedimiento de revalorización de un residuo de escorias de aluminio mediante su transformación en zeolitas por un proceso de síntesis hidrotermal que comprende las etapas de adición al reactor de dichas escorias de aluminio, una disolución de NaOH y una disolución de silicato sódico. Se produce el arrastre del gas generado en la síntesis (ver resumen WPI/EPODOC, ejemplo). A diferencia del procedimiento objeto de la invención no tiene lugar las etapas previas de lavado del residuo y reciclado de las aguas madres.

Ninguno de los documentos D1 a D3 citados divulga un procedimiento de revalorización de los residuos de escorias de aluminio por un proceso de síntesis hidrotermal en el que tenga lugar por una lado la mejora de la eficacia de la reacción de síntesis, al favorecer el lavado previo del residuo el crecimiento y desarrollo de las zeolitas y por otro lado, el aprovechamiento integral de los residuos mediante las etapas de recuperación y reciclado de dichas aguas de lavado.

Por lo tanto, la invención tal y como se recoge en las reivindicaciones 1 a 14 de la solicitud es nueva y tiene actividad inventiva. (Art. 6 y 8 LP).