

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la  
Propiedad Intelectual  
Oficina internacional



(43) Fecha de publicación internacional  
28 de junio de 2018 (28.06.2018)

WIPO | PCT

(10) Número de publicación internacional  
WO 2018/115560 A1

(51) Clasificación internacional de patentes:

C01F 7/16 (2006.01) B01J 21/06 (2006.01)  
C01F 7/18 (2006.01) B01J 20/08 (2006.01)  
C01F 7/20 (2006.01) B01J 37/03 (2006.01)  
B01J 21/04 (2006.01)

(21) Número de la solicitud internacional:

PCT/ES2017/070835

(22) Fecha de presentación internacional:

20 de diciembre de 2017 (20.12.2017)

(25) Idioma de presentación:

español

(26) Idioma de publicación:

español

(30) Datos relativos a la prioridad:

P 201631655 22 de diciembre de 2016 (22.12.2016) ES

(71) Solicitante: UNIVERSIDAD PÚBLICA DE NAVARRA [ES/ES]; Campus de Arrosadía s/n (OTRI), Edificio del Rectorado, 31006 Pamplona (ES).

(72) Inventores: GIL BRAVO, Antonio; Universidad Pública de Navarra, Departamento de Química Aplicada, Edificio de los Acebos, Campus de Arrosadía, 31006 Pamplona (ES). KORILL, Sophia A.; Universidad Pública de Navarra, Departamento de Química Aplicada, Edificio de los Acebos, Campus de Arrosadía, 31006 Pamplona (ES). ARRIETA CHANGO, Ekhine; Universidad Pública de Navarra, Departamento de Química Aplicada, Edificio de los Acebos, Campus de Arrosadía, 31006 Pamplona (ES).

(74) Mandatario: ELZABURU MARQUEZ, Alberto de et al.; C/ Miguel Angel, 21, 2ª, 28010 Madrid (ES).

(81) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,

BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección regional admisible): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europea (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publicada:

- con informe de búsqueda internacional (Art. 21(3))
- antes de la expiración del plazo para modificar las reivindicaciones y para ser republicada si se reciben modificaciones (Regla 48.2(h))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING ANIONIC CLAYS OF ALUMINIUM AND DERIVATIVES THEREOF FROM SALINE SLAGS FROM ALUMINIUM RECYCLING PROCESSES

(54) Título: PROCEDIMIENTO DE FABRICACIÓN DE ARCILLAS ANIÓNICAS DE ALUMINIO Y SUS DERIVADOS A PARTIR DE ESCORIAS SALINAS PROCEDENTES DE LOS PROCESOS DE RECICLAJE DEL ALUMINIO

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing anionic clays of aluminium and derivatives thereof from saline slags from aluminium recycling processes, which allows aluminium extracted from saline slags from aluminium recycling processes, using acid or base solutions, to be used directly in the synthesis of anionic clays with a reduced number of stages, since the solution in which the aluminium is extracted is added warm, drop by drop, onto a solution containing a divalent metal cation, an interlaminar anion and a precipitating agent, the anionic clays being formed therefrom. Inter alia, the method allows anionic clays of aluminium and of Co<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> or Zn<sup>2+</sup> to be obtained, with carbonate as an interlaminar anion. The materials obtained have a specific area of up to 290 m<sup>2</sup>/g and a pore volume of up to 0.700 cm<sup>3</sup>/g.

(57) Resumen: El procedimiento de esta invención permite utilizar directamente el aluminio extraído con disoluciones ácidas o básicas de escorias salinas procedentes de procesos de reciclaje del aluminio en la síntesis de arcillas aniónicas con un número reducido de etapas, gracias a que la disolución en la que se ha extraído el aluminio se añade gota a gota y en caliente sobre una disolución que contiene el catión metálico divalente, el anión interlaminar y un agente precipitante, formándose las arcillas aniónicas a partir de ellas. Entre otros, el procedimiento permite obtener arcillas aniónicas de aluminio y de Co<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> o Zn<sup>2+</sup>, con carbonato como anión interlaminar. Los materiales obtenidos presentaron una superficie específica de hasta 290 m<sup>2</sup>/g y un volumen de poros de hasta 0,700 cm<sup>3</sup>/g.



WO 2018/115560 A1

**Procedimiento de fabricación de arcillas aniónicas de aluminio y sus derivados a partir de escorias salinas procedentes de los procesos de reciclaje del aluminio**

**DESCRIPCIÓN**

**Objeto de la invención**

5 El objeto de la invención se refiere a la fabricación de arcillas aniónicas de aluminio y sus derivados a partir de escorias salinas procedentes de los procesos de reciclaje del aluminio. El proceso de síntesis se llevará a cabo, empleando directamente y en caliente la disolución que contiene  $\text{Al}^{3+}$ , sin ningún paso de acondicionamiento y aplicando un nuevo método modificado de coprecipitación en el que no es necesario el control del pH.

10 **Campo técnico de la invención**

La presente invención se relaciona con la obtención de arcillas aniónicas de aluminio y sus derivados, a partir de residuos de aluminio, por ejemplo escorias salinas procedentes de los procesos de segunda fusión del aluminio. Mediante ataque químico de estos residuos, es posible extraer parte del aluminio que es utilizado directamente en caliente y  
15 sin más etapas de tratamiento para la síntesis de arcillas aniónicas y productos derivados de  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ , entre otros.

**Antecedentes de la invención**

Reciclaje de aluminio y generación de escorias salinas:

En los últimos años, la conveniencia o no de tratar los residuos que se generan en el  
20 reciclado de aluminio y de cómo se lleva a cabo, ha generado un amplio debate en la comunidad científica e industrial. Durante el proceso de reciclaje se generan varios tipos de residuos [1], destacando de entre ellos las escorias salinas. Las escorias salinas se producen cuando se emplean sales para cubrir el material fundido procedente principalmente de las chatarras de aluminio de baja calidad y de las escorias ricas en  
25 aluminio. La sal fundida reduce la temperatura de fusión, previene la oxidación del aluminio y permite separar fácilmente los óxidos metálicos del aluminio metal [2]. La composición promedio de las escorias salinas puede resumirse como: aluminio metal 3-9%; óxidos diversos 20-50%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{SiO}_2$  y  $\text{MgO}$ , fracción denominada como productos no metálicos; fundentes 50-75%, normalmente  $\text{NaCl}$  y  $\text{KCl}$ ; y otros compuestos  
30 en menor proporción; entre ellos  $\text{NaI}$ ,  $\text{Al}_4\text{C}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Si}_3\text{P}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$  y criolita [3]. Algunos de estos componentes resultan de la reacción con el aire y la humedad, por lo que podría minimizarse su formación mediante un buen control del proceso. La cantidad

de escorias salinas generadas en estas operaciones puede ser entre el 30 y el 60% del metal producido. Tanto la cantidad generada, como la composición de las escorias pueden variar ampliamente dependiendo del material a fundir, del tipo de horno empleado y del modo de operación del mismo y la composición de los fundentes empleados, entre otros [3-11]. Debido a su composición y posible reacción con el agua, las escorias salinas procedentes de los procesos de reciclaje de aluminio están catalogadas como residuos peligrosos, código LER (Lista Europea de Residuos) 100308 [12], y se deben depositar en vertederos controlados o en depósitos de seguridad.

Cada año se producen varios millones de toneladas de escorias salinas, y esta cantidad tiende a ir incrementándose por la demanda de aluminio reciclado [13]. Alrededor del 95% de este residuo es llevado a vertedero, estimándose su coste en 80 millones de euros, valor que se vería aumentado por la gestión, el transporte y la construcción del propio vertedero en el caso que sea específico para este material. La mejor opción para disminuir este coste sería reducir la producción de escoria salina durante el proceso de reciclaje. Algunas opciones serían, por ejemplo, utilizar arcos eléctricos u hornos de inducción como fuentes de calor para fundir el aluminio [14]. En los dos casos, sería necesario trabajar en atmósferas inertes, requiriéndose también una gran pureza en las materias primas a utilizar. En estos procesos no se emplean sales fundentes y, por lo tanto, tampoco se generan escorias salinas. Las desventajas son, por una parte, el gran consumo de energía eléctrica, si se compara con el consumo de gas natural utilizado para alcanzar la temperatura de fusión, y por otra, que sólo se podrían utilizar como materia prima residuos con un alto contenido en aluminio.

Los procesos hidrometalúrgicos de tratamiento de este residuo son complejos. Una vez que el aluminio metal ha sido separado del material mediante trituración y cribado, el residuo es tratado con agua para separar la fracción soluble de la insoluble. De esta forma se obtendría un nuevo residuo con menor contenido en sal y una disolución salina en donde se debería recuperar la sal. Si bien parece atractiva la idea de reutilizar la sal en un posterior proceso, su recuperación implica un importante gasto en energía para separar el agua, obteniéndose como contrapartida sal de poco valor y de difícil aplicación. Cabe destacar también la emisión de gases ( $H_2$ ,  $NH_3$ ,  $CH_4$ ,  $H_2S$ , entre otros) que se produce en esta etapa húmeda, que debería ser controlada y tratada. La composición del residuo sólido es muy diversa, siendo función de los materiales que se hayan utilizado en el tratamiento de reciclaje. Esta heterogeneidad limita las posibles aplicaciones y que se opte para su gestión en vertedero controlado. Es precisamente el almacenamiento en

vertedero controlado la otra alternativa a la gestión de las escorias salinas una vez que se haya recuperado la fracción de aluminio metal [3].

Cabe citar las acciones que se han ido implantando en diferentes empresas con objeto de reducir la generación de estos residuos: sistemas de pretratamiento para los materiales a fundir como son los sistemas de secado de virutas y los sistemas de deslacado aplicados a los envases de bebidas; optimización de los quemadores de los hornos para controlar la atmósfera, oxidante o reductora, en los mismos; sistemas de calentamiento de los hornos evitando la combustión de compuestos orgánicos: sistema de calentamiento eléctrico, sistemas de calentamiento por plasma, sistemas de calentamiento por arco eléctrico; nuevos hornos de fundición (hornos rotatorios basculantes). A pesar de estas mejoras, no es posible eliminar la formación de estos materiales puesto que los fundentes son necesarios para maximizar la recuperación del aluminio.

Se ha tratado de buscar alternativas al depósito en vertedero que valoricen este tipo de residuos, así como aplicaciones para los nuevos materiales. El uso y las aplicaciones de residuos de aluminio dependen de la composición química de los óxidos y el contenido en cloruro, que puede reducirse en los pasos anteriores a los límites aplicables. La fase principal detectada en este tipo de residuos es la alúmina, con independencia del origen del residuo [15]. Sin ningún tratamiento adicional, se puede utilizar para aplicaciones directas como relleno inerte para la construcción, la pavimentación de carreteras, los componentes de morteros, sales de aluminio, relleno inerte en materiales compuestos poliméricos, adsorbentes, lana mineral, etc. El aluminio también se puede recuperar como un producto de alto valor añadido y utilizarse para sintetizar materiales tales como alúmina pura, sales e hidróxidos [16-18].

Es precisamente la obtención de materiales basados en aluminio a partir de este residuo uno de los objetivos que se plantea en esta invención. Tanto el método de síntesis de estos materiales como las aplicaciones en las que se puedan utilizar, podrá permitir que la valorización de este residuo tenga sentido económico, no ya sólo por la limitada aplicación de la sal, sino también porque los materiales que se puedan obtener tengan su propia importancia.

30 Valorización de las escorias salinas:

El uso potencial de la fracción no metálica de las escorias salinas como un material de sustitución de la arcilla en la obtención de bloques con aplicaciones industriales y de edificación ha sido estudiado por Shinzato e Hypolito [19], Miqueleiz y col. [20], Hsieh y col. [21] y Gómez de Salazar y col. [22]. Shinzato e Hypolito [19] explican que las

empresas de reciclaje de aluminio en el área metropolitana de Sao Paulo (Brasil) operan usando un método simple para el tratamiento de las escorias. La escoria se tritura inicialmente para liberar la parte metálica atrapada en el residuo. El material restante se lixivia con agua y el material recuperado se ordena por tamaño. Las partículas mayores  
5 de 20 mesh (es decir, las partículas que no atraviesan una malla con una apertura nominal de 0,841 mm), principalmente de Al, se envían a las industrias secundarias de fundición. Las partículas menores de 20 mesh (diámetro menor de 0,841 mm) se venden a los fabricantes de acero como un producto refractario. Los residuos líquidos, que son ricos en sales solubles, se transfieren a los tanques de decantación para separar la  
10 fracción sólida. Esta fracción tiene un bajo contenido de Al y finalmente se dispone en vertederos. De manera alternativa este tipo de material también se utiliza para la obtención de bloques añadiendo dos partes del residuo a una parte de cemento y cuatro partes de arena. Los bloques así producidos presentan una baja resistencia a la compresión.

15 López y col. [6] analizan la posibilidad de producir una mezcla de alúmina y espinela por sinterización de los residuos producidos tras la lixiviación de escorias salinas. Aunque el tratamiento parece sencillo, son necesarias varias etapas de separación, por lo que el proceso global presenta una relativamente alta complejidad técnica y coste económico. El proceso implica inicialmente moler la escoria y llevar a cabo el cribado de grano, lo que  
20 conduce a la recuperación de la mayor parte del metal de aluminio que se encuentra en el material original. El proceso continúa con lixiviación con agua de la parte no metálica de la escoria una vez que ha sido molido a un diámetro de grano inferior a 500  $\mu\text{m}$ . La fracción que no es soluble en agua se granula y posteriormente se calcina a 1500°C en una atmósfera oxidante para producir una mezcla de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  y  
25  $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ . Finalmente, los autores proponen que los materiales sinterizados pueden aplicarse en fundiciones de cemento y de vidrio, como materiales refractarios, lana mineral, abrasivos y fibras cerámicas. Yoshimura y col. [23] han propuesto emplear directamente la escoria de aluminio para reemplazar materia prima en la obtención de refractarios. El uso de la fracción no metálica en la producción de lana mineral ha sido  
30 reportado por O'Driscoll [24].

La lana mineral es un producto de aislamiento que juega un papel importante en la conservación de la energía en los edificios residenciales e industriales. Estos productos absorben el sonido, no son inflamables y no permiten el crecimiento de moho o bacterias. Todas estas propiedades se derivan de su estructura. En general, la lana mineral se  
35 fabrica mediante la fusión de rocas naturales (basalto, diabasa, anfíbolita) y la adición de

ciertos materiales de ajuste fino (piedra caliza, dolomita, así como el olivino) y alúmina. La composición química típica de la lana mineral se encuentra en el rango de 45-48%  $\text{SiO}_2$ ; 18 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 10 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 10 %  $\text{CaO}$  y 10 %  $\text{MgO}$ . La principal fuente de alúmina es la bauxita. Sin embargo, teniendo en cuenta el contenido de alúmina de la fracción no metálica, este tipo de material puede ser considerado como una fuente alternativa de alúmina. En los últimos años, las industrias de cemento Portland han comenzado a utilizar determinadas cantidades de alúmina para la producción de cemento. Como el requisito de óxido de aluminio es de alrededor de un 5%, muchos productores en los EE.UU. utilizan óxido de escoria de aluminio para alcanzar este contenido [7,25]. Pereira y col. [7] han observado que en la formulación del cemento se puede utilizar hasta un 10 % de escoria lavada, por tanto el lavado de la escoria es una etapa necesaria en este procedimiento, sin observar cambios apreciables en las propiedades de los morteros obtenidos.

La alúmina recuperada de las escorias de aluminio puede ser una buena alternativa como materia prima en aquellas formulaciones de materiales que utilicen alúmina natural [26]. Es el caso de materiales procedentes del tratamiento de las escorias salinas que se comercializan con varios nombres. El *Oxitor*® (B.U.S., Alemania) se emplea como materia prima para materiales refractarios. Los componentes mineralógicos de este material son  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{MgO}$  (64-75%), con las siguientes propiedades físicas: una densidad específica 2,95  $\text{g/cm}^3$ ; tamaño de partícula de entre 10 y 20  $\mu\text{m}$  y un punto de fusión superior a 1680°C. Dada su composición y propiedades, los ámbitos susceptibles de aplicación incluyen la cerámica, refractarios, cemento, vidrio, lana mineral, fibras de cerámica, fundición de acero y mezclas y abrasivos. El *Oxitor*® puede llegar a sustituir hasta el 25% de la alúmina que se emplea en las formulaciones de cementos. *Valoxy*® (RVA, La Vignette, Les Islettes, Francia), un sólido con un contenido de cloruro inferior al 0,5 %, se ha utilizado en la síntesis de un material compuesto de vidrio de borosilicato que se puede utilizar en una amplia gama de aplicaciones [27]. *Valoxy*® es un material a base de óxido de aluminio comercializado por la empresa RVA [28] que contiene alrededor de 70 % de alúmina y se ofrece como un sustituto de la bauxita/alúmina en aplicaciones no metalúrgicas como la producción de cementos, aglutinantes, ladrillos, aluminatos y refractarios. Este material está clasificado por las autoridades ambientales franceses como no peligroso. *Pava*® (Befesa, Sevilla, España) se ha empleado como materia prima para la fabricación de cemento, material refractario y cerámicos [29]. Se trata de un sólido que contiene alúmina y halita, y que se puede combinar con hidróxido de calcio para producir un compuesto estable e insoluble conocido como la sal de Friedel

( $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Cl}_2\text{O}_6 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ). El material que resulta de la mezcla de cemento/residuos muestra una resistencia mecánica menor y mayor porosidad total.

En la valorización de las escorias salinas o residuos de aluminio en la que existe algún tipo de reacción química o transformación cabe citar la síntesis de aluminato de calcio  
5 llevada a cabo por López-Delgado y col. [30-32]. Este tipo de materiales son extremadamente útiles en muchos campos de la metalurgia como aditivos que reducen el contenido de azufre del acero y, en general, como materiales refractarios, tal como se describe en las patentes de EE.UU. US5716426 y US6238633 [33,34]. La formulación ternaria  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  fue la utilizada por los autores donde la cantidad de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se  
10 incorpora a partir del residuo de aluminio. Hasta el 75% de los residuos se puede inmovilizar utilizando este procedimiento para obtener un vidrio homogéneo y estable. Las propiedades de dureza y tenacidad obtenidas para este tipo de materiales son comparables a las que presenta el aluminosilicato de calcio sintetizado a partir de reactivos puros. Los autores señalan que estas características podrían conferir una  
15 ventaja para posibles aplicaciones de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  como materia prima en la industria del vidrio.

La síntesis de mezclas de cemento y aluminato de calcio a partir de este tipo de residuos ha sido estudiada por Ewais y col. [35]. Los autores seleccionaron las mezclas de cemento fabricado a partir de un 45-50% de escorias de aluminio, con un contenido de  
20 12,50 a 13,75% de alúmina, así como las relaciones óptimas para la fabricación de cemento de aluminato de calcio ya que cumplen los requisitos de las especificaciones estándares internacionales en materia de cementación y propiedades refractarias.

Bajare y col. [36] han producido agregados ligeros de arcilla expandida a partir de una arcilla con un alto contenido de carbonato y proporciones variables de fracción no  
25 metálica (de 0 a 37,5 %). Estos agregados se trataron a una temperatura de entre 1150 y 1270°C para eliminar las impurezas y para producir un material rico en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y espinela. Los autores observaron un efecto importante de la composición y del tratamiento térmico en las propiedades del material como la densidad y la estructura porosa. Como resultados se indica que la densidad aparente de los agregados a la temperatura de expansión máxima está comprendida entre 0,4 y 0,6  $\text{g/cm}^3$ .

30 Valorización del aluminio presente en las escorias salinas:

El tratamiento de los residuos de aluminio con disoluciones de ácidos o de bases permite extraer parte del aluminio, para posteriormente sintetizar alúmina de gran pureza. Así, por ejemplo, la escoria de aluminio tratada con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  permite recuperar un alto porcentaje de aluminio que puede ser utilizado en la producción de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  [37]. Los autores de este

trabajo indican que el hidróxido de aluminio de gran valor que se obtiene, se puede utilizar como adsorbente o soporte catalítico, tras un tratamiento térmico a 900°C. En otro trabajo, Pickens y Waite, en la patente de EE.UU. US6110434 [38], tratan la fracción no metálica a varios pH de forma que se puedan separar selectivamente alúmina y  
5 magnesia. En un tratamiento inicial a pH ácido se separa el aluminato de magnesio sin disolver por filtración. El pH de la disolución se eleva entre 9,5 y 12 para precipitar el óxido de magnesio, que se separa también por filtración. A medida que el pH del líquido que queda se aproxima a la neutralidad, precipita trihidrato de alúmina, obteniéndose como resultado un producto puro. Es de resaltar el gran número de etapas que tienen  
10 este tipo de tratamientos, lo que implica una determinada complejidad técnica y podría ser un inconveniente desde el punto de vista de su industrialización.

En las patentes de EEUU US7906097B2 y US7651676, el cloruro de aluminio es obtenido por tratamiento de residuos de aluminio *NovaI*<sup>TM</sup> (Alcan International Limited, Montreal, Canadá) y *Serox*<sup>®</sup> (Befesa, Lunen, Alemania) con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y HCl [39]. Estos  
15 residuos de aluminio están formados por una mezcla de alúmina, metal de aluminio, nitrato de aluminio, espinela (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), y gibbsita (Al(OH)<sub>3</sub>), así como otros óxidos tales como NaAl<sub>11</sub>O<sub>17</sub>, Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>, etc. Como paso previo, una vez extraído el aluminio, los autores de esta patente obtienen los precursores de aluminio, AlCl<sub>3</sub> y Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. El procedimiento a partir de ahí es, por tanto, muy similar al que se puede emplear si se  
20 utilizan las sales de aluminio directamente, independientemente del origen de las mismas. El tratamiento térmico a 1050°C permite obtener una alúmina de gran pureza.

Mediante un tratamiento de lixiviación con ácido de la fracción no metálica a baja temperatura David y Kopac [40] pudieron extraer el aluminio y sintetizaron alúmina con un alto grado de pureza (99,28%). Los autores indican que son necesarias varias etapas  
25 como tratamiento con ácido, purificación, precipitación y calcinación hasta obtener el producto final. También se indicó que el sulfato de aluminio se puede utilizar directamente como un coagulante para el tratamiento de aguas residuales, como viene reflejado en las Patentes Españolas ES2176064 y ES2277556 [41,42]. De una manera similar, Park y col. [43] han lixiviado un residuo con NaOH para extraer el aluminio como aluminato de sodio  
30 y precipitarlo en forma de hidróxido de aluminio. El óxido, una vez calcinado, se utiliza para fabricar refractarios moldeables por mezcla con áridos y cemento de alúmina. El-Katatny y col. [44] describen un proceso en el que se recupera aluminio de la escoria por precipitación con hidróxido de aluminio. El polvo obtenido se activa a 600°C para obtener  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. El proceso implica varias etapas: extracción con hidróxido sódico y  
35 transformación en aluminato sódico, precipitación, filtración, lavado, secado y calcinación.

### Arcillas aniónicas y su síntesis:

Las arcillas naturales son componentes de rocas sedimentarias de la corteza terrestre que están constituidas esencialmente por silicatos de aluminio/magnesio hidratados, de estructura laminar o fibrosa, que pueden contener otros elementos como hierro, calcio, sodio, potasio u otros. Su gran capacidad de adsorción y sus aplicaciones en procesos catalíticos, como el proceso Houdry, ha sido causa de interés por parte de la industria, que ha ido desarrollando variantes de las arcillas naturales. Tienen propiedades ventajosas como su bajo coste, versatilidad de su utilización, sencilla manipulación, entre otras, que las convierten en materiales útiles para ser piezas clave en procesos respetuosos con el medio ambiente. Las arcillas se utilizan para la fabricación de cementos, sirven para el desengrasado de los tejidos y de las pieles, para la decoloración de grasas y aceites, para el refinado de petróleo y como base de pinturas y cauchos. Tienen una gran importancia en la agricultura, ya que muchos suelos contienen elevadas cantidades de materiales arcillosos, lo que caracteriza las propiedades clave del suelo: estructura, textura, retención de agua, etc.

Las arcillas aniónicas se conocen también como hidróxidos dobles laminares, hidróxidos metálicos mixtos o compuestos tipo hidrotalcita, debido a que los patrones de difracción de muchas arcillas aniónicas son similares a los de este último mineral. Son materiales laminares de estructura semejante a la de la brucita (hidróxido de magnesio mineral), en los cuales se han sustituido parte de los cationes  $Mg^{2+}$  por cationes trivalentes  $Al^{3+}$ , lo que genera un exceso de carga que debe ser compensado por la incorporación de aniones y agua en el espacio interlaminar. De manera general los aniones interlaminares suelen ser carbonatos, pero también son posibles otros, tales como  $NO_3^-$ ,  $OH^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $SiO_3^{2-}$ ,  $CrO_4^{2-}$ ,  $BO_3^{2-}$ ,  $MnO_4^-$ ,  $HGaO_3^{2-}$ ,  $HVO_4^{2-}$ ,  $ClO_3^-$ ,  $ClO_4^-$ ,  $IO_3^-$ ,  $S_2O_3^{2-}$ ,  $WO_4^{2-}$ ,  $[Fe(CN)_6]^{3-}$ ,  $[Fe(CN)_6]^{4-}$ ,  $(PMo_{12}O_{40})^{3-}$ ,  $(PW_{12}O_{40})^{3-}$ ,  $V_{10}O_{26}^{6-}$ ,  $Mo_7O_{24}^{6-}$ , etc. El catión  $Mg^{2+}$  puede sustituirse, en parte o en su totalidad, por otros cationes divalentes, como por ejemplo:  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  y  $Ca^{2+}$ , dando lugar a derivados de las arcillas aniónicas.

En particular, son hidróxidos de fórmula  $[Me(II)_{1-x}Me(III)_x(OH)_2 (A^{n-})_{x/n}] \cdot mH_2O$ , donde

M(II) es un catión divalente ( $Me^{2+}$ ),

M(III) es un catión trivalente ( $Me^{3+}$ ),

A es un anión de carga  $n$ ,

$x$  es un número racional comprendido entre 0,2 y 4, determina la densidad de carga en cada capa y la capacidad de intercambio aniónico,

n representa la carga electrónica negativa del anión interlaminar y es un número entero que puede variar entre -1 to -8,

m representa las moléculas de agua presentes como agua de hidratación o como agua presente en la region interlaminar y es un número racional comprendido entre 0 y  
5 10,

donde A, x, n y m son de tal manera que la fórmula cumple la regla de la neutralidad de su carga total.

Las arcillas aniónicas exhiben capacidad de propiedades de adsorción y difusión de aniones y de intercambio de iones, junto con una superficie básica que las hace  
10 materiales de importancia para muchas aplicaciones actuales, incluidas aplicaciones clínicas relacionadas con el suministro controlado de fármacos.

Se han descrito varios procedimientos para la síntesis de las arcillas aniónicas, siendo el más empleado la coprecipitación.

La coprecipitación consiste en la adición de dos disoluciones. Una de ellas contiene los  
15 precursores catiónicos, es decir, los cationes divalentes  $Me^{2+}$  (como por ejemplo el  $Mg^{2+}$ ) junto con los cationes trivalentes  $Me^{3+}$  (generalmente  $Al^{3+}$ ); y la otra disolución contiene el agente precipitante (habitualmente hidróxido sódico) junto con un compuesto que contenga el anión interlaminar. Habitualmente, se procura mantener el pH en valores básicos, con frecuencia cercanos a 10. La relación catión divalente a catión trivalente  
20 ( $Me^{2+}/Me^{3+}$ ) tiene gran influencia sobre las propiedades del sólido, dado que en lugar de la estructura de hidróxido doble se puede obtener la mezcla de hidróxidos simples. Pueden encontrarse distintos documentos donde se dan ejemplos de aplicación de este procedimiento o variantes del mismo.

La patente de EE.UU. US4454244, se refiere a minerales sintéticos formados por capas  
25 expandidas que son el producto de reacciones de intercambio de aniones entre ciertos minerales en capas y polianiones, así como a los métodos para la producción de dichos minerales. El Ejemplo 3 de dicho documento describe un proceso en el que se preparan dos disoluciones, una primera disolución que contiene los cationes divalentes  $Mg^{2+}$  y  $Zn^{2+}$  y el anión  $NO_3^-$ , y una segunda disolución alcalina (NaOH) que actúa de precipitante. Las  
30 dos disoluciones se mezclan añadiéndolas gota a gota simultáneamente a un recipiente mientras se mantiene el pH a aproximadamente 10. Se obtiene un sólido que tras su separación, lavado y secado se dice que corresponde a un material cuya fórmula se indica como  $Zn_xAl_y(OH)_{2x+3y-nz} \cdot z(NO_3) \cdot tH_2O$ , y cuya estructura es de tipo hidrotalcita.

La solicitud de patente de EE.UU. publicada con el número US2005261381A1 se refiere a composiciones de nanopartículas de arcillas aniónicas, dispersiones coloidales estables de nanopartículas de arcillas aniónicas y métodos para preparar estas últimas. Se considera la posibilidad de mezclar disoluciones salinas de los cationes metálicos con una base, en la zona de mezcla de elevada cizalla. Se muestra preferencia para que las disoluciones de las sales de los metales y la disolución con la base se pongan en contacto en un recipiente de precipitación de partículas introduciendo las corrientes de alimentación de los citados componentes en una zona altamente agitada del recipiente de precipitación. Entre los ejemplos concretos de preparación, destacan los Ejemplos comparativos 4 a 6, que corresponden a la preparación de arcillas aniónicas con mayor tamaño de partícula y que describen tres formas de mezclar los precursores de la arcilla aniónica para obtener dichas partículas. Tanto en el Ejemplo 4 como en el 5, la disolución mixta que contiene las sales metálicas ( $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  y  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ) se añade inicialmente al recipiente de formación de las partículas y, posteriormente, se añade gota a gota la disolución básica de NaOH, con agitación vigorosa, hasta que el pH pasa a ser de 10, continuando con la agitación y dejando luego reposar. En el Ejemplo 6, que se califica en el documento como síntesis por coprecipitación, la adición al recipiente de la disolución mixta con las sales metálicas y la adición de la solución precipitante de NaOH se realizan simultáneamente y gota a gota; la disolución de NaOH se añade en proporción suficiente para mantener el pH cerca de 10.

Algunos autores han propuesto la síntesis de arcillas aniónicas a partir de residuos de aluminio. Galindo y colaboradores [45] han propuesto un proceso para la preparación de materiales similares a la hidrotalcita en el que se parte de residuos de la industria terciaria del aluminio, concretamente dispersiones de polvo fino procedente de los filtros de mangas que se utilizan en la gestión del efluente gaseoso que se produce en la molienda de escorias de aluminio. Los autores preparan disoluciones estables de  $\text{Al}^{3+}$  a partir de dichas dispersiones y se las somete a su proceso de coprecipitación convencional a pH 10 con cloruro de magnesio hexahidratado. La estructura de los materiales obtenidos es en general de baja cristalinidad, con presencia de pequeños aglomerados esféricos producto de la síntesis llevada a cabo, sus propiedades dependen de la presencia de hierro, así como del contenido de carbonato y cloruro. En publicaciones posteriores del mismo grupo [46], se discuten diferencias en las propiedades de los compuestos sintetizados cuando las disoluciones de  $\text{Al}^{3+}$  obtenidas por tratamiento ácido moderado de residuos de la industria terciaria del aluminio se coprecipitan con hidróxido sódico diluido con la ayuda de amonio o trietanolamina, manteniendo el pH en 10.

Sería por tanto interesante disponer de procesos que facilitarían la valorización de escorias salinas procedentes de procesos de segunda fusión del aluminio y que dieran lugar a productos de interés industrial, como es el caso de las arcillas aniónicas. Preferiblemente, el proceso diseñado debería ser lo más sencillo posible, reduciendo en lo posible el elevado número de etapas que suelen conllevar los procesos de valorización del aluminio, para facilitar su aplicación industrial.

La presente invención proporciona una solución a ese problema.

### Referencias bibliográficas

1. G. Drossel, S. Friedrich, W. Huppertz, C. Kammer, W. Lehnert, O. Liesenberg, M. Paul, K. Schemme, Aluminum Handbook, Vol. 2. Forming, Casting, Surface Treatment, Recycling and Ecology. Ed. Aluminum-Verlag Marketing and Kommunikation GMBH, (2003).
2. J.A.S. Tenorio, D.C.R. Espinosa, Effect of salt/oxide interaction on the process of aluminum recycling, J. Light Metals, 2, (2002), 89-93.
3. A. Gil, Management of the salt cake from secondary aluminium fusion processes, Ind. Eng. Chem. Res. 44, 8852-8857 (2005).
4. W.J. Bruckard, J.T. Woodcock, Characterization and treatment of Australian salt cakes by aqueous leaching, Minerals Engineering, 20, 1376-1390 (2007).
5. W.J. Bruckard, J.T. Woodcock, Recovery of valuable materials from aluminium salt cakes, International Journal of Mineral Processing, 93, (2009), 1-5.
6. F.A. López, E. Sáinz, A. Formoso, I. Alfaro, The recovery of alumina from salt slags in aluminium remelting, Canadian Metallurgical Quarterly, 33, (1994), 29-33.
7. D.A. Pereira, Barroso de Aguiar, F. Castro, M.F. Alemida, J.A. Labrincha, Mechanical behaviour of Portland cement mortars with incorporation of Al-containing salt slags, Cement and Concrete Research, 30, (2000), 1131-1138.
8. D.G. Graczyk, A.M. Essling, E.A. Huff, F.P. Smith, C.T. Snyder, Analytical chemistry of aluminium salt cake, in: Light Metals: proceedings of Sessions, TMS Annual Meeting, Warrendale, PA, 1997, pp. 1135-1140.
9. Y. Xiao, M.A. Reuter, U. Boin, Aluminium recycling and environmental issues of salt slag treatment, J. Environ. Sci. Health A 40, (2005), 1861-1875.
10. M. Davies, P. Smith, W.J. Bruckard, J.T. Woodcock, Treatment of salt cakes by aqueous leaching and Bayer-type digestion, Miner. Eng. 21, (2008), 605-612.
11. X.-L. Huang, A. El Badawy, M. Arambewela, R. Ford, M. Barlaz, T. Tolaymat, Characterization of salt cake from secondary aluminum production, J. Hazardous Materials, 273, (2014), 192-199.

12. European Waste Catalogue and Hazardous Waste List, Environmental Protection Agency, Ireland, valid from 1 January 2002.
13. P.E. Tsakiridis, Aluminium salt slag characterization and utilization – A review, *J. Hazardous Materials* 217-218, (2012), 1-10.
- 5 14. N. Ünlü, M.G. Drouet, Comparison of salt-free aluminum dross treatment processes, *Resources, Conservation and Recycling*, 36, (2002), 61-72.
15. 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, 905-916 (1995).
- 10 16. G. Chauvette, F.M. Kimmerle, R. Roussel. Process for converting dross residues to useful products. WO 91/09978 (1991).
17. C. Brisson, G. Chauvette, F.M. Kimmerle, R. Roussel, Process for using dross residues to produce refractory products. United States Patent: 5,132,246 (1992).
- 15 18. L. Parent, S. Tremblay. Process for converting waste aluminium dross residue into useful products. WO 94/12434 (1994).
19. M.C. Shinzato, R. Hypolito, Solid waste from aluminium recycling process: characterization and reuse of its economically valuable constituents. *Waste Management*, 25, (2005), 37-46.
- 20 20. L. Miqueleiz, F. Ramirez, J.E. Oti, A. Seco, J.M. Kinuthia, I. Oreja, P. Urmeneta, Alumina filler waste as clay replacement material for unfired brick production. *Engineering Geology*, 163, (2013), 68-74.
21. K.Ch. Hsieh, T.H. Ueng, Ch.-Ch. Chen, A study of stabilization and recycling for aluminium dross, *Applied Mechanics and Materials*, 275-277, (2013), 2237-2240.
- 25 22. J.M. Gomez de Salazar, C. Gonzalez del Rey, J.A. Quintanilla, A. Soria, Procedimiento para el tratamiento, inertización y aglutinado de escorias de aluminio de segunda fusión en hornos no rotativos. Patente Española: 2,223,218 (2005).
23. H.N. Yoshimura, A.P. Abreu, A.L. Molisani, A.C. de Camargo, J.C.S. Portela, N.E. Narita, Evaluation of aluminum dross waste as raw material for refractories, *Ceramics International*, 34, (2008), 581-591.
- 30 24. M. O'Driscoll, Alumina in a Spin, *Ind. Miner.* 467, (2006), 36-43.
25. M. Latsa, G. Zannis, M. Founti, D. Assimacopoulos, G. Ampatzoglou, Ch. Malami, Evaluation of technical and economical viability of the industrial co-operation of aluminium processing and cement industry environmental dimension of the solution. 7th International Conference on Environmental Science and Technology, Ermoupolis, Syros, Greece, 35 2001. pp 506-517.

26. R. Feige, G. Merker, Use of recovered alumina from aluminium slags in refractories for aluminium, International Refractories Colloquium, Aachen (1998), 58-60.
27. R.K. Chinnam, A.R. Boccaccini, E. Bernardo, H. Epstein, Glass-ceramic composites from borosilicate glass and alumina-rich residues, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, (2013), 1-9.
28. <http://www.rva-recycling.com/>
29. F. Puertas, M.T. Blanco-Varela, T. Vazquez, Behaviour of cement mortars containing an industrial waste from aluminium refining. Stability in Ca(OH)<sub>2</sub> solutions. *Cement and Concrete Research*, 29, (1999), 1673-1680.
30. A. López-Delgado, C. Pérez, H. Tayibi, N. Carmona, M. García-Heras, M.A. Villegas, F.A. López, F.J. Alguacil, Valorization of a hazardous waste from secondary aluminium metallurgy as calcium aluminate glasses, Proceedings of the 10th International Conference on Environmental Science and Technology, Kos Island, Greece, 5-7 september 2007.
31. A. López-Delgado, H. Tayibi, C. Pérez, F.J. Alguacil, F.A. López, A hazardous waste from secondary aluminium metallurgy as a new material for calcium aluminate glasses, *Journal of Hazardous Materials*, 165, (2009), 180-186.
32. A. López-Delgado, F.A. López, L. Gonzalo-Delgado, S. López-Andrés, F.J. Alguacil, Study by DTA/TG of the formation of calcium aluminate obtained from an aluminium hazardous waste, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 91, (2008), 633-639.
33. C.M.J.M. Beelen, W. van der Knoop, Methods of processing aluminium dross and aluminium dross residue into calcium aluminate. United States Patent: 5,716,426 (1998).
34. J.W. Pickens, E.L. Morris, Process for preparing calcium aluminate from aluminium dross. US Patent 6,238,633 (2001).
35. E.M.M. Ewais, N.M. Khalil, M.S. Amin, Y.M.Z. Ahmed, M.A. Barakat, Utilization of aluminium sludge and aluminium slag (dross) for the manufacture of calcium aluminate cement. *Ceramics International*, 35, (2009), 3381-3388.
36. D. Bajare, A. Korjakins, J. Kazjonovs, I. Rozenstrauha. Pore structure of lightweight clay aggregate incorporate with non-metallic products coming from aluminium scrap recycling industry. *Journal of European Ceramic Society*, 32, (2012), 141-148.
37. B.R. Das, B. Dash, B.C. Tripathy, I.N. Bhattacharya, S.C. Das, Production of  $\gamma$ -alumina from waste aluminium dross, *Minerals Engineering*, 20, (2007), 252-258.
38. J.W. Pickens, M.D. White, Recovery of products from non-metallic products derived from aluminium dross. US Patent 6,110,434 (2000).
39. M. Beaulieu, S. Chabot, Y. Charest, J.-F. Savard, Processes for treating aluminium dross residues. US Patent 7,906,097 (2011) and US Patent 7,651,676 (2010).

40. E. David, J. Kopac, Aluminum recovery as a product with high added value using aluminium hazardous waste. *Journal of Hazardous Materials*, 261, (2013), 316-324.
41. C. Iranzo. Procedimiento de fabricación de sulfato de aluminio y sus derivados a partir de lodos de hidróxido de aluminio procedentes de las plantas de anodizado. Patente Española: 2.176.064 (2003)
42. C. Iranzo, N. López. Procedimiento de fabricación de sales básicas de aluminio y sus derivados a partir de residuos aluminosos y aplicaciones. Patente Española: 2.277.556 (2008).
43. H. Park, H. Lee, J. Kim, A processing for recycling of the domestic aluminum dross, *Global Symposium on Recycling, waste Treatments and Clean technology*, Vol. II. REWAS, San Sebastian, Spain, p. 995.
44. E.A. El-Katatny, S.A. Halany, M.A. Mohamed, M.I. Zaki, Surface composition, charge and texture of active alumina powders recovered from aluminum dross tailings chemical waste, *Powder Technology*, 132, (2003), 137-144.
45. R. Galindo, A. López-Delgado,, I. Padilla, M. Yates. Hydrotalcite-like compounds: A way of recover a hazardous waste in the aluminium tertiary industry. *Appl. Clay Sci.* 95, (2014) 41-49.
46. R. Galindo, A. López-Delgado, I. Padilla, M. Yates. Synthesis and characterisation of hydrotalcites produced by an aluminium hazardous waste: A comparison between the use of ammonia and the use of triethanolamine. *Appl. Clay Sci.* 115, (2015) 115-123.
47. A. Gil, S.A. Korili. Modificación de escorias salinas de los procesos de segunda fusión del aluminio y uso como adsorbentes de los productos obtenidos. Patente Española: 2350435 B2 (2011).
48. S.J. Gregg y K.S.W. Sing. *Adsorption, Surface Area and Porosity*. Academic Press (1991).

### Sumario de la invención

La presente invención se basa en un proceso de preparación de arcillas aniónicas de cationes divalentes,  $Me^{2+}$ , y que contienen  $Al^{3+}$  como catión trivalente, mediante un procedimiento modificado de coprecipitación. El método propuesto parte de una disolución acuosa que contiene aluminio que procede del ataque, con disoluciones ácidas o básicas, de escorias salinas generadas en el reciclaje de la chatarra y subproductos de aluminio. El proceso de la invención es un proceso de coprecipitación modificada en el que se prepara por separado una disolución que contiene el catión divalente  $Me^{2+}$  junto con el agente precipitante y el anión destinado a compensar la carga laminar. Es esta la disolución que se hace reaccionar para provocar la precipitación, añadiendo sobre ella,

gota a gota y en caliente, la disolución acuosa que contiene  $Al^{3+}$  tal cual se ha obtenido a partir de la escoria salina, sin someterla a ningún paso intermedio de preparación. Este método tiene la ventaja de que requiere un número reducido de etapas, porque no es necesario ningún paso intermedio de preparación de la disolución que contiene  $Al^{3+}$  obtenida a partir de la escoria salina; además, presenta la ventaja adicional de que no es necesario controlar el pH de la reacción, a diferencia de los métodos reportados hasta la fecha.

Así, en un primer aspecto, la invención se refiere a un método para la preparación de arcillas aniónicas a partir de escorias salinas procedentes de procesos de reciclaje del aluminio que comprende las etapas de:

- a) poner en contacto la escoria salina con una disolución acuosa ácida o básica;
- b) dejar reaccionar la disolución con la escoria salina;
- c) separar la escoria salina de la disolución acuosa con  $Al^{3+}$  resultante;
- d) añadir la disolución acuosa de la etapa c), gota a gota y en caliente, sobre una disolución que contiene cationes divalentes junto con un agente precipitante y los aniones destinados a ocupar la zona interlaminar;
- e) dejar reaccionar al menos hasta que se termine de añadir la disolución con el aluminio y hasta un máximo de 6 horas.

Preferiblemente, el método comprende las etapas adicionales de:

- f) separar el sólido formado en e) del sobrenadante;
- g) someter el sólido obtenido en f) a tratamiento térmico.

En un segundo aspecto, la invención se refiere a una arcilla aniónica obtenida por el método anterior.

### Breve descripción de las figuras

Fig. 1: Isotermas de adsorción-desorción de  $N_2$  de las arcillas aniónicas de Ni:Al con una relación molar 2:1, tratadas a varias temperaturas de calentamiento, 200, 300 y 400°C. Curvas: ○: arcilla aniónica de Ni:Al tratada a 200°C durante 24 horas; x: arcilla aniónica de Ni:Al tratada a 300°C durante 24 horas; +: arcilla aniónica de Ni:Al tratada a 400°C durante 24 horas.

Fig. 2: Difractogramas de rayos X representativos de las arcillas aniónicas de Ni:Al y Co:Al sintetizadas con una relación molar 2:1.

Fig. 3: Isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> de las arcillas aniónicas de Co:Al con una relación molar 2:1, tratadas a varias temperaturas de calentamiento, 200, 300 y 400°C.

- 5 Curvas: ○: arcilla aniónica de Co:Al tratada a 200°C durante 24 horas; x: arcilla aniónica de Co:Al tratada a 300°C durante 24 horas; +: arcilla aniónica de Co:Al tratada a 400°C durante 24 horas.

### Descripción de la invención

La presente invención comprende un nuevo método de síntesis de arcillas aniónicas que  
10 emplea, directamente y en caliente la disolución acuosa procedente de la extracción de Al<sup>3+</sup> de una escoria salina. El material de partida (la escoria salina) es tratado con disoluciones de ácidos o de bases para extraer aluminio, teniendo en cuenta como variables el tiempo y la temperatura de tratamiento. Esta primera etapa de tratamiento del material de partida ya fue descrita en una patente anterior, concretamente la Patente  
15 Española ES2350435 [47], dirigida al aprovechamiento de la escoria salina una vez tratada. En aquella patente se empleaban dichas condiciones de tratamiento para activar un residuo de la industria del aluminio, concretamente una escoria salina procedente de un proceso de segunda fusión del aluminio, y utilizarlo como adsorbente. En la presente invención se emplea el aluminio extraído en este proceso de activación para utilizarlo en  
20 la síntesis de otros productos, empleando para ello directamente y en caliente la disolución obtenida como sobrenadante en el proceso de activación del residuo.

El método convencional de coprecipitación, por el cual puede obtenerse una arcilla aniónica a partir de una disolución de aluminio, no es aplicable en este caso. En dicho método convencional, la disolución que contiene el aluminio contiene también el catión  
25 divalente junto con el anión destinado a compensar la carga laminar, mientras que el agente precipitante (generalmente hidróxido sódico) se aporta desde otra disolución. En las condiciones de la presente invención, la incorporación del catión divalente al sobrenadante que contiene Al<sup>3+</sup> conduciría a su precipitación, lo cual impide la formación de la arcilla aniónica, produciendo la formación de los óxidos simples de manera  
30 independiente. Para solventar esta dificultad, la invención requiere una modificación del método de coprecipitación, según la cual se prepara por separado la disolución que contiene el catión divalente junto con el agente precipitante y el anión destinado a compensar la carga laminar. Es esta disolución la que se hace reaccionar añadiendo sobre ella gota a gota, en caliente, el sobrenadante que contiene Al<sup>3+</sup> tal cual se ha

obtenido a partir de la escoria salina, sin ningún paso intermedio de preparación, con la ventaja adicional de que no es necesario controlar el pH de la reacción, a diferencia de los métodos previamente establecidos.

Este procedimiento permite reducir el número de etapas necesarias para la síntesis del hidróxido, ya que todos los métodos conocidos en el estado de la técnica precisan una o más etapas intermedias en las que se separa el aluminio de la disolución que lo contiene, en forma de alguna sal, antes de poder ser empleado en la síntesis del hidróxido. Además, no precisa control del pH durante la mezcla y reposo de las disoluciones que coprecipitan.

El procedimiento de extracción del aluminio, como ya se ha mencionado, se describió en la patente española ES2350435 y consiste en poner en contacto una escoria salina de aluminio con una disolución acuosa, ácida o alcalina. Las condiciones en las que se lleva a cabo esta etapa de contacto con la escoria o de extracción del aluminio pueden ser cualesquiera, siempre y cuando den lugar a la extracción de aluminio. 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 a 2 horas. Preferiblemente, esta etapa a) de extracción se lleva 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.

Como en la patente española ES2350435, se prefiere que la escoria salina sea una escoria procedente de un proceso de segunda fusión del aluminio, con especial preferencia por las escorias procedentes de un horno rotatorio de eje fijo, y muy especialmente cuando presentan un tamaño igual o inferior a 1 mm. Pero el procedimiento de la presente invención también puede aplicarse a escorias salinas procedentes de otros procesos relacionados con el aluminio, quedando incluidas esas otras alternativas dentro del alcance de la invención.

En cuanto a la relación entre los reactivos, la relación entre la cantidad de escoria salina y el volumen de disolución acuosa ácida o básica con la que se pone en contacto en la etapa a) puede estar comprendida entre 10 g/litro y 100 g/litro. Se considera apropiado poner en contacto, por ejemplo, 2 g de escoria salina con 0,2 litros de disolución acuosa, ácida o básica, como en los Ejemplos de la presente solicitud.

De todas las variables del proceso de extracción del aluminio, los más importantes son el pH de la disolución de activación, la concentración de los agentes químicos, el tiempo y la temperatura de contacto.

Se prefiere que el pH de la disolución de extracción sea inferior a 2 o superior a 10, aunque depende de la concentración del ácido o de la base. En concreto, la  
5 concentración de los ácidos y bases utilizados en este trabajo variaron entre 0 y 2 mol/litro, obteniéndose que se obtiene mayor cantidad de aluminio extraído cuando se emplean concentraciones de 2 mol/litro.

Respecto a la concentración de la disolución acuosa ácida o alcalina, se prefieren  
10 concentraciones de 2 mol/litro o inferiores. Así, en dicha disolución acuosa pueden estar presentes 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 origen orgánico o mineral, tales como los ácidos nítrico ( $\text{HNO}_3$ ), sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) o clorhídrico ( $\text{HCl}$ ). Entre los posibles compuestos de carácter básico que pueden añadirse  
15 para conseguir disoluciones alcalinas destaca el hidróxido sódico ( $\text{NaOH}$ ), pero también pueden utilizarse otros, como el bicarbonato sódico ( $\text{NaHCO}_3$ ), el cual, da lugar a pH alcalinos más próximos a la neutralidad, de alrededor de 8.

En cuanto a la temperatura de extracción, puede estar comprendida entre la temperatura ambiente y la temperatura de reflujo, pero es preferible esta última dado que la cantidad  
20 de aluminio extraída es mayor.

Una vez transcurrido el tiempo de contacto que se haya considerado adecuado, se procede a la separación de la escoria salina de la disolución con la que se han extraído el aluminio en forma de cationes  $\text{Al}^{3+}$ . Para llevar a cabo la etapa de separación de la escoria salina, puede utilizarse cualquier técnica de separación, tal como filtración,  
25 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 filtración.

El aluminio extraído se utiliza en la etapa c) del procedimiento de la invención para la síntesis de arcillas aniónicas. Dicha síntesis se efectúa según esta invención, utilizando  
30 directamente y en caliente la disolución en que se ha extraído el aluminio, sin ningún paso de acondicionamiento, siendo este nuevo método el objeto principal de la invención, como se ha explicado más arriba. El rango de temperaturas en la etapa c) en el que se podría utilizar este proceso sin necesidad de un calentamiento adicional de la disolución que contiene el  $\text{Al}^{3+}$  extraído sería entre 40 y 60°C. La disolución que contiene  $\text{Al}^{3+}$  se

somete a reacción con una disolución de un metal divalente que contiene también un agente precipitante y un anión destinado a compensar la carga laminar. En el caso de emplearse una temperatura de extracción más baja, la cantidad de aluminio extraído será mucho menor. En esta situación, la cantidad de arcilla aniónica que se pueda sintetizar  
5 será también menor o será necesario aumentar el volumen de los equipos dado que el volumen de las disoluciones para mantener los rendimientos serán también mayores. En este segundo caso, aumentará el volumen de agua a gestionar. Hay que indicar también que será necesario un paso adicional de calentamiento de la disolución que contiene  $\text{Al}^{3+}$ , hasta al menos 40 – 60 °C, dado que la reacción para la obtención de la arcilla aniónica  
10 debe producirse en caliente. Por ello, la temperatura de la disolución que contiene el metal divalente, el agente precipitante y el anión también debería ser de al menos 40 – 60°C cuando se añade el  $\text{Al}^{3+}$  y debe mantenerse al menos a esa temperatura durante el tiempo de reacción entre el  $\text{Al}^{3+}$  y los demás reactivos que dan lugar a la arcilla aniónica.

De acuerdo con el método de la presente invención, esta reacción consiste en añadir  
15 gota a gota, y preferiblemente bajo agitación, la disolución que contiene  $\text{Al}^{3+}$  sobre una disolución que contiene el catión del metal divalente ( $\text{Me}^{2+}$ ) junto con el agente precipitante y el anión. El agente precipitante es preferentemente hidróxido sódico, aunque pueden utilizarse otros, que incluyen el hidróxido de amonio y la trietanolamina; el anión es preferentemente carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), aunque pueden ser otros, tales como los  
20 que intervienen habitualmente en la composición de los materiales a los que se denomina arcillas aniónicas, hidróxidos dobles laminares, hidróxidos metálicos mixtos o compuestos tipo hidrotalcita, como pueden ser:  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{SiO}_3^{2-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{BO}_3^{2-}$ ,  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{HGaO}_3^{2-}$ ,  $\text{HVO}_4^{2-}$ ,  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{IO}_3^-$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{WO}_4^{2-}$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ,  $(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})^{3-}$ ,  $(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})^{3-}$ ,  $\text{V}_{10}\text{O}_{26}^{6-}$ ,  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ , etc. En cuanto al catión metálico  
25 divalente, se tiene preferencia por que se seleccione del grupo de  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  o  $\text{Zn}^{2+}$ , aunque también puede ser  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  u otros cationes metálicos divalentes.

La disolución que contiene el metal divalente, junto con el agente precipitante y el anión, se prepara preferiblemente una vez que se conoce la concentración de aluminio en la  
30 disolución de extracción, eligiendo la concentración de la sal del catión metálico con el objeto que se obtengan sólidos con las relaciones  $\text{Me}^{2+}/\text{Al}^{3+}$  deseadas. Se tiene preferencia por el intervalo de relaciones utilizado en los Ejemplos de la presente invención, es decir, relaciones molares  $\text{Me}^{2+}/\text{Al}^{3+}$  entre 2:1 y 4:1, ambos valores incluidos.

El tiempo de reacción entre las disoluciones puede variar, aunque se considera adecuado  
35 que esté comprendido entre al menos hasta que se termine de añadir la disolución con el

aluminio y hasta un máximo de 6 horas, prefiriéndose que esté entre 1 y 6, como en los ejemplos de la presente solicitud. La reacción se lleva a cabo bajo agitación, siendo recomendable que la velocidad de agitación se encuentre en el intervalo entre 100 y 700 r.p.m.

- 5 Como resultado se genera una arcilla aniónica, que precipita. Para obtener la arcilla como tal, seca y separada de la mezcla de reacción desde la cual ha precipitado, se prefiere que el método de la invención incluya etapas posteriores en las que la arcilla es separada del sobrenadante y sometida a tratamiento térmico. La separación de la arcilla aniónica del sobrenadante puede efectuarse mediante filtración, centrifugación o decantación  
10 prefiriéndose la filtración. Y el posterior tratamiento térmico consiste preferiblemente, en someterla a una temperatura de entre 50 y 400°C, con preferencia por el intervalo de 200°C a 400°C, durante un tiempo comprendido entre 0,1 y 100 horas, siendo lo más habitual entre 0,5 y 48 horas.

La presente invención se refiere también a las arcillas aniónicas obtenidas por el método  
15 de la presente invención. Dichas arcillas responden a la fórmula  $[Me(II)_{1-x}Me(III)_x(OH)_2(A^{n-})_{x/n}] \cdot mH_2O$ , donde

M(II) es un catión divalente ( $Me^{2+}$ ),

M(III) es  $Al^{3+}$ ,

A es un anión de carga  $n$ ,

- 20  $x$  es un número racional comprendido entre 0,2 y 4, determina la densidad de carga en cada capa y la capacidad de intercambio aniónico,

$n$  representa la carga electrónica negativa del anión interlaminar y es un número entero que puede variar entre -1 y -8,

- $m$  representa las moléculas de agua presentes como agua de hidratación o como  
25 agua presente en la region interlaminar y es un número racional comprendido entre 0 y 10,

donde A,  $x$ ,  $n$  y  $m$  son de tal manera que la fórmula cumple la regla de la neutralidad de su carga total.

- Como se ha mencionado antes, se trata de arcillas aniónicas que comprenden en sus  
30 láminas cationes  $Al^{3+}$  y cationes metálicos divalentes, y aniones y agua en el espacio interlaminar. En los Ejemplos que se presentan a continuación, se describe la síntesis de arcillas aniónicas en las que el catión metálico divalente se selecciona del grupo de  $Co^{2+}$

y  $\text{Ni}^{2+}$ , el anión es  $\text{CO}_3^{2-}$  y la relación catión metálico /  $\text{Al}^{3+}$  varía entre 2:1 y 4:1. Los experimentos realizados muestran que su superficie específica varía entre 19 y 281  $\text{m}^2/\text{g}$  y su volumen total de poros está comprendido entre 0,045 y 0,685  $\text{cm}^3/\text{g}$ . Dicho grado de porosidad las hace adecuadas para ser empleadas en procesos catalíticos y de  
5 adsorción.

Los ensayos que se muestran en la sección de Ejemplos, realizados con  $\text{Co}^{2+}$  y  $\text{Ni}^{2+}$ , y con  $\text{CO}_3^{2-}$  son casos representativos de la aplicabilidad del método de la invención. De acuerdo con los conocimientos previos existentes sobre la síntesis de arcillas aniónicas y derivados de las mismas, el método se considera aplicable y adecuado para cualquier  
10 otro catión divalente y cualquier otro anión, especialmente aquellos que se han utilizado previamente o que se conoce que son válidos para la preparación de arcillas aniónicas, compuestos tipo hidrotalcita, hidróxidos dobles laminares o hidróxidos metálicos mixtos, en condiciones habituales de preparación de estos compuestos, tal como se ha expuesto previamente.

15 El método de síntesis de las arcillas aniónicas y las propiedades de las mismas se explicarán ahora con más detalle por medio de los Ejemplos y las Figuras incluidas a continuación.

### **Ejemplos**

#### **Ejemplo 1.- Obtención de arcillas aniónicas de Ni**

20 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 la extracción del aluminio mediante agentes químicos.

La extracción química se llevó a cabo empleando disoluciones acuosas de  $\text{NaHCO}_3$  (99,7%, Sigma-Aldrich),  $\text{HCl}$  (65 %, Panreac),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (98%, Panreac) y  $\text{NaOH}$  (Panreac)  
25 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 y 2 horas. Brevemente, en cada activación 2 g de escoria salina se ponen en contacto con 200  $\text{cm}^3$  de disolución de reactivo químico. La velocidad de agitación de las suspensiones fue de 500 r.p.m.  
30 Transcurrido el tiempo de reacción, las suspensiones se filtraron para separar la escoria de la disolución. La cantidad de aluminio extraída se analizó mediante ICP-radial y está comprendida entre 3 y 1609  $\text{mg}_{\text{Al}}/\text{litro}$  en función de las condiciones de tiempo de reacción, concentración del reactivo químico y temperatura (véase Tabla 1).

Tabla 1. Aluminio extraído (mg/litro) en función del reactivo químico, para una concentración del reactivo químico de 2 mol/litro y bajo condiciones térmicas de reflujo.

tiempo (min)	NaHCO <sub>3</sub> , reflujo	NaOH Reflujo	(T <sup>a</sup> )*	HCl, reflujo	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , reflujo
0	3	1007	(18)	987	1246
20	5	1352	(152)	1249	1391
60	30	1385	(417)	1296	1494
120	86	1514	(342)	1418	1609

\*Entre paréntesis el aluminio extraído a temperatura ambiente (T<sup>a</sup>).

- 5 Las arcillas aniónicas de Ni se prepararon a partir de disoluciones acuosas de Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (PA, Panreac) y Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Sigma-Aldrich) con objeto de obtener sólidos con relaciones molares Ni<sup>2+</sup>/Al<sup>3+</sup> entre 2:1 y 4:1 (véase Tabla 2). La disolución con aluminio extraído se añadió gota a gota y bajo agitación a 500 r.p.m, a la disolución resultante de disolver el nitrato de níquel y el carbonato sódico. La temperatura y el
- 10 tiempo de reacción fueron 60°C y 1h.

Tabla 2. Concentraciones de los reactivos empleados en la síntesis de arcillas aniónicas de Ni.

Muestra	Ni <sup>2+</sup> /Al <sup>3+</sup>	Al <sup>3+</sup> *	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NaOH	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> **
Ni:Al_2:1	2 : 1	6495 mg/litro	12990 mg/litro	0,8 mol/litro	0,19 mol/litro
Ni:Al_4:1	4 : 1	6564 mg/litro	26256 mg/litro	0,8 mol/litro	0,19 mol/litro

- 15 \*Aluminio extraído al tratar 2 g de escoria salina con 200 cm<sup>3</sup> de NaOH 2 mol/litro durante 2 horas.

\*\*Concentración en el volumen final.

- 20 Transcurrido el tiempo de reacción, las suspensiones se filtraron para separar el sólido de la disolución. Para secar el producto, se procedió a un calentamiento a 60°C a presión atmosférica durante 48 horas.

Las propiedades texturales de los sólidos obtenidos se determinaron mediante adsorción de N<sub>2</sub> (Air Liquide, 99,999 %) a -196°C en un equipo volumétrico estático comercial (ASAP 2010 de la casa comercial Micromeritics). Los sólidos fueron desgasificados previamente durante 24 h y a una presión inferior a 0,1 Pa. La cantidad de sólido utilizado en el experimento fue de 0,2 g.

La adsorción de N<sub>2</sub> 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. [48]:

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

siendo  $p/p^o$  la presión relativa,  $V$  el volumen de N<sub>2</sub> adsorbido en equilibrio por la muestra a la presión relativa  $p/p^o$ ,  $V_m$  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:

$$S = V_m a \frac{N_A}{\bar{V}}$$

siendo  $S$  el área superficial,  $V_m$  el volumen de monocapa,  $a$  el área ocupada por una molécula de N<sub>2</sub> adsorbido sobre la superficie de la arcilla (16,2 Å<sup>2</sup>/molec),  $N_A$  el número de Avogadro (6,023·10<sup>23</sup> molec/mol) y  $\bar{V}$  el volumen ocupado por un mol de N<sub>2</sub> a 25°C y 1 atmósfera (22.386 cm<sup>3</sup>/mol).

Los volúmenes de poros totales ( $V_{p_{Total}}$ ) se estiman a partir de los volúmenes de N<sub>2</sub> adsorbidos a un valor de presión relativa de 0,99 [48], asumiendo que la densidad del nitrógeno en los poros es igual a la del nitrógeno líquido a -196°C (0,81 g/cm<sup>3</sup>) [48].

Los resultados referentes a las propiedades texturales obtenidos para el hidróxido doble laminar sintetizado a partir de la extracción de aluminio con una disolución de NaOH de concentración 2 mol/litro y con una relación molar de Ni<sup>2+</sup>/Al<sup>3+</sup> de 2:1 se muestran a continuación en la Tabla 3. Las isotermas de adsorción-desorción de los materiales

obtenidos mediante esta preparación a varias temperaturas de tratamiento se representan en la Fig. 1.

Tabla 3. Propiedades texturales derivadas de la adsorción de N<sub>2</sub> a -196°C.

Muestra	S <sup>a</sup> (m <sup>2</sup> /g <sup>c</sup> )	Vp <sub>Total</sub> <sup>b</sup> (cm <sup>3</sup> /g <sup>c</sup> )
Ni:Al_2:1_200°C	19	0,045
Ni:Al_2:1_300°C	244	0,185
Ni:Al_2:1_400°C	281	0,214

5

<sup>a</sup> Superficie específica;

<sup>b</sup> Volumen de poros total;

<sup>c</sup> gramos de muestra desgasificada

Estos materiales también fueron caracterizados mediante difracción de rayos X utilizando un difractómetro SIEMENS, modelo D5000. Un ejemplo representativo se presenta en la Fig. 2.

Los resultados de difracción de rayos X incluidos en la Fig. 2 confirman la obtención de las arcillas aniónicas de Ni. Por tanto, el método presentado en esta invención permite obtener arcillas aniónicas a partir de aluminio extraído de residuos procedentes de la industria del aluminio. En el caso de los resultados texturales incluidos en la Tabla 3, el método presentado en esta invención permite también obtener sólidos con valores altos de superficie específica y de volumen de poros, sólidos que serán adecuados para aplicarlos como adsorbentes y como catalizadores.

#### 20 Ejemplo 2.- Obtención de arcillas aniónicas de Co

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 la extracción del aluminio mediante agentes químicos.

Las arcillas aniónicas de Co se prepararon a partir de disoluciones acuosas de Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (99%, Sigma-Aldrich) y Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Sigma-Aldrich) con objeto de obtener sólidos con relaciones molares Co<sup>2+</sup>/Al<sup>3+</sup> entre 2:1 y 4:1 (véase Tabla 4). La disolución con aluminio extraído se añade gota a gota y bajo agitación, a la disolución resultante de

disolver el nitrato de níquel y el carbonato sódico. La temperatura y el tiempo de reacción fueron 60°C y 1h.

5 Tabla 4. Concentraciones de los reactivos empleados en la síntesis de arcillas aniónicas de Co.

Muestra	Co <sup>2+</sup> /Al <sup>3+</sup>	Al <sup>3+</sup> *	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NaOH	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> **
Co:Al_2:1	2 : 1	6322 mg/litro	12644 mg/litro	0,8 mol/litro	0,19 mol/litro
Co:Al_4:1	4 : 1	6584 mg/litro	26336 mg/litro	0,8 mol/litro	0,19 mol/litro

\*Aluminio extraído al tratar 2 g de escoria salina con 200 cm<sup>3</sup> de NaOH 2 mol/litro durante 2 horas.

\*\*Concentración en el volumen final.

- 10 Los resultados referentes a las propiedades texturales obtenidos para el hidróxido doble laminar sintetizado a partir de la extracción de aluminio con una disolución de NaOH de concentración 2 mol/litro y con una relación molar de Co<sup>2+</sup>/Al<sup>3+</sup> de 2:1 se muestran a continuación en la Tabla 5. Las isothermas de adsorción-desorción de los materiales obtenidos mediante esta preparación a varias temperaturas de tratamiento se
- 15 representan en la Fig. 3.

Tabla 5. Propiedades texturales derivadas de la adsorción de N<sub>2</sub> a -196°C.

Muestra	S <sup>a</sup> (m <sup>2</sup> /g <sup>c</sup> )	Vp <sub>Total</sub> <sup>b</sup> (cm <sup>3</sup> /g <sup>c</sup> )
Co:Al_2:1_200°C	97	0,541
Co:Al_2:1_300°C	186	0,677
Co:Al_2:1_400°C	189	0,685

<sup>a</sup> Superficie específica;

<sup>b</sup> Volumen de poros total;

<sup>c</sup> gramos de muestra desgasificada

20

Estos materiales también fueron caracterizados mediante difracción de rayos X utilizando un difractor SIEMENS, modelo D5000. Un ejemplo representativo se presenta en la Fig. 2.

Los resultados de difracción de rayos X incluidos en la Fig. 2 confirman la obtención de las arcillas aniónicas de Ni. Por tanto, el método presentado en esta invención permite obtener arcillas aniónicas a partir de aluminio extraído de residuos procedentes de la industria del aluminio. En el caso de los resultados texturales incluidos en la Tabla 5, el  
5 método presentado en esta invención permite también obtener sólidos con valores altos de superficie específica y de volumen de poros, sólidos que serán adecuados para aplicarlos como adsorbentes y como catalizadores.

## REIVINDICACIONES

1. Un método para la preparación de arcillas aniónicas a partir de escorias salinas procedentes de procesos de reciclaje del aluminio, que comprende las etapas de:
  - a. poner en contacto la escoria salina con una disolución acuosa ácida o básica;
  - 5 b. dejar reaccionar la disolución con la escoria salina
  - c. separar la escoria salina de la fase acuosa con  $Al^{3+}$  resultante;
  - d. añadir la disolución acuosa resultante de la etapa c), gota a gota y en caliente, sobre una disolución que contiene cationes metálicos divalentes junto con un agente precipitante y con los aniones destinados a ocupar la  
10 zona interlaminar;
  - e. dejar reaccionar al menos hasta que se termine de añadir la disolución con el aluminio y hasta un máximo de 6 horas.
2. El método según la reivindicación 1, que comprende las etapas adicionales de:
  - f. separar el sólido formado en e) del sobrenadante;
  - 15 g. someter el sólido obtenido en f) a tratamiento térmico.
3. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en el que la escoria salina de la etapa a) procede de un proceso de segunda fusión del aluminio que ha tenido lugar en hornos rotatorios de eje fijo.
4. El método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que:
  - 20 i) la relación entre la cantidad de escoria salina y el volumen de disolución acuosa ácida o básica con la que se pone en contacto en la etapa a) está comprendida entre 10 g/litro y 100 g/litro;
  - ii) la escoria salina y la disolución acuosa se ponen en contacto en la etapa a) y se dejan en la etapa b) a una temperatura comprendida entre temperatura ambiente y la  
25 temperatura de reflujo, y a presión atmosférica o superior;
  - iii) el tiempo de contacto entre la escoria salina y la disolución acuosa en la etapa b) está en el intervalo de 0 a 2 horas.
5. El método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la disolución acuosa de la etapa a) tiene un pH inferior a 2 o superior a 10.

6. El método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que en la disolución acuosa de la etapa a) se prepara añadiendo uno o más compuestos ácidos o uno o más compuestos básicos a concentraciones comprendidas entre 0 y 2 mol/litro.
7. El método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la disolución acuosa de la etapa a) se prepara
- añadiendo a agua un ácido seleccionado entre ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ), ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) o ácido clorhídrico ( $\text{HCl}$ ), o
  - añadiendo a agua una base seleccionada entre hidróxido sódico ( $\text{NaOH}$ ) o bicarbonato sódico ( $\text{NaHCO}_3$ ).
8. El método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la etapa c) de separación de la escoria salina de la disolución acuosa de extracción resultante se lleva a cabo mediante filtración, centrifugación o decantación del sobrenadante tras dejar en reposo la mezcla de escoria salina y disolución acuosa.
9. El método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que los cationes metálicos divalentes de la disolución sobre la cual se vierte gota a gota la solución resultante de la etapa c) se seleccionan del grupo de  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Ca}^{2+}$ .
10. El método según la reivindicación 9, en el que los cationes metálicos divalentes son cationes  $\text{Co}^{2+}$  o cationes  $\text{Ni}^{2+}$ .
11. El método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el anión destinado a ocupar la zona interlaminar de la arcilla y presente en la disolución sobre la cual se vierte gota a gota la solución resultante de la etapa c) se selecciona del grupo de  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{SiO}_3^{2-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{BO}_3^{2-}$ ,  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{HGaO}_3^{2-}$ ,  $\text{HVO}_4^{2-}$ ,  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{IO}_3^-$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{WO}_4^{2-}$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ,  $(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})^{3-}$ ,  $(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})^{3-}$ ,  $\text{V}_{10}\text{O}_{26}^{6-}$ ,  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ .
12. El método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el agente precipitante presente en la disolución sobre la cual se vierte gota a gota la disolución acuosa resultante de la etapa c) es  $\text{NaOH}$ .
13. El método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que incluye una etapa intermedia adicional en la que se determina la concentración de  $\text{Al}^{3+}$  presente en la disolución acuosa resultante de la etapa c) antes de preparar la disolución que contiene

cationes metálicos divalentes junto con un agente precipitante y con los aniones destinados a ocupar la zona interlaminar y que se utiliza en la etapa d).

14. El método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la disolución de la etapa d) que contiene cationes metálicos divalentes junto con un agente precipitante y con los aniones destinados a ocupar la zona interlaminar se prepara  
5 previamente a la etapa d) de manera que la relación molar catión metálico divalente /  $Al^{3+}$  tenga un valor de 2:1 a 4:1.

15. El método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la disolución acuosa con  $Al^{3+}$  resultante de la etapa c) está a una temperatura mínima de  
10 40-60°C cuando se añade en la etapa d) a la disolución que contiene cationes metálicos divalentes junto con un agente precipitante y los aniones destinados a ocupar la zona interlaminar.

16. El método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la temperatura de reacción en la etapa e) se mantiene en un valor de al menos 40-60°C.

15 17. El método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el tiempo de reacción en la etapa e) está comprendido entre 1 y 6 horas y la reacción tiene lugar con agitación a un velocidad de 100 a 700 r.p.m..

18. El método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que se llevan a cabo las etapas f) y g) reivindicadas en la reivindicación 2.

20 19. El método según la reivindicación 18, en el que

i) la etapa f) se lleva a cabo separando el sólido formado en la etapa e) del sobrenadante mediante filtración, y

ii) la etapa g) se lleva a cabo sometiendo el sólido obtenido en la etapa f) a un tratamiento térmico a una temperatura de entre 50°C y 400°C y durante un tiempo  
25 comprendido entre 0,1 y 100 horas.

20. El método según la reivindicación 2, en el que:

en la etapa a), 2 g de escoria salina procedente de procesos de segunda fusión del aluminio se ponen en contacto con 0,2 litros de una disolución acuosa de NaOH de concentración de 2 mol/litro,

en la etapa b), la escoria salina y la disolución acuosa se dejan reaccionar durante un tiempo de reacción de 2 horas, a una velocidad de agitación de 500 r.p.m., bajo condiciones térmicas de reflujo,

en la etapa c) la escoria salina se separa de la fase acuosa con  $\text{Al}^{3+}$  resultante  
5 mediante filtración,

antes de realizar la etapa d), se determina la concentración de  $\text{Al}^{3+}$  presente en la disolución acuosa resultante de la etapa c),

la etapa d) se realiza con una disolución que contiene cationes metálicos divalentes junto con un agente precipitante y con los aniones destinados a ocupar la zona  
10 interlaminar, disolución que se prepara antes de realizar la etapa d) de manera que la relación cationes metálicos divalentes /  $\text{Al}^{3+}$ , tras añadir todo el  $\text{Al}^{3+}$  en la etapa d), tiene un valor de 2:1 o 4:1, el catión metálico se selecciona de entre  $\text{Co}^{2+}$  y  $\text{Ni}^{2+}$ , el agente precipitante es  $\text{NaOH}$  y los aniones son aniones  $\text{CO}_3^{2-}$ ,

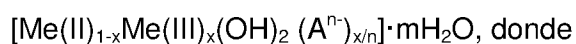
en la etapa e), el tiempo de reacción es de 1 hora y la temperatura de reacción es  
15 de  $60^\circ\text{C}$ ,

en la etapa f) se separa el sólido formado en la etapa e) del sobrenadante mediante filtración,

en la etapa g), el sólido obtenido en la etapa f) se somete a un tratamiento térmico a una temperatura de  $60^\circ\text{C}$  durante un tiempo 1 hora.

20 21. Una arcilla aniónica obtenida por el procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20.

22. Arcilla aniónica según la reivindicación 21, que responde a la fórmula:



M(II) es un catión divalente ( $\text{Me}^{2+}$ ),

25 M(III) es un catión trivalente ( $\text{Al}^{3+}$ ),

A es un anión de carga  $n$ ,

$x$  es un número racional comprendido entre 0,2 y 4, determina la densidad de carga en cada capa y la capacidad de intercambio aniónico,

$n$  representa la carga electrónica negativa del anión interlaminar y es un número  
30 entero que puede variar entre  $-1$  y  $-8$ ,

m representa las moléculas de agua presentes como agua de hidratación o como agua presente en la region interlaminar y es un número racional comprendido entre 0 y 10,

donde A, x, n y m son de tal manera que la fórmula cumple la regla de la neutralidad de su carga total.

23. Arcilla aniónica según la reivindicación 21 o 22, que comprende en sus láminas cationes  $Al^{3+}$  y cationes metálicos divalentes, y aniones y agua en el espacio interlaminar.

24. Arcilla aniónica según la reivindicación 23, en el que los cationes metálicos divalente se selecciona del grupo de  $Co^{2+}$  y  $Ni^{2+}$ , el anión es  $CO_3^{2+}$  y la relación catión metálico /  $Al^{3+}$  varía entre 2:1 y 4:1.

25. Arcilla aniónica según la reivindicación 23 o 24, cuya superficie específica varía entre 19 y 281  $m^2/g$  y cuyo volumen total de poros comprendido entre 0,045 y 0,685  $cm^3/g$ .

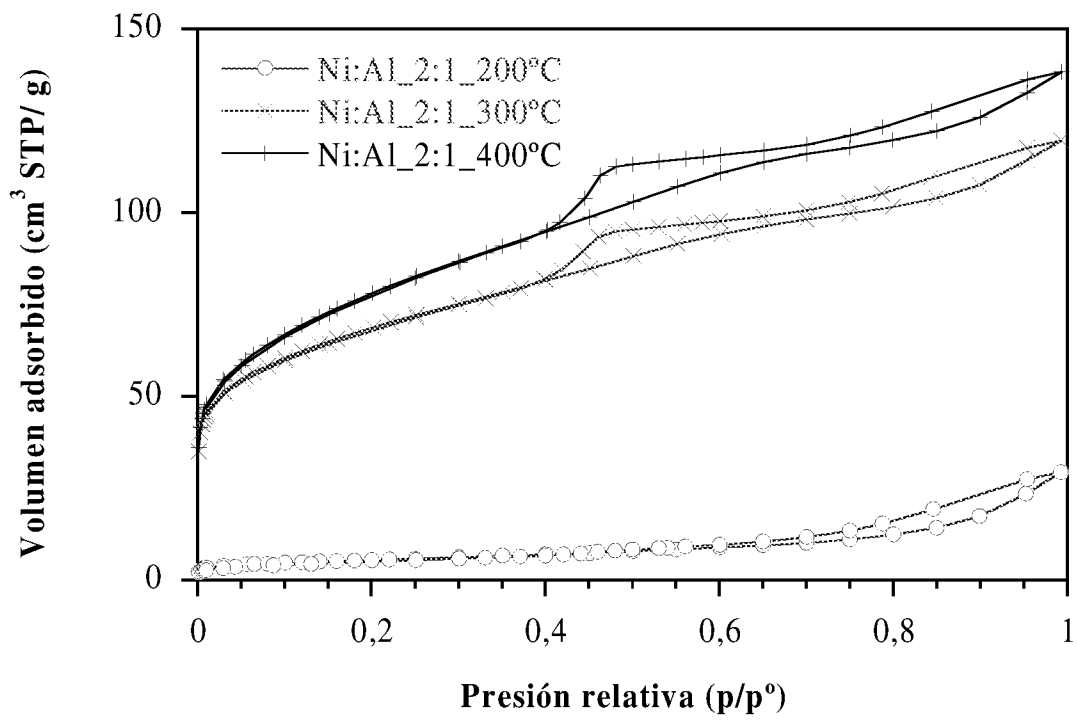


Fig 1

2/3

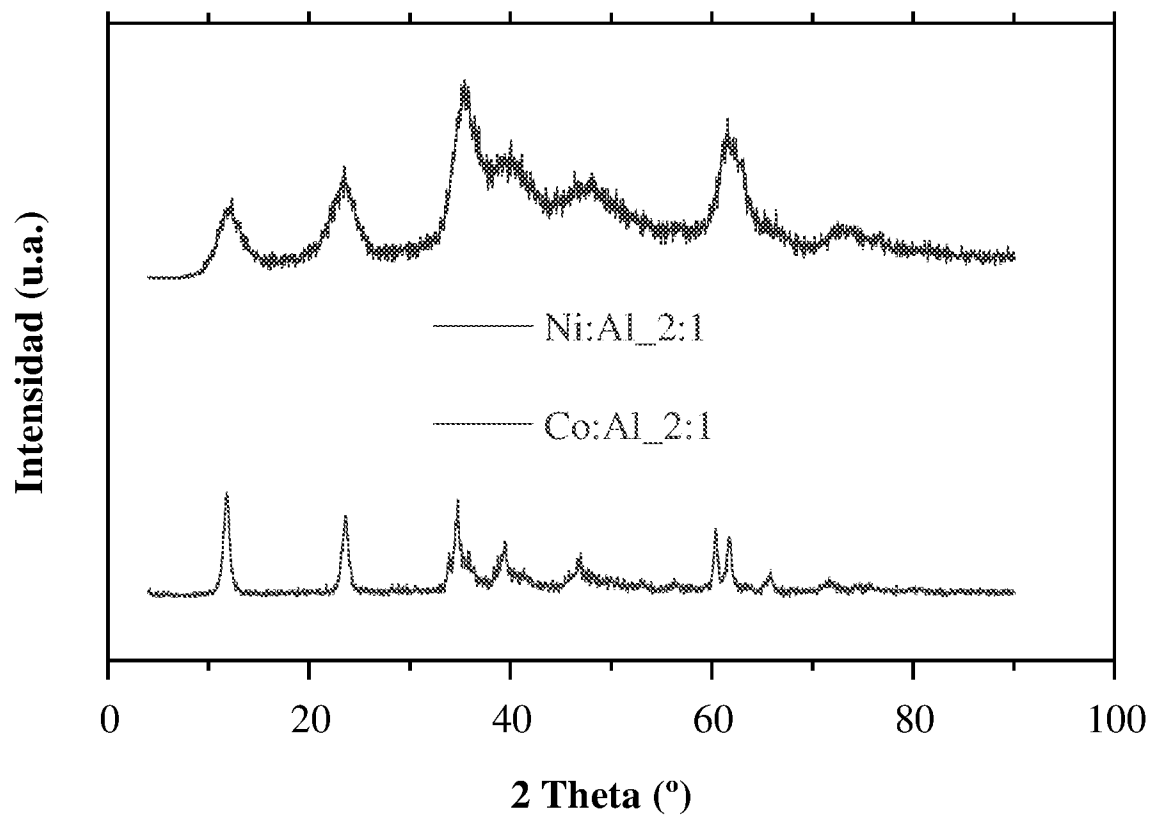


Fig. 2

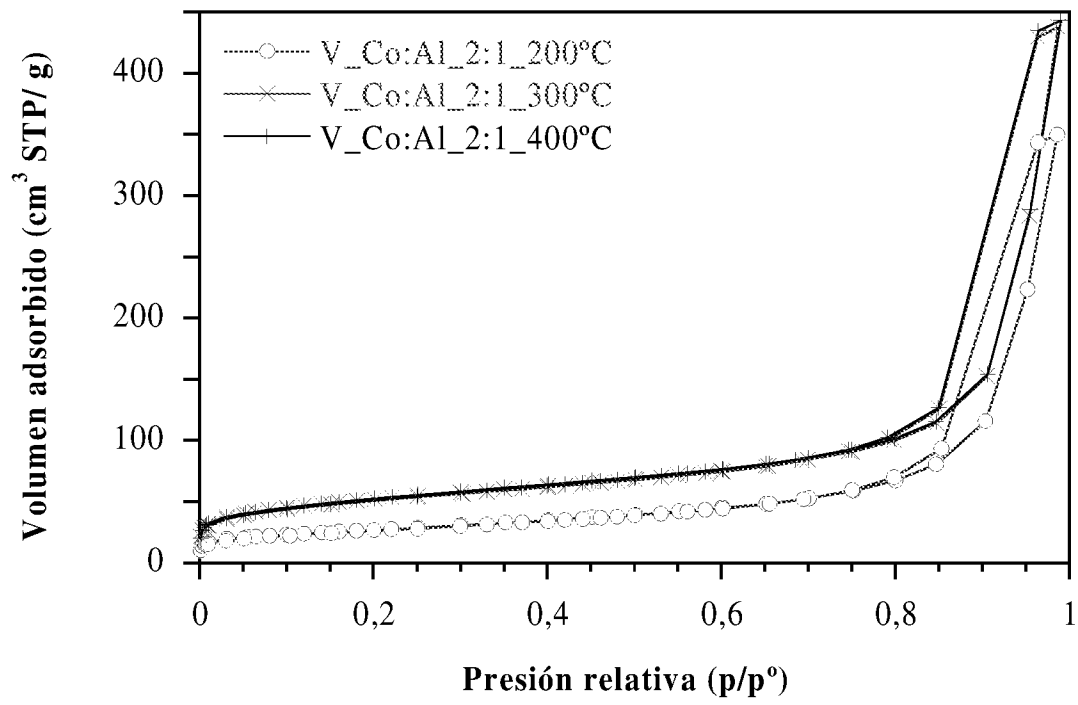


Fig. 3

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/ES2017/070835

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

**See extra sheet**

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01F, B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPODOC, INVENES

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2005261381 A1 (BRINGLEY JOSEPH F ET AL.) 24/11/2005, examples 5-6	1-25
A	US 4454244 A (WOLTERMANN GERALD M) 12/06/1984, example 3	1-25
A	GALINDO R et al.. Hydrotalcite-like compounds: A way to recover a hazardous waste in the aluminium tertiary industry. Applied Clay Science ELSEVIER, AMSTERDAM, NL. Kim Jinwook; Oh Jae-Min; He Hongping; Yuan Peng; Choy Jin-Ho; Cho Hyen Goo, 21/05/2014, Vol. 95, Pages 41 - 49, ISSN 0169-1317, <DOI: doi:10.1016/j.clay.2014.03.022>	1-25

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance.</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure use, exhibition, or other means.</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>
--	--

Date of the actual completion of the international search  
13/04/2018

Date of mailing of the international search report  
**(16/04/2018)**

Name and mailing address of the ISA/

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS  
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)  
Facsimile No.: 91 349 53 04

Authorized officer  
J. Peces Aguado

Telephone No. 91 3496870

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/ES2017/070835

C (continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of documents, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>GALINDO R et al.. Synthesis and characterization of hydrotalcites produced by an aluminium hazardous waste: A comparison between the use of ammonia and the use of triethanolamine. Applied Clay Science, 20150801 ELSEVIER, AMSTERDAM, NL. Kim Jinwook; Oh Jae-Min; He Hongping; Yuan Peng; Choy Jin-Ho; Cho Hyen Goo, 01/08/2015, Vol. 115, Pages 115 - 123, ISSN 0169-1317, &lt;DOI: doi:10.1016/j.clay.2015.07.032&gt;</p>	1-25

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2017/070835

## Information on patent family members

Patent document cited in the search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US2005261381 A1	24.11.2005	WO2005113122 A2 WO2005113122 A3 US7312252 B2	01.12.2005 29.12.2005 25.12.2007
-----			
US4454244 A	12.06.1984	JPS59207806 A JPH0249243B B2 EP0131685 A2 EP0131685 A3 DE3485888T T2 CA1209785 A AT79837T T	26.11.1984 29.10.1990 23.01.1985 10.08.1988 04.03.1993 19.08.1986 15.09.1992
-----			

**CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

*C01F7/16* (2006.01)

*C01F7/18* (2006.01)

*C01F7/20* (2006.01)

*B01J21/04* (2006.01)

*B01J21/06* (2006.01)

*B01J20/08* (2006.01)

*B01J37/03* (2006.01)

# INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº  
PCT/ES2017/070835

## A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

**Ver Hoja Adicional**

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y CIP.

## B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)  
C01F, B01J

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

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

EPODOC, INVENES

## C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
A	US 2005261381 A1 (BRINGLEY JOSEPH F ET AL.) 24/11/2005, ejemplos 5-6	1-25
A	US 4454244 A (WOLTERMANN GERALD M) 12/06/1984, ejemplo 3	1-25
A	GALINDO R et al.. Hydrotalcite-like compounds: A way to recover a hazardous waste in the aluminium tertiary industry. Applied Clay Science ELSEVIER, AMSTERDAM, NL. Kim Jinwook; Oh Jae-Min; He Hongping; Yuan Peng; Choy Jin-Ho; Cho Hyen Goo, 21/05/2014, Vol. 95, Páginas 41 - 49, ISSN 0169-1317, <DOI: doi:10.1016/j.clay.2014.03.022>	1-25

En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentos

Los documentos de familias de patentes se indican en el anexo

* Categorías especiales de documentos citados:	"T" documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.
"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.	"X" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.
"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.	"Y" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.
"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).	"&" documento que forma parte de la misma familia de patentes.
"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.	
"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.	

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.  
13/04/2018

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional.  
**16 de abril de 2018 (16/04/2018)**

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional  
OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS  
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)  
Nº de fax: 91 349 53 04

Funcionario autorizado  
J. Peces Aguado  
Nº de teléfono 91 3496870

# INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº

PCT/ES2017/070835

C (Continuación).		DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES
Categoría *	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
A	<p>GALINDO R et al.. Synthesis and characterization of hydrotalcites produced by an aluminium hazardous waste: A comparison between the use of ammonia and the use of triethanolamine. Applied Clay Science, 20150801 ELSEVIER, AMSTERDAM, NL. Kim Jinwook; Oh Jae-Min; He Hongping; Yuan Peng; Choy Jin-Ho; Cho Hyen Goo, 01/08/2015, Vol. 115, Páginas 115 - 123, ISSN 0169-1317, &lt;DOI: doi:10.1016/j.clay.2015.07.032&gt;</p>	1-25

# INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº

Informaciones relativas a los miembros de familias de patentes

PCT/ES2017/070835

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de Publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de Publicación
US2005261381 A1	24.11.2005	WO2005113122 A2 WO2005113122 A3 US7312252 B2	01.12.2005 29.12.2005 25.12.2007
----- US4454244 A	----- 12.06.1984	----- JPS59207806 A JPH0249243B B2 EP0131685 A2 EP0131685 A3 DE3485888T T2 CA1209785 A AT79837T T	----- 26.11.1984 29.10.1990 23.01.1985 10.08.1988 04.03.1993 19.08.1986 15.09.1992
-----	-----	-----	-----

**CLASIFICACIONES DE INVENCION**

*C01F7/16* (2006.01)

*C01F7/18* (2006.01)

*C01F7/20* (2006.01)

*B01J21/04* (2006.01)

*B01J21/06* (2006.01)

*B01J20/08* (2006.01)

*B01J37/03* (2006.01)