Revista CIENCIA EN REVOLUCIÓN

Calderón et al., Vol. 5, Nº 16, 124–139, septiembre–diciembre, 2019.

Tech Note: Recovery and reuse of aluminium dross by the secondary industry

Román Calderón, Jiraleiska Hernández,* Magaly Henríquez
Gerencia de Proyectos de Investigación, Desarrollo e innovación,
Centro Nacional de Tecnología Química, Caracas, Venezuela.

Abstract

This technical note is intended to present the consulted research related to the treatment of aluminum slags, obtained as secondary products in the industrial processing of bauxite to extract metallic aluminum. By virtue of to this environmental risk, produced by the improper disposal of aluminum waste, scientists and engineers, concerned about this situation, have dedicated time and economic resources to achieve the deactivation of aluminum slags, using three main technologies: stabilization, vitrification and sintering. These processes chemically convert aluminum slags into materials for domestic or industrial use with high added value. These methods have been used sucessfully in the ceramics and construction, wastewater treatment and metal extraction and purification industries, of great importance in metallurgy. The reuse of aluminum dross allows saving of non renewable resources, disminishes solid wastes volumen and reduces the emission of toxic and green house gases (GHG).
Keywords: aluminum slags, wastewater treatment, composites, ceramics, new materials.

Nota técnica: Recuperación y reutilización de las escorias de aluminio en la industria secundaria

Resumen

Esta nota técnica tiene como propósito presentar las investigaciones consultadas en relación con en el tratamiento de las escorias de aluminio que se obtienen como productos secundarios en el procesamiento industrial de la bauxita para extraer el aluminio metálico. En virtud del riesgo ambiental, producida por la disposición indebida de los residuos de aluminio, científicos e ingenieros, preocupados por esta situación, han dedicado tiempo y recursos económicos para lograr la desactivación de las escorias de aluminio, empleando tres tecnologías principales: estabilización, vitrificación y sinterización. Estos procesos convierten químicamente las escorias de aluminio en materiales de uso doméstico o industrial con alto valor agregado. Estos métodos han sido utilizados con éxito en las industrias de la cerámica y la construcción, el tratamiento de aguas residuales y la extracción y purificación de metales, de gran importancia en metalurgia. La reutilización de las escorias de aluminio contribuye al ahorro de materiales no renovables, disminuye el volumen de desechos sólidos en los rellenos industriales y reduce la emisión de gases tóxicos y de invernadero (GHG).
Palabras clave: Escorias de aluminio, tratamiento de aguas residuales, compósitos, cerámicas, nuevos materiales.

Recibido: octubre 2019;
Aceptado: diciembre 2019.
Autor para correspondencia: J. Hernández e–mail: publicacionesgpidi.cntq@gmail.com

1. Introducción

El aluminio es un elemento químico representado por el símbolo Al y número atómico 13, perteneciente al grupo IIIA. El aluminio no es un bioelemento o elemento esencial para los organismos vivos por la dificultad de su asimilación. El aluminio es un elemento muy reactivo. En presencia del oxígeno atmosférico, forma una capa muy estable de óxido de aluminio, Al_2O_3, que se fortalece durante el proceso electroquímico, de acuerdo con el procedimiento Eloxal. El potencial estándar de reducción del aluminio, igual a – 1,66 V, indicador de su poder reductor. El elemento se encuentra en minerales como el feldespato, la mica y la alúmina, así como en la bauxita; también en la forma de criolita, de fórmula química Na_3AlF_6 [1].



Figura 1: Presentación física del óxido de aluminio.

El óxido de aluminio (ver Figura 1), de fórmula química Al_2O_3 se presenta en dos formas alotrópicas: γ-Al_2O_3 y α-Al_2O_3. La forma γ, estable a 400 °C, se transforma en la forma α, estable a una temperatura superior a 1000 °C. Debido a su elevada reactividad química y a su escaso aprovechamiento por los organismos vivos, se considera al aluminio como un potencial riesgo para la salud y para la contaminación ambiental. Industrialmente, el aluminio se prepara a partir de la bauxita por un método electroquímico, descubierto en 1886 por Charles Hall y Paul Héroult, como afirman Mahinroosta y Allahverdi [2].

De acuerdo con el procedimiento para su obtención, la bauxita "se purifica por disolución en hidróxido de sodio y se vuelve a precipitar usando dióxido de carbono. Se disuelve entonces en criolita de 800 °C a 1000 °C y se electroliza la fusión"[1].

En virtud de su caracter anfotero, la bauxita se convierte en aluminato de sodio (ver Ecuación (1)) [2]

$$Al_2O_3{\cdot}x\,H_2O + 2\,NaOH \longrightarrow 2\,NaAlO_2 + (x+1)\,H_2O. \quad (1)$$

La función del NaOH es reprecipitar la alúmina en la forma de hidróxido de aluminio, $Al(OH)_3$, el cual se calcina finalmente, formando la α–alúmina en el horno electrolítico, a la temperatura de 1000 °C (ver Ecuación (2)) [3]

$$Al(OH)_3 \xrightarrow{300^\circ C} \gamma\text{-}Al_2O_3 \xrightarrow{1000^\circ C} \alpha\text{-}Al_2O_3. \quad (2)$$

En el proceso de electrólisis, la forma α–Al_2O_3 de la alúmina se reduce, formando el aluminio metálico en el cátodo; el oxígeno molecular se mueve hacia el ánodo y reacciona con el electrodo de grafito.

$$2\,Al_2O_3 + 3\,C \longrightarrow 4\,Al + 3\,CO_2. \quad (3)$$

Debido a su elevada reactividad química y a su escaso aprovechamiento por los organismos vivos, se considera al aluminio como un riesgo potencial para la salud del hombre y una fuente importante de contaminación ambiental. El tratamiento de los residuos de aluminio ha sido estudiado debido a su creciente demanda en el mercado mundial.

Mahinrrosta y Allaverdi [2] que de las 56 millones de toneladas de aluminio procesadas en el año 2010, 18 millones de toneladas han sido recicladas. Para el año 2020, se espera un reciclaje de unos 31 millones de toneladas de aluminio, provenientes de la industria secundaria suponiendo que la demanda mundial de aluminio alcance la cantidad de 97 millones de toneladas.

A pesar de la creciente demanda de aluminio, los autores afirman que los efectos contaminantes pueden reducirse si se toman medidas como el reuso, el reciclaje y la reducción de materia prima en su producción [2].

En cuanto a la producción industrial del aluminio, se conocen dos tipos de industria: la primaria y la secundaria. La industria primaria se refiere a la producción inicial del aluminio a partir de la bauxita. En la industria primaria, se genera el aluminio en su estado metálico o elemental, como el producto deseado, pero también se forman otros subproductos contaminantes ambientales, que

resultan perjudiciales si se disponen indebidamente en rellenos industriales clasificados por las siglas en inglés RMSW (raw municipal solid wastes) [2].

Entre los subproductos tóxicos generados en la extracción de la alúmina se pueden mencionar el lodo rojo, de alta alcalinidad, las escorias blancas y negras, así como la torta de sal. Las escorias de aluminio, objeto de estudio de la presente nota técnica, están compuestas por una mezcla del metal puro y de materiales no metálicos, como sales y óxidos.

Entre las escorias de aluminio, se distinguen dos clases: las blancas y las negras, las cuales se diferencian por su contenido de aluminio metálico. Las escorias blancas se producen en la industria primaria y contiene más del 50 % de aluminio metálico, mientras que las escorias negras provienen de la industria secundaria y contienen menor proporción en masa de aluminio, entre 5 % y 20 % [2].

La industria secundaria se refiere al procesamiento de los residuos de aluminio generados en la industria primaria: lodo, escorias y la torta de sal, con dos propósitos fundamentales: reducir la disposición de desechos tóxicos en los rellenos industriales y aumentar la eficiencia en la producción de aluminio, por medio de su recuperación y/o reutilización en otros tipos de materiales útiles.

Esta nota técnica está orientada al abordaje de las investigaciones relacionadas con la industria secundaria de la producción de aluminio y se produce con la finalidad de dar respuesta a la solicitud formulada por el Ministerio del Poder Popular para el Ecosocialismo, orientada a tomar decisiones acerca de los problemas de contaminación ambiental que se producen por la indebida disposición de los desechos tóxicos del aluminio resultantes del procesamiento industrial de este importante metal.

2. Metodología

La metodología empleada se basó en una búsqueda sistemática, utilizando diferentes fuentes electrónicas, en las que se aplicó la metodología de Vigilancia e Inteligencia Tecnológica, mediante el diseño de una estrategia de búsqueda. Se seleccionaron las palabras clave (keywords) relacionadas con la investigación para elaborar ecuaciones, que fueron introducidas en diferentes plataformas de búsqueda de patentes y publicaciones científicas. Además aplicaron filtros de información, según los atributos disponibles en la plataforma utilizada. Se identificó la reutilización de las escorias de aluminio en la manufactura de productos industriales útiles como Factor de Vigilancia Crítica (FVC). Los datos fueron registrados y analizados, seleccionando los documentos de mayor interés según el Factor de Vigilancia Crítica identificado.

3. Discusión de resultados

Las fuentes bibliográficas consultadas se agrupan para su análisis en dos bloques temáticos, de acuerdo con los siguientes criterios, valorización de las escorias de aluminio en la industria secundaria, con miras a su incorporación en compósitos cerámicos de alto valor agregado y la reutilización de las escorias de aluminio en aplicaciones industriales, como el tratamiento de aguas residuales, producción de zeolitas y extracción de metales. A continuación se realiza una exposición detallada de los aspectos antes mencionados.

La valorización de las escorias de aluminio en la industria secundaria.

La manufactura de cerámicas.

La cerámica de vidrio es un producto diseñado ecológicamente para la conversión de las escorias de aluminio. Krstić et al. [4].

En el campo de la ingeniería decorativa, Aydin y Aydin [5] señalan que se han propuesto cerámicas y otros tipos de vidrios para la estabilización de las escorias de aluminio. Los autores explican que las “cerámicas de vidrio son materiales cristalinos que se forman durante la vitrificación controlada del vidrio”.

Stanisavljević et al. [6] exponen que se emplean procesos fisicoquímicos como la encapsulación y la construcción de cementos modificados, las zeolitas, los silicatos de calcio y los sulfoaluminatos para la inmovilización de los restos de aluminio. Sin embargo, advierten que el “costo de energía para los procesos de sinterización y vitrificación es alto,

porque operan con temperaturas en el rango entre 1100 °C a 1700°C, durante un periodo de tiempo de, por lo menos, 3 horas".

El objetivo principal de las investigaciones consultadas y las patentes aplicadas concernientes a la reutilización de las escorias de aluminio, consiste en convertir el material de desecho sólido contaminante en un compósito lo suficientemente insoluble y, al mismo tiempo, inocuo a la salud y al ambiente, con la finalidad de que se cumplan las regulaciones ambientales. La sinterización es una técnica, según la cual, los metales tóxicos son transformados químicamente o por un cambio de fase, en una estructura estable, confinando los agentes contaminados aún en condiciones críticas, como altas temperaturas o medios ácidos o básicos. Un ejemplo de la aplicación de la técnica de sinterización es la preparación de cerámicas [6].

Un ejemplo de la aplicación de la técnica de sinterización es la preparación de cerámicas. Un proceso industrial para producir material transparente de cerámica, a partir del óxido de aluminio es el reportado por la patente ES2593320, de la empresa aplicante Ceram GmbH. En esta innovación, se produce un cuerpo sinterizado de material cerámico de óxido de aluminio transparente. Según el método, se utiliza arcilla con un grado de pureza igual o inferior a 99,99 % [7].

Las patentes ES2064033 [8], BR9510530A [9] y TW201300545A [10] también reportan la fabricación de cerámicas vítreas.

Compósitos sinterizados livianos.

La patente JP4462526B2 de los aplicantes Japan Science & Tech Corp, Univ Tokai, Mabushi Kensetsu Co Ltd, Sanko Co Inc y Shinku Flex KK, reportan un método para la preparación de un material sinterizado liviano a partir de la mezcla de escorias de aluminio, con una proporción entre 25-50 %, cenizas PS, entre 25-50 % y residuos de vidrio, entre 20-30 % en peso. En la patente, se informa que utilizan un aparato sencillo, económico en los costos del proceso de fundición y el producto sinterizado es más poroso y liviano, lo cual amplía las posibilidades de su utilización, en comparación con el compósito tradicional. [11]. La patente JP2002047074A también reporta la fabricación de un compósito sinterizado liviano, que utiliza las escorias de aluminio como materia prima [12].

Mullitas.

Chargui *et al.* [13] señalan que los restos de aluminio pueden actuar como aditivos en los procesos de solidificación con arcillas. El proceso se conoce con el nombre de mullitización, ya que el producto sinterizado es la mullita, que es una mezcla de caolín y escorias de aluminio, que conforma una de las cerámicas más usadas y estudiadas; su composición varía entre 3 Al_2O_3· 2 SiO_2 y 2 Al_2O_3· SiO_2.

La mullita se fabrica por una reacción en la fase sólida, de mezclas de los óxidos Al_2O_3 y SiO_2, a temperaturas superiores a 1400 °C. Si los precursores son arcillas de tipo aluminosilicato, se produce la mullita por procesos a temperaturas inferiores a 1300 °C. La mullita primaria es mullitizada para obtener una mullita secundaria, incorporando alúmina, hidróxidos de aluminio o escorias de aluminio a la mullita primaria [13].

La mullita es utilizada en múltiples aplicaciones, que van desde el campo refractario, hasta aplicaciones técnicas. Posee excelentes propiedades termomecánicas, lo cual le permite utilizarla como elemento estructural de motores térmicos y hornos. Es un material muy estable a presión atmosférica y en intervalo de temperaturas entre la ambiental y la de fusión; igualmente, es resistente a los agentes químicos y al choque térmico.

Sule y Sigalas [14] señalan que la fórmula química de la mullita es $Al_6Si_{12}O_{13}$, y que debido a sus propiedades termomecánicas, es un material ampliamente usado en componentes estructurales, electrónicos y ópticos. Desde el punto de vista industrial, se obtienen grandes ventajas cuando se combinan diferentes materiales que resulten en la formación de un compósito con un conjunto de propiedades deseadas, según el uso al cual está destinado el producto final.

La patente CN107285774A, del aplicante Shenhua Group Corp Ltd reporta la preparación de la mullita usando lodo blanco o ceniza volante como materia prima. El lodo blanco es una mezcla de residuos que resultan de la extracción de aluminio o de los minerales que contienen este metal [15].

La patente CN107915491A, del aplicante Wuhu Qiankai Material Tech Co Ltd, presenta un método para la preparación de un material cerámico con excelentes propiedades mecánicas. En el invento, se emplea una mezcla secundaria que contiene bauxita, mullita, escorias de aluminio y otros compuestos inorgánicos, como materia prima para la fabricación de ladrillos refractarios de alta resistencia, destinados a la construcción de hornos de cemento [16].

La patente CN107500788A también utiliza la mullita como materia prima para la fabricación de ladrillos refractarios aislantes [17].

Eichler y Lesniak [18] señalan que el nitruro de boro (BN) fue sintetizado por Balmain en el año 1842, a partir de ácido bórico y cianuro de calcio. En virtud de su estructura atómica, el nitruro de boro ha sido empleado en numerosas aplicaciones, entre las que se cuentan la metalización, la industria cosmética, la industria automotriz, los hornos de alta temperatura, industrias térmicas, etc. El BN es isoelectrónico con el carbono; por esta razón, es conocido como "grafito blanco".

Las patentes CN107857598A [19] y CN104876556A [20] reportan la preparación de la mullita boronitruro (BN) para hornos de fundición.

Geopolímeros, cementos y concretos modificados con escorias de aluminio.

Las escorias de aluminio pueden ser utilizadas ampliamente en la industria de la construcción, especialmente en la producción de cemento modificado y concreto con propiedades mecánicas superiores al cemento Portland.

Mehta y Siddique [21] señalan que la principal desventaja en la producción industrial del cemento es la emisión de gases de efecto invernadero, como el dióxido de carbono. Se estima que por 1 Kg de cemento Portland, se libera al ambiente 1 Kg de CO_2.

Por esta razón, es necesario sustituir el cemento tradicional Portland por un material con menor densidad, cuya producción implique un menor costo energético y una menor liberación de CO_2.

Los geopolímeros son clasificados por las siglas SCM (Supplementary Cementitiuos Materials) y son importantes porque pueden satisfacer la necesidad de construir materiales con menor emisión de gases de efecto invernadero. El mecanismo básico para la producción de los geopolímeros es un proceso de polimerización que implica una reacción química de aluminosilicatos en presencia de un medio alcalino, creando una cadena polimérica tridimensional.

Comparado con el OPC (Ordinary Portland Cement), los geopolímeros ofrecen mayor resistencia en ambientes agresivos, resistencia mecánica hasta 100 Mpa, mejor resistencia química a los sulfatos y resistencia a temperaturas elevadas [21].

Khater [22] explica que los geopolímeros son materiales activados por álcalis en los que las materias primas son de origen geológico natural, ricos en sílice y aluminio.

La patente CN107663035A, solicitada por la Universidad Zhejiang, presenta la producción de un geopolímero a partir de cenizas de aluminio, donde el material de partida es activado para aumentar la solubilidad del componente aluminio en la mezcla inicial, obteniendo un geopolímero con una elevada fuerza macroscópica [23].

La patente CN107244844A [24] también presenta un método para la preparación de un geopolímero verde con propiedades de aislante térmico.

Font *et al.* [25] publican la preparación de geopolímero de concreto eco-celular (GECC) a partir de un residuo de catalizador fluido de craqueo catalítico, al cual se le añade polvo de aluminio reciclado. El polvo de aluminio comercial (A) fue utilizado como un agente aerante en la matriz del geopolímero GECC y se comparó su efecto con el concreto celular tradicional (TCC) preparado utilizando cemento Portland.

Los autores encontraron que el medio alcalino del geopolímero GECC aumentó la velocidad de reacción del hidrógeno, lo que resultó en una mayor eficiencia en el desarrollo de la matriz porosa. El reemplazo del polvo de aluminio comercial (A) por polvo de aluminio reciclado (R) produjo un geopolímero alternativo GECC, en el cual, la reutilización de las escorias de aluminio juega una importante función eco-eficiente, en función de su bajo costo y el ahorro energético que alcanza el proceso [25].

La patente CN106242620A, del aplicante Guilin Shengbo Tech Services Co Ltd, reporta el método

de preparación de un cemento concreto espumoso de alto rendimiento, donde utilizan entre 20 y 40 partes de aditivos minerales. La patente señala que estos aditivos pueden ser cenizas volantes o residuos industriales [26].

La patente CN108558283A, solicitada por Zhang [27], reporta un método de producción del mismo material con una mezcla entre 6 y 18 partes de escorias de aluminio. El resultado arrojado muestra alta fuerza compresiva y estabilidad, buen efecto espumante, poros de aire densos y uniformes, liviano y alta aplicabilidad.

Las escorias de aluminio son utilizadas como materia prima para la producción industrial del concreto. Se ha observado que la incorporación de un 15 % de escorias de aluminio de la industria secundaria en el cemento convencional produce un material con características similares al concreto.

Los estudios realizados por Elinwa y Mbadike [28] concluyen que la incorporación de restos de aluminio en proporciones de 5 %, 10 % y 15 % producen un concreto de buena calidad.

Reddy y Neeraja [29] señalan que las fuerzas compresivas y flexurales del concreto preparado con un reemplazo entre 10 % y 15 % de escorias de aluminio son comparables con las del concreto control.

Ozerkan *et al.* [30] señalan que la principal ventaja en la producción de concreto con la incorporación de las escorias de aluminio es la reducción en la utilización de materias primas. Igualmente contribuye a mejorar la resistencia a la corrosión del concreto obtenido y a reducir el tiempo de fraguado del cemento.

Mailar *et al.* [31] afirman que la incorporación de un 20 % de escorias de aluminio en la producción de concreto incrementa el tiempo inicial de fraguado en 30 minutos, lo que resulta conveniente en condiciones de clima cálido. Adicionalmente, posee mejores propiedades mecánicas y mayor durabilidad que el concreto tradicional.

La patente CN107265910A, del aplicante Changzhou Xiangtu Textile Co Ltd, reporta un método de preparación de un agente para el fraguado temprano del concreto.

El producto se prepara a partir de una mezcla de celulosa, acetamida y agua, a la cual se le ajusta el pH con NaOH. Luego, se hace reaccionar esta mezcla con tetrahidrofurano (THF), n-butillitio y dimetilformamida. El residuo es secado al aire y combinado con gamma-aminopropiltrietoxisilano. Al destilado, se le agrega nano-dióxido de titanio y silicato de aluminio. El agente preparado puede acortar el tiempo de fraguado y mantener, al mismo tiempo, la plasticidad del producto [32].

Las patentes CN107686305A [33], CN108314403A [34], CN108424056A [35], CN108358559A [36], CN105198272A [37] y CN105130271A [38] también reportan métodos de producción de agentes expansivos de concreto.

Los cementos aluminato cálcico o "cementos refractarios" alcanzan el 80 % de su fuerza después de un periodo de 24 horas posterior al inicio de su hidratación. Por esta razón, son considerados como un material estructural de rápido endurecimiento en áreas de trabajo, como industrias e instalaciones militares. Igualmente, son utilizados en la fabricación de pisos industriales, morteros resistentes al ataque químico y revestimientos industriales, en los cuales, el cemento Portland es combinado con el cemento aluminato cálcico para obtener productos con tiempos de fraguado específicos.

Ewais *et al.* [39] señalan que la característica más importante del cemento aluminato cálcico es su capacidad de aguantar altas temperaturas, hasta unos 2000 °C.

En su trabajo, publican la preparación de mezclas de cemento aluminato cálcico, a partir del uso de lodo y escorias de aluminio, en varias proporciones calcio/alúmina y compararon las propiedades refractarias, así como algunas características propias del cemento, como el tiempo de fraguado y la fuerza compresiva, en función de un periodo de 28 días de hidratación.

En sus estudios, comprobaron que las mezclas que contenían entre 45-50 % de lodo de aluminio, entre 37,5-41,25 % de escorias de aluminio y entre 12,5-13,75 % de alúmina, fueron seleccionadas como mezclas óptimas para la manufactura de cementos tipo aluminato cálcico, debido a que satisfacen las especificaciones internacionales estándar, tomando en cuenta sus propiedades refractarias y de cemento, como resultado de su contenido de aluminato cálcico (CA) [39].

Heikal *et al.* [40] afirman que los aglutinantes ecoamigables ofrecen una alternativa como sustituto

del cemento Portland, ya que la producción de este último requiere una gran cantidad de calor, a temperaturas de 1550 °C y emisión continua de CO_2, de casi 1 Kg por cada Kg del producto sinterizado, como se había señalado anteriormente.

La patente US2018222764A, solicitada por el Consejo Superior de Investigaciones Científicas y Varmoxz, reportan el método para obtener aluminatos cálcicos para uso metalúrgico, en diferentes proporciones Ca/Al_2O_3, designadas por las siglas CA, CA_2, $C_{12}Al_{14}O_{33}$, Ca_3A y CaA_6, donde A es igual a Al_2O_3.

Las fórmulas químicas de estos compósitos son $CaAl_2O_4$, $CaAl_4O_7$, $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$, Ca_3AlO_6 y $CaAl_{12}O_9$, respectivamente [41].

La patente CN108178539A del aplicante Chengdu Jinhui Science & Technology Co Ltd, reporta otro método, donde se prepara una mezcla de caliza, escorias de aluminio y bauxita.

La velocidad de hidratación del cemento se acelera por la adición de NaOH a la mezcla. La activación alcalina aumenta la fuerza del cemento en el tiempo inicial de hidratación.

El invento garantiza la fuerza y la durabilidad del producto obtenido. En la preparación de la mezcla, se agrega hierro, en la forma de óxido férrico, a fin de reducir la temperatura de calcinación y obtener un ahorro energético [42].

Otra patente relacionada con la producción del cemento aluminato cálcico tiene el número ES2343052A1 [43].

Los cementos sulfoaluminatos (SAC) son otra variedad de cementos eco-ambientales.

Gallardo *et al.* [44] publican la fabricación de varios *clinkers* de bajo impacto ambiental, a partir de sulfoaluminato cálcico, calcinando mezclas de escorias de aluminio, fluoryeso, ceniza volante y $CaCO_3$, en un rango de temperatura entre 1100 °C y 1400 °C . Después del tratamiento térmico, se obtuvo $Ca_4Al_6O_{12}SO_4$ como fase principal. De acuerdo con los resultados de la investigación, se obtuvieron muestras con fuerzas de comprensión entre 40 MPa y 47 Mpa, comparables con las del cemento Portland.

Ren *et al.* [45] demostraron que era factible utilizar desechos industriales sólidos como sustitutos de materias primas tradicionales para preparar cementos sulfoaluminatos, obteniendo *clinkers* SAC, a partir de la sinterización de desechos sólidos industriales, como ganga de carbón, yeso de desulfurización de gases de combustión, escorias de aluminio y residuos de carburo en un horno rotatorio, a una temperatura de calcinación en un rango entre 1150 °C y 1300 °C.

En un manuscrito aceptado para su publicación, Ren *et al.* [46] analizaron las diferentes tecnologías empleadas para la producción de sulfoaluminatos, a partir de la teoría del ciclo de vida, comprobando que el uso exhaustivo de residuos industriales reduce el consumo de recursos (92,89 %), el calentamiento global, la demanda de oxígeno, el consumo de energía primaria (12,6 %), la acidificación, la eutroficación y la generación de residuos sólidos (5,29 %), comparado con el método tradicional de preparación.

Las escorias de aluminio se cuentan entre las principales categorías de desechos industriales para la reutilización de desechos sólidos en China.

Los sulfoaluminatos son considerados como cementos verdes por su relativamente baja temperatura de calcinación y baja emisión de CO_2.

Adicionalmente, muestran un excelente rendimiento en cuanto a propiedades como rápido endurecimiento, elevada fuerza en su etapa inicial de fraguado y alta fuerza compresiva [46].

Ren *et al.* [46] destacan que la producción mundial anual del cemento sulfoaluminato es muy inferior a la del cemento Portland. Además, la producción de los sulfoaluminatos está limitada por su alto costo de producción, a pesar de sus excelentes características. La bauxita, una de sus materias primas, encarece el costo total de los SAC. Uno de los objetivos para reducir el costo de producción es disminuir el costo de las materias primas.

Los investigadores han superado el asunto de los costos utilizando un 100 % de desechos sólidos industriales, obteniendo una reducción entre una tercera y una cuarta parte por debajo de la producción del cemento Portland. Ellos señalan que la materia prima tradicional, compuesta por óxidos de Ca, Si, Al, Fe y S puede obtenerse por calcinación de desechos sólidos industriales, basados en Si, Al, Fe y $CaSO_4$.

Ren *et al.* [47] estudiaron la factibilidad de preparar un *clinker* SAC a baja temperatura relativa, usando $MgSO_4$, CaO y Al_2O_3 como materia prima.

El resultado de su investigación fue un novedoso material que designaron con las siglas SAC-MKC, que significa compósito cementoso sulfoaluminato de magnesio, potasio y fosfato.

Como ventaja principal en la preparación de compósito SAC-MKC, los autores señalan que ofrece una reducción en el costo de energía. Las mezclas CaO:Al_2O_3:$MgSO_4$ fueron calcinadas en un rango de temperaturas entre 1250 °C y 1350 °C, lo cual representa una disminución entre 150 °C y 250 °C por debajo de la temperatura usada en la producción de *dead burnt magnesite* o DBM, una de las materias primas utilizadas en la fabricación tradicional del sulfoaluminato [47].

La patente CN108147686A, solicitada por Chengdu Jinhui Science & Technology Co Ltd, utiliza una mezcla de caliza, escorias de aluminio, yeso y bauxita en la preparación del *clinker* sulfoaluminato. Añadiendo NaOH a la mezcla, se acelera la velocidad de hidratación y del desencofrado. El invento asegura la fuerza final y la durabilidad del cemento sulfoaluminato. En el invento, se agrega óxido de hierro para disminuir la temperatura de calcinación del *clinker*, implicando un ahorro energético [48].

Las patentes CN105314902A [49] y CN106986569A [50] también reportan el método de producción de un compósito sulfoaluminato.

Un derivado fosforado del aluminato cálcico es la solución sólida fosfoaluminato de calcio, usada como la principal fase mineral en la invención del cemento fosfoaluminato, designado por las siglas PALC, el cual muestra excelentes propiedades mecánicas.

El *clinker* fosfoaluminato es un sistema cuaternario compuesto por los óxidos CaO-Al_2O_3-P_2O_5-SiO_2.

Yang *et al.* [51] estudiaron las fases constituyentes de un cemento fosfoaluminato, al cual agregaron diferentes dosis de Fe_2O_3. Los autores explican que el óxido de hierro actúa como un mineralizador durante el sinterizado del *clinker*.

Yang *et al.* [51] estudiaron las fases constituyentes de un cemento fosfoaluminato, al cual agregaron diferentes dosis de Fe_2O_3.

Los autores explican que el óxido de hierro actúa como un mineralizador durante el sinterizado del *clinker*. Durante el proceso de sinterización, se forma una nueva fase en el sistema cuaternario, que contiene fósforo y silicio, denominada LHss. La inclusión de los elementos P y Si en la solución sólida inhibe la conversión de las fases CaH_{10} y C_2H_8 a las fases C_3AH_6 y AH_3, la cual disminuye la fuerza mecánica del cemento. El *clinker* fosfoaluminato posee un fraguado temprano rápido y mayor fuerza compresiva a largo plazo [51].

La patente CN107117840A [52] del aplicante Gezhouba Shimen Special Cement Co Ltd, utiliza una mezcla compuesta entre 25–30 % de residuos minerales con alto contenido de magnesio, entre 20–30 % de escorias de aluminio, entre 30–45 % de residuos de fosforita y entre 5–10 % de residuos sulfato. En la invención, se afirma que no se necesita incluir bauxita o minerales similares en la mezcla, lo cual incide en una reducción de los costos de producción. Señalan que el nivel de utilización de los residuos industriales aumenta y se ahorran recursos no renovables. La temperatura de fusión es relativamente baja y las partículas del *clinker* son pequeñas, uniformes y ordenadas, con un buen grado de granulado.

La patente CN1498870A [53] también reporta la fabricación de un cemento fosfoaluminato de calcio.

Se recomienda evaluar las propiedades fisicoquímicas de los cementos modificados, como los aluminatos cálcicos, los sulfoaluminatos, los geopolímeros y los fosfoaluminatos, con la finalidad de reemplazar el cemento ordinario Portland.

Reutilización de las escorias de aluminio en el tratamiento de aguas residuales.

Coagulantes para el tratamiento de aguas residuales.

Las escorias de aluminio pueden ser utilizadas como materia prima en la preparación de coagulantes en el tratamiento de aguas residuales.

Li *et al.* [54] explican que el proceso de coagulación consiste en la transformación de partículas coloidales en grandes compósitos o *flocs* y en la absorción de materia orgánica disuelta en compósitos particulados, de modo que puedan removerse estas impurezas en subsecuentes procesos de separación líquido/sólido.

Para el tratamiento de aguas residuales, se utilizan coagulantes pre-hidrolizados basados en

aluminio, como los polialuminio cloruro (PAC), o en el caso del ión Fe^{+3} o sulfatos poliférricos.

Los coagulantes pre-hidrolizados han mostrado mejores rendimientos que los tradicionales, como los sulfatos de aluminio o férricos. El PAC es utilizado ampliamente para el tratamiento de aguas y desechos residuales. La cantidad de grupos OH^- puede variar en los PAC, y su fórmula general es $[Al_m(OH)_n(H_2O)]Cl_{3m-n}$ $(n \leq 3m)$.

La síntesis del coagulante PAC se lleva a cabo en un procedimiento de dos pasos, en el cual se utiliza bauxita, ácido clorhídrico y aluminato cálcico como materias primas para formar un PAC líquido. Otro procedimiento de preparación utiliza $Al(OH)_3$ como materia prima principal, aunque este método es poco rentable por los altos costos de las materias primas necesarias y las condiciones de operación [54].

La patente CN102923746A [55] del aplicante Panzhihua Gangcheng Group Co reporta un método de preparación del polialuminio cloruro (PAC). De acuerdo con la técnica, se agrega una sustancia alcalina a los residuos de aluminio a una temperatura entre 1000 °C y 1250 °C para calcinarlos y modificarlos. Posteriormente, la masa se sumerge en una solución de HCl con un porcentaje en peso entre 10 % y 40 % a una temperatura entre 50 °C y 150 °C, resultando el producto PAC, en el que la proporción entre los residuos de Al y la sustancia alcalina es de 100:(5-50). Los restos de aluminio son generados en el proceso de preparar la aleación ferro-sílica-titanio y son utilizados para producir el PAC.

La patente CN105668601A [56] del aplicante Ningbo Shunfan Water Purifier Co Ltd reporta un método de preparación del PAC a partir de residuos que contienen aluminio. En la preparación de este compósito, se prepara una mezcla que contiene entre 10 y 15 partes de residuos industriales que con un contenido de aluminio entre 10 % y 20 %, y entre 15 y 20 partes de solución de HCl al 31 % en peso.

Posteriormente, agregan entre 4 y 5 partes de aluminato cálcico para llevar a cabo la polimerización. El aplicante señala que se trata de un método simple y de bajo costo, con un bajo consumo de energía. La adición de la poliacrilamida aumenta el efecto purificador.

Las patentes CN104692556A [57] y CN104743594A [58] también reportan métodos de preparación del coagulante PAC.

La patente CN106241989A del aplicante Jiawen Chen reporta la preparación de un agente multifuncional para el tratamiento de aguas residuales y su aplicación. El agente contiene poliacrilamida, polialuminio cloruro, sulfato poliférrico, $AlCl_3$ básico, hidroxipropilmetil celulosa, $NaHtextSO_3$, glucosa, almidón de maíz y benzoato de sodio. El agente es utilizado en procesos de decoloración, floculación, precipitación, COD y reducción de NH3-N [59].

Fu *et al.* [60] señalan que la denitrificación de aguas residuales puede lograrse efectivamente por un método fisicoquímico de coagulación, que remueve simultáneamente nitrógeno y materia orgánica. En esta tecnología, se usa un nuevo coagulante, preparado a partir de desechos industriales, conocido como poli-Al-Zn-Fe o por sus siglas, PAZF.

El sistema coagulante PAZF es preparado a partir de escorias de aluminio galvanizado, como materia prima principal. Este polímero muestra un mejor poder coagulante, mayor poder absorbente, mayor área superficial y mayor capacidad de neutralización/desestabilización de contaminantes que el polialuminio cloruro (PAC). La inclusión del elemento Zn en este polímero se debe a la efectiva capacidad de floculación y posibilidad de reacción química con el NH_3 y los iones NH_4^+ para formar el complejo Zn-NH_3.

Como ventaja principal del polímero PAZF, se afirma que remueve el nitrógeno y las sustancias orgánicas de manera eficiente. Entre los metales componentes del polímero PAZF, el Zn muestra una alta capacidad de floculación, en comparación con los elementos Al y Fe, ya que ni los hidróxidos de Fe, ni los de Al pueden reaccionar con los iones NH_4^+.

El polímero PAZF es capaz de remover 82 % de NH_3-N, comparado con un 17 % de remoción en el PAC [60].

Fu *et al.* [61] investigaron la remoción de contaminantes por el polímero PAZF, tratando varias clases de aguas residuales y compararon los resultados con los obtenidos para el polialuminio cloruro (PAC). A partir de sus estudios, comprobaron el excelente comportamiento coagulante, en función de su composición interna. Además, el PAZF ofrece mayor remoción de turbidez y materia orgánica que el PAC. Para su preparación, se requiere una menor dosis del polímero que en el caso

del PAC, para el mismo rendimiento coagulante. Los autores recomiendan el polímero PAZF para diversas aplicaciones, que incluyen los productos farmacéuticos, el azúcar, las tintas, los pesticidas simulados y para el tratamiento de aguas residuales. El poder de remoción de contaminantes del polímero PAZF es 79,5 % superior al del PAC.

La patente CN104787864A, solicitada por la universidad Hunan Science & Technology, presenta un método de preparación de un floculante decolorizante para el tratamiento de aguas residuales en las empresas de imprenta y tintas. En este invento, agregan residuos que contienen aluminio, a aguas residuales ácidas. Adicionalmente, agregan sales de los iones Mg^{+2}, Zn^{+2} y Mn^{+2}. Posteriormente, añaden clorato, a fin de oxidar el ión Fe^{+2} y consumir el ácido.

Durante el proceso, los iones Fe^{+3}, Al^{+3} y otros iones, participan en una polimerización hidrolítica. Como ventaja principal en la preparación del polímero, reportan la completa utilización de los recursos, así como el amplio aprovechamiento industrial [62].

Otras patentes relacionadas con los agentes coagulantes para el tratamiento de aguas residuales tienen los números CN101591057A [63] y CN102849833A [64].

La patente CN104528901A, solicitada por Jiashan Haixia Jingshuiling Chemical Co Ltd, reporta la preparación del coagulante poli-Si-P-Al-Fe, el cual posee una composición diferente a la del PAZF. El invento tiene un rendimiento de poder coagulante entre 40 % y 50 % superior, comparado con el del PAC, cuando se emplea una determinada proporción [65].

Se recomienda profundizar las investigaciones relacionadas con el agente floculante poli-Al-Zn-Fe (PAZF), en virtud de su alta capacidad de remoción de sólidos, sustancias orgánicas y de amoniaco-N en el tratamiento de aguas residuales.

Se recomienda preparar los agentes coagulantes poli-Al-Zn-Fe (PAZF) y poli-sílicio-fósforo-aluminio-cloruro ferroso y comparar sus propiedades fisicoquímicas, en cuanto a la remoción de sustancias orgánicas y amoniaco-N, y disminución de COD (demanda química de oxígeno).

Las zeolitas.

Las zeolitas son aluminosilicatos hidratados cristalinos compuestos por unidades SiO_4 y AlO_4.

Yoldi *et al.* [66] señalan como ventajas en la producción de zeolitas a partir de desechos industriales, el bajo costo y la posibilidad de valorizar los productos secundarios que contienen silicio y aluminio. Las zeolitas A y X han sido preparadas a partir de escorias de aluminio. Los procedimientos para su preparación incluyen un paso de extracción de Si y componentes de Al por tratamiento con HCl, seguido por un tratamiento hidrotérmico con NaOH a una temperatura entre 80 °C y 120 °C.

Terzano *et al* [67] publicaron la síntesis de una zeolita a partir de restos de vidrio y residuos sólidos de aluminio. Los productos obtenidos son aluminosilicatos con una alta capacidad de intercambio catiónico, con un porcentaje de pureza entre un 25 % y un 35 % de zeolitas cristalinas. Las zeolitas muestran una amplia gama de aplicaciones, que incluyen la purificación del agua, la preparación de detergentes, absorbentes de agua y gas, catálisis en procesos petroquímicos, remediación de suelos, fertilizantes, desodorantes, medios de crecimiento, suplementos alimentarios en nutrición animal, fungicidas y portadores de pesticidas.

Los autores describen un procedimiento sencillo para la reutilización de vidrio y aluminio obtenidos de los desechos sólidos para producir zeolitas con un alto valor agregado.

Sánchez-Hernández *et al.* [68] publicaron la síntesis en un solo paso de las zeolitas NaP1, sodalita (SOD) y analcima (ANA) , a partir de restos de aluminio. Analizaron diferentes parámetros, como la agitación, tiempo, temperatura y la concentración del medio alcalino, una solución de NaOH, a fin de determinar las mejores condiciones de síntesis.

En su investigación, los autores determinaron que las zeolitas obtenidas tenían características similares a las producidas por sustancias químicas convencionales. Las zeolitas obtenidas son materiales de alto valor agregado, en función de su capacidad de intercambio iónico (CEC) y propiedades adsorbentes. En el caso de la zeolita NaP1, el licor madre fue reciclado dos veces, para reducir la cantidad de agua y consumo del agente alcalinizante.

La patente CN101905892B [69] del aplicante Dehua Liu presenta un método de preparación de la zeolita 4A por el reciclaje de escorias de sílica y aluminio. En el invento, reportan que las escorias de aluminio provienen del proceso electrolítico en la producción del metal. Las escorias son sometidas a un pretratamiento para generar metaaluminato de sodio. Luego, se le agrega el residuo pretratado de vidrio para producir la zeolita 4A. El producto terminado satisface las normas de limpieza QB/T 1768-2003.

Las patentes EP0392998A1 [70] y CN207175477U [71] también reportan métodos de síntesis de la zeolita 4A.

Se recomienda desarrollar investigaciones y aplicar patentes para la producción de las zeolitas analcima (ANA), NaP1 y sodalita (SOD) y comparar sus capacidad floculante con la de la zeolita 4A.

Purificación de metales.

Las escorias de aluminio pueden ser también utilizadas en la extracción y purificación de metales, como por ejemplo, durante la refinación del acero.

Changming *et al.* [72] recomiendan la utilización de la tecnología de plasma para la extracción de metales útiles a partir de residuos que contengan metales. En el proceso, se recuperan metales y sus derivados, utilizándose los residuos en su totalidad.

Como ventaja del empleo de esta tecnología, se tiene un mejor efecto purificador y una gran capacidad de reducción del volumen de desechos, con una reducción en la toxicidad del lixiviado sólido.

El plasma, con una gran densidad energética y alta temperatura es el cuarto estado de la materia, que se genera en un gas altamente ionizado.

En lugar de la incineración convencional, la fusión a alta temperatura por el método de plasma, puede destruir sustancias orgánicas tóxicas, produciéndose menor cantidad de dioxinas y furanos; el material inorgánico queda fundido y estabilizado en una matriz cerámica.

El inconveniente del método es que la fusión a alta temperatura no garantiza que los vapores del metal queden atrapados en el horno. Otro problema es que el gas liberado del horno produce dioxinas y furanos durante la fase de enfriamiento.

Los autores señalan que la temperatura que se puede alcanzar en un horno de fusión por plasma puede llegar a los 10.000 °C, lo cual hace que el metal se funda. El metal fundido puede ser enfriado y tratado para obtener el metal puro. El material inorgánico sin fundir se descarga en el fondo del horno. La tecnología de fusión por plasma puede llegar a ser un fuerte competidor de los métodos convencionales de recuperación de metales [72].

Saravanakumar *et al.* [73] publicaron la síntesis de α-alúmina utilizando utilizando la tecnología de plasma de arco, a partir de escorias de aluminio, obteniendo un polvo de aluminio ultrafino.

Los autores comentan que los métodos convencionales para la extracción de metales emplean sustancias químicas y consumen mucho tiempo; por esta razón, recomiendan el proceso de fusión por plasma de arco. El costo de electricidad y gas argón es un problema, pero si se utiliza el sistema de plasma de arco con parámetros optimizados, es más económico que en el caso del proceso tradicional, que usa quemadores aire/gas o aire/aceite.

La patente ES2144896A1, solicitada por Iberdrola SA, reporta un método para recuperar aluminio a partir de escorias de aluminio. En el invento, se remueve la fuente de combustión oxidativa antes de que la temperatura llegue a cerca de 565 °C, y se reemplaza por un plasma, en ambiente de atmósfera inerte, hasta que se alcanza la temperatura en un rango entre 700 °C y 800 °C [74].

La patente W01995018872A1, solicitada por Fedotov Vladimir Mikhailovich, reporta un método para procesar residuos de aluminio. La esencia del invento consiste en que se introduce un reactivo en el aluminio fundido para promover la separación de óxidos y aluminio metálico, a un rango de temperatura entre 800 °C y 930 °C [75].

El invento promueve una fusión más rápida de las escorias, reduciendo los costos en su reprocesamiento y un uso más productivo de los residuos metalúrgicos.

Las patentes CN1664119A [76], JP2000334549A [77], CN106755743A [78] y US2017009319A1 [79] están relacionadas con la purificación de acero a partir del procesamiento de las escorias de aluminio.

La patente CN1824607A [80], solicitada por Taoyuan Vanadium Product Co Ltd, reporta un

proceso para extraer vanadio a partir de las escorias aluminosas generadas en la producción de hierro con un alto contenido en vanadio.

Por medio de este procedimiento, se incrementa el porcentaje de recuperación de vanadio.

El método utiliza Na_2CO_3 como aditivo durante la calcinación y agrega $MgSO_4$ como agente de conversión. Las escorias aluminosas son sometidas a los procesos de oxidación, calcinación y lixiviación de carbono y amonio para extraer el V_2O_5 como producto.

El porcentaje de recuperación de vanadio se encuentra entre 65 % y 75 % y la pureza del V_2O_5 obtenido puede ser mayor al 98 % [80].

4. Conclusiones.

Las escorias de aluminio pueden ser reutilizadas en la producción de una amplia gama de materiales de alto valor agregado, especialmente, en las industrias de la cerámica, la construcción y la metalurgia. En la industria de la cerámica, se han producido cerámicas de vidrio, útiles para el revestimiento de los hornos industriales y confección de materiales de cocina . En la industria del cemento, encontramos materiales como los aluminatos cálcicos, los geopolímeros, las mullitas, los sulfoaluminatos y los fosfoaluminatos. Para el tratamiento de aguas residuales en la producción de agua potable y en las empresas de tintas e imprentas, los agentes floculantes, como el polialuminio cloruro (PAC) y el poli-Al-Zn-Fe (PAZF) juegan un rol importante.

Referencias

[1] F.A. Cotton and G. Wilkinson. *Química Inorgánica Avanzada*. Editorial Limusa, México, 1999.

[2] M. Mahinroosta and A. Allahverdi. Hazardous aluminum dross characterization and recycling strategies: A critical review. *Journal of Environmental Management*, 223:452–468, 2018.

[3] Deutscher Taschenbuch Verlag. *dtv–Atlas zur Chemie*. GmbH & Co, München, Germany, 1981.

[4] I. Krstić, S. Zec, V. Lazarević, M. Stanisavljević, and T. Golubović. Use of sintering to immobilize toxic metals present in galvanic sludge into a stabile glass-ceramic structure. *Science of Sintering*, 50(2):139–147, 2018.

[5] A. Aydin and A. Aydin. Development of an immobilization process for heavy metal containing galvanic solid wastes by use of sodium silicate and sodium tetraborate. *Journal of Hazardous Materials*, 270:35–44, 2014.

[6] M. Stanisavljević, I. Krstić, and S. Zec. Ecotechnological process of glass-ceramic production from galvanic sludge and aluminium slag. *Science of Sintering*, 42(1):125–130, 2010.

[7] V. Brauer, D. Klotz, P. Stingel, F. Wittig, and U.-D. Zimmermann. ES2593320T3. Procedimiento para producir material transparente de cerámica de óxido de aluminio, 2007.

[8] F. Marazzi and M. Paganalli. ES2064033T3. Composicion vitroceramica adecuada para revestir articulos ceramicos, 1995.

[9] J.G. Hnat and A. Mathur. Processo para produzir azulejos , produto e azulejo de ceramica vìtrea, 1999.

[10] J.-Z. Wang. TW201300545A. Sintering production of aluminum slag lightweight aggregates method for producing lightweight mixed sintered product using waste material as raw material, 2012.

[11] M. Kawasaki, Z. Kamimura, M. Sasaki, T. Takano, Koide. H., I. Yamashita, M. Akaha, K. Torii, and H. Matsuura. JP4462526B2. Method for producing light weight mixed sintered product using waste material as raw material., 2010.

[12] M. Kawasaki, Z. Kamimura, M. Sasaki, T. Takano, H. Koide, I. Yamashita, M. Akaha, K. Torii, and H. Matsuura. JP2002047074A. Method of manufacturing lightweight porous sintered product utilizing waste as raw material, 2002.

[13] F. Chargui, M. Hamidouche, H. Belhouchet, Y. Jorand, R. Doufnoune, and G. Fantozzi.

Mullite fabrication from natural kaolin and aluminium slag. *Boletin de la Sociedad Espanola de Ceramica y Vidrio*, 57(4):169–177, 2018.

[14] R Sule and I Sigalas. Applied Clay Science E ff ect of temperature on mullite synthesis from attrition-milled pyrophyllite and α -alumina by spark plasma sintering. *Applied Clay Science*, 162(March):288–296, 2018.

[15] X. Liu, B. Wang, and Q. Sun. CN107285774A. Preparation method for mullite by using white mud or fly ash and prepared mullite, 2017.

[16] C. Li and Q. Zhang. CN107915491A. High strength refractory brick for cement kilns and method for preparing high-strength refractory brick, 2018.

[17] H. Hu. CN107500788A. Thermal-insulation refractory bricks and preparation method thereof, 2017.

[18] J. Eichler and C. Lesniak. Boron nitride (BN) and BN composites for high-temperature applications. *Journal of the European Ceramic Society*, 28(5):1105–1109, 2008.

[19] L. Chungsheng and Z. Qiang. CN107857598A. Boron nitride composite magnesium-aluminum spinel brick for anti-corrosion cement kiln transition zone and preparation method thereof, 2018.

[20] M. Liu, Y. Song, J. Liu, and G. Xue. CN104876556A. Manufacturing method of mullite-boron nitride composite ceramic side sealing plate for thin- strip continuous casting, 2015.

[21] A. Mehta and R. Siddique. An overview of geopolymers derived from industrial by-products. *Construction and Building Materials*, 127:183–198, 2016.

[22] H.M. Khater. Development and characterization of sustainable lightweight geopolymer composites. *Ceramica*, 65(373):153–161, 2019.

[23] D. Yan, S. Chen, Y. Liu, and L. Xie. CN107663035A. Preparation method for aluminium ash based geopolymer binding material, 2018.

[24] C. Zheng. CN107244844A. Green geopolymer thermal-insulation material and preparation method thereof, 2017.

[25] A. Font, M.V. Borrachero, L. Soriano, J. Monzó, and J. Payá. Geopolymer eco-cellular concrete (GECC) based on fluid catalytic cracking catalyst residue (FCC) with addition of recycled aluminium foil powder. *Journal of Cleaner Production*, 168:1120–1131, 2017.

[26] M. Liu. CN106242620A. High-performance foamed-concrete cement material and preparing method thereof, 2016.

[27] Y. Zhang. CN108558283A. Foam concrete for decorative engineering and preparation method thereof, 2018.

[28] A.U. Elinwa and E. Mbadike. The use of Aluminum waste for concrete production. *Journal of Asian Architecture and Building Engineering*, 10(1):217–220, 2011.

[29] M. Reddy and D. Neeraja. Mechanical and durability aspects of concrete incorporating secondary aluminium slag. *Resource-Efficient Technologies*, 2(4):225–232, 2016.

[30] N.G. Ozerkan, O.L. Maki, M.W. Anayeh, S. Tangen, and A.M. Abdullah. The Effect of Aluminium Dross on Mechanical and Corrosion Properties of Concrete. *International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology*, 3(3):9912–9922, 2014.

[31] G. Mailar, R.N. Sujay, B.M. Sreedhara, D.S. Manu, Parameshwar. H., and K. Jayakesh. Investigation of concrete produced using recycled aluminium dross for hot weather concreting conditions. *Resource-Efficient Technologies*, 2(2):68–80, 2016.

[32] X. Li, L. Wang, and H. Pan. CN107265910A. Preparation method for early-strength agent for concrete, 2017.

[33] P. Cao. CN107686305A. High-performance concrete, 2018.

[34] J. Wang. CN108314403A. Concrete with high tensile strength, 2018.

[35] X. Xi. CN108424056A. Acid and alkali resistant concrete and preparation method thereof, 2018.

[36] F. Chen. CN108358559A. Concrete and preparation method thereof, 2018.

[37] J. Wang. CN105198272A. Concrete expansive agent, 2015.

[38] J. Wang. CN105130271A. Composite concrete expansive agent, 2015.

[39] E.M.M. Ewais, N.M. Khalil, M.S. Amin, Y.M.Z. Ahmed, and M.A. Barakat. Utilization of aluminum sludge and aluminum slag (dross) for the manufacture of calcium aluminate cement. *Ceramics International*, 35(8):3381–3388, 2009.

[40] M. Heikal, M.E.A. Zaki, and A. Alshammari. Preparation and characterization of an eco-friendly binder from alkali-activated alumino-silicate solid industrial wastes containing CKD and GGBS. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 30(6):1–13, 2018.

[41] F.A. Gómez-López, F.J. Alguacil, J.R. González, and M.S. Ramírez. US20180222764A1. Method for obtaining calcium aluminate from non-saline aluminum slags, 2018.

[42] Y. Zhang. CN108178539A. Preparation method of clinker of aluminate cement, 2018.

[43] F. Marquínez, A. Salinas, and J. Martínez. ES2343052A1. Procedimiento para Obtener Aluminato Cálcico a partir del Residuo Obtenido tras el Tratamiento de las Escorias Salinas Procedentes de la Producción de Aluminio Secundario, 2010.

[44] M. Gallardo, J.M. Almanza, D.A. Cortés, J.C. Escobedo, and J.I. Escalante-García. Synthesis and mechanical properties of a calcium sulphoaluminate cement made of industrial wastes. *Materiales de Construcción*, 64(315), 2014.

[45] C. Ren, W. Wang, Y. Mao, X. Yuan, Z. Song, J. Sun, and X. Zhao. Comparative life cycle assessment of sulfoaluminate clinker production derived from industrial solid wastes and conventional raw materials. *Journal of Cleaner Production*, 167:1314–1324, 2018.

[46] C. Ren, W. Wang, S. Wu, and Y. Yao. Preparation of sulphoaluminate-magnesium potassium phosphate cementitious composite material under low-temperature. *Construction and Building Materials*, 202:246–253, 2019.

[47] C. Ren, W. Wang, and G. Li. Preparation of high-performance cementitious materials from industrial solid waste. *Construction and Building Materials*, 152:39–47, 2017.

[48] Y. Zhang. CN108147686A. Preparation method of sulphoaluminate cement clinker, 2018.

[49] P. Yao, Q. Wu, H. Han, X. Huang, and F. Song. CN105314902A. Method for calcining belite sulphoaluminate cement clinker by totally utilizing industrial waste residues, 2016.

[50] N. Hua, Z. Liao, and W. Chen. CN106986569A. Preparation method using aluminum profile factory slag to synthesize anhydrous calcium sulphoaluminate expanding agent, 2017.

[51] S. Yang, S. Wang, C. Gong, L. Lu, and X. Cheng. Constituent phases and mechanical properties of iron oxide-additioned phosphoaluminate cement. *Materiales de Construccion*, 65(318):1–8, 2015.

[52] A. Qin and H. Cheng. CN107117840A. Phosphoaluminate cement produced from industrial waste residues and production method of phosphoaluminate cement, 2017.

[53] J. Hu. CN1498870A. Gelatinization material of phosphoaluminic salt system, 2004.

[54] F. Li, J.-Q. Jiang, S. Wu, and B. Zhang. Preparation and performance of a high purity

poly-aluminum chloride. *Chemical Engineering Journal*, 156(1):64–69, 2010.

[55] G. Qing, T. Chen, S. Wu, B. Yuan, S. Zhuo, and D. Zheng. CN102923746A. Method for preparing polyaluminium chloride, 2013.

[56] D. Zhang, L. Shu, and J. Wang. CN105668601A. Method for preparation of polyaluminum chloride from aluminum-containing waste residue, 2016.

[57] W. Li and C. Zhou. CN104692556A. Electroplating wastewater treatment method, 2015.

[58] P. Zou, X. Wei, M. Wang, H. Zou, and F. Gu. CN104743594A. Production device of poly-aluminum chloride, 2015.

[59] J. Cheng. CN106241989A. Multifunctional wastewater treating agent and application thereof in wastewater treatment process, 2016.

[60] Y. Fu, J. Zhang, Y. Wang, and Y. Yu. Resource preparation of poly-Al-Zn-Fe (PAZF) coagulant from galvanized aluminum slag: Characteristics, simultaneous removal efficiency and mechanism of nitrogen and organic matters. *Chemical Engineering Journal*, 203:301–308, 2012.

[61] Y. Fu, J. Wang, Y. Wang, and N. Lu. Application performance of a new coagulant in wastewater reuse. *Water Science and Technology*, 73(9):2101–2107, 2016.

[62] L. Liu, G. Xu, R. Zeng, G. Yang, and L. Ding. CN104787864A. Preparation method of composite decoloring flocculant for printing and dyeing wastewater treatment, 2015.

[63] Z. Zheng, X. Zhou, G. Lu, and Q. Wang. CN101591057A. Flocculating agent with denitriding function for treating water and preparation and application thereof, 2011.

[64] X. Yao, B. Yuan, R. Hao, J. Wang, and X. Yang. CN102849833A. High performance flocculant for wastewater treatment, 2013.

[65] L. Shen, X. Xu, J. Shen, and P. Shen. CN104528901A. Poly silicon phosphorus aluminum ferrous chloride and preparation method thereof, 2015.

[66] M. Yoldi, E. G. Fuentes-Ordoñez, S. A. Korili, and A. Gil. Zeolite synthesis from industrial wastes. *Microporous and Mesoporous Materials*, 287:183–191, 2019.

[67] R. Terzano, C. D'Alessandro, M. Spagnuolo, M. Romagnoli, and L. Medici. Facile Zeolite Synthesis from Municipal Glass and Aluminum Solid Wastes. *Clean - Soil, Air, Water*, 43(1):133–140, 2015.

[68] R. Sánchez-Hernández, A. López-Delgado, I. Padilla, R. Galindo, and S. López-Andrés. One-step synthesis of NaP1, SOD and ANA from a hazardous aluminum solid waste. *Microporous and Mesoporous Materials*, 226:267–277, 2016.

[69] D. Liu. CN101905892B. Process method for aluminium ash based geopolymer binding material, 2010.

[70] G. Crosti and M. Polvara. EP0392998A1. Method for making semiliquid cast aluminium alloys, 1990.

[71] T. Cai, H. Huang, H. Li, Y. Wang, and Q. Wu. CN207175477U. Production of 4A zeolite is with aluminium sediment pretreatment of raw material device, 2018.

[72] D. Changming, S. Chao, X. Gong, T. Wang, and X. Wei. Plasma methods for metals recovery from metal–containing waste. *Waste Management*, 77:373–387, 2018.

[73] R. Saravanakumar, K. Ramachandran, L.G. Laly, P.V. Ananthapadmanabhan, and S. Yugeswaran. Plasma assisted synthesis of c - alumina from waste aluminium dross. *Waste Management*, 2018.

[74] L. Cobos and J.M. Zorriqueta. ES2144896A1. Method for recovering aluminium from aluminium slag, 2000.

[75] F.V. Mikhailovich. WO1995018872A1. Method of processing aluminium waste, 1995.

[76] Q. Zhang. CN1664119A. Slag from aluminum smelting for making clean steel and method for preparing same, 2005.

[77] H. Yamazaki. JP2000334549A. Production of high cleanliness steel, 2000.

[78] S. Zhuo, T. Chen, G. Li, P. Mao, and D. Zheng. CN106755743A. Preparation method of high-aluminum slag- modifier pellets for molten steel refining, 2017.

[79] M. Drouet, F. Rivard, and P. Carabin. US2017009319A1. Energy efficient salt-free recovery of metal from dross, 2017.

[80] H.Q. Liu. CN1824607A. Vanadium extraction technology of high aluminium slag, 2006.