



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 342 251**

21 Número de solicitud: 200803420

15 Folleto corregido: B2

Texto afectado: Reivindicaciones

48 Fecha de publicación de la corrección: 11.07.2011

51 Int. Cl.:
C01F 7/00 (2006.01)

C01F 7/56 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION CORREGIDA

B9

22 Fecha de presentación: **27.11.2008**

43 Fecha de publicación de la solicitud: **02.07.2010**

Fecha de la concesión: **27.12.2010**

Fecha de modificación de las reivindicaciones:
30.07.2010

45 Fecha de anuncio de la concesión: **10.01.2011**

45 Fecha de publicación del folleto de la patente:
10.01.2011

73 Titular/es: **DEKITRA, S.A.**
Ctra. Miranda de Ebro-Puentelarra, Km. 5
Polígono Industrial Lantarón
01213 Lantarón, Álava, ES

72 Inventor/es: **Gómez Aliende, Nicomedes**

74 Agente: **Urizar Barandiarán, Miguel Ángel**

54 Título: **Procedimiento de fabricación de sales poliméricas de aluminio a partir de lodos de hidróxido de aluminio procedentes de plantas de anodizado.**

57 Resumen:

Procedimiento de fabricación de sales poliméricas de aluminio a partir de lodos de hidróxido de aluminio procedentes de plantas de anodizado, caracterizado porque:

a) a una masa de M Kg. de ácido clorhídrico con una concentración A entre el 30% y el 40%: $30\% \leq A \leq 40\%$, se le añade una cantidad de QxM Kg. de una mezcla de lodos de anodizado e hidrato de alúmina;

b) se calienta todo el conjunto en un reactor cerrado y se le mantiene a una presión de entre 4 y 6 bares, a una temperatura entre 160 y 170°C durante aproximadamente dos horas y media; y

c) se obtiene una masa con una riqueza X de Aluminio (Al) y se añade Y Kg. de agua de acuerdo con la ecuación $Y = M [R/X-1] (1+Q)$ siendo R un coeficiente de riqueza: $R = 8^{99} \pm 0^{26}\%$.

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de fabricación de sales poliméricas de aluminio a partir de lodos de hidróxido de aluminio procedentes de plantas de anodizado.

La presente invención describe un proceso de preparación de sales poliméricas de aluminio, utilizando como materia prima los lodos procedentes de plantas de anodizado.

En las plantas de anodizado se realiza un proceso, mediante el cual, perfiles de aluminio se sumergen en baños de ácido sulfúrico por donde se hace pasar una corriente eléctrica. Este tratamiento aumenta la resistencia del perfil de aluminio y además permite proporcionar una amplia variedad de colores a éste. Como consecuencia del ataque superficial del ácido sulfúrico se producen subproductos como sulfato de aluminio. Estos baños posteriormente se envían a la depuradora, donde se tratan con un agente alcalino (sosa, cal, etc.). Se precipita hidróxido de aluminio, el cual se filtra (por ejemplo mediante un filtro prensa) obteniéndose una torta que es la que se denomina lodo procedente de plantas de anodizado. En función de la eficiencia del proceso de depuración, se obtienen lodos con un contenido en agua muy variable (por ejemplo: 50-80%). La cantidad de materiales que acompañan al hidróxido de aluminio es muy variable y dependen de la oxidación anódica, del álcali utilizado para neutralizar etc.

Estado de la técnica

La utilización de lodos de hidróxido de aluminio para la fabricación de sales de aluminio viene descrita en varios documentos. Por ejemplo la patente ES2176064 da a conocer un proceso donde tras un acondicionamiento del lodo y posterior reacción con ácido sulfúrico se obtiene sulfato de aluminio líquido de una riqueza en torno al 8% de Al_2O_3 . Es por lo tanto una sal simple no polimérica.

Por otro lado la patente GB2212486A, describe un proceso muy similar anterior siendo su única novedad el que se trata de un proceso en continuo. Además se utiliza ácido sulfúrico residual. Esto permite que el control de la reacción sea más preciso ya que la mezcla de ácido sulfúrico con los lodos de hidróxido de aluminio es un proceso altamente exotérmico que puede dar lugar a proyecciones o incluso desbordamiento del reactor por la aparición de espumas. A pesar de las diferencias en el proceso de fabricación se obtiene el mismo producto, es decir, una sal simple de aluminio no polimérica.

En la patente ES2133127, se describe un proceso en el que los lodos procedentes de plantas de anodizado pueden utilizarse como agentes coagulantes en la purificación de aguas residuales. De manera análoga al documento ES2176064, los citados fangos son tratados con defecto de ácido sulfúrico o bien directamente dispersados en agua sin tratamiento ácido. En este último caso es necesario que el tamaño de las partículas del lodo sean del orden de 100 micras para facilitar la dispersión, y no se trata de un compuesto polimérico.

El ataque del lodo también puede realizarse con ácido clorhídrico, tal y como describe la patente US4654201, obteniéndose en este caso un compuesto polimérico cuya fórmula general es:



Cuando sea necesario se añadirá hidróxido de aluminio para aumentar el contenido en este metal del producto final. El contenido en Al del producto es inferior al 5,5% y el contenido en sulfatos <4%.

El solicitante ha observado que una vez tratados lodos con ácido clorhídrico CIH de acuerdo con los procedimientos conocidos queda una gran masa de residuos que no han reaccionado con el ácido y un producto final con un contenido en aluminio Al inferior al 6%.

El solicitante opina después de sus experiencias de laboratorio que la causa de esa gran masa de residuos sin reaccionar se debe a que en el procedimiento no han utilizado grandes presiones. Usando un reactor a presión entre 4 y 6 bares el solicitante ha obtenido unos buenos resultados con un contenido de Al superior al 8,47%.

También ha observado que la basicidad, relación entre el contenido del Al y OH, es inferior al 35% lo cual afecta a la efectividad del producto final cuando se le utiliza como coagulante.

También ha observado que al tratar con CIH diferentes tipos de lodos, los productos finales tienen diferente estabilidad de modo que muchos de ellos precipitan al de días de su fabricación, lo que los volvía inservibles.

Analizando la causa en laboratorio se ha hallado que precipitan los polímeros de Al procedentes de lodos que contienen una cantidad de sulfatos superior al 40% e incluso superiores al 32%, en consecuencia en el proceso del invento se utilizan lodos con una concentración de sulfatos inferiores al 40% y preferentemente inferiores al 32%.

El solicitante también ha encontrado como resultado de sus ensayos que la adición en el proceso de hidrato de aluminio mejora la estabilidad del producto final y disminuye la concentración de sulfatos en él.

Descripción de la invención

Es objeto de la invención la obtención de un polímero tipo $Al_a(OH)_bCl_c$ y $Al_a(OH)_bCl_c(SO_4)_d$ (sal polimérica) o mezcla de polímeros de similar estructura química.

Es objeto de la invención un procedimiento de fabricación de sales poliméricas de aluminio $Al_a(OH)_bCl_c$ y $Al_a(OH)_bCl_c(SO_4)_d$ a partir de lodos de hidróxido de aluminio procedentes de plantas de anodizado, en el que:

a) a una masa de M Kg. de ácido clorhídrico con una concentración A entre el 30% y el 40%: $30\% \leq A \leq 40\%$, se le añade una cantidad de QxM Kg. de una mezcla de lodos de anodizado e hidrato de alúmina, siendo:

a₁) Q un coeficiente entre 0'3 y 0'8: $0'3 \leq Q \leq 0'8$,

a₂) el lodo de anodizado es tal que su residuo seco a 105°C es superior al 94% y su contenido en sulfatos es inferior al 40%

a₃) siendo la cantidad de lodo de anodizado al menos el 20% de la mezcla de lodos de anodizado e hidrato de alúmina, y

b) se calienta todo el conjunto en un reactor cerrado y se la mantiene a una presión de entre 4 y 6 bares, a una temperatura entre 160 y 170°C durante aproximadamente dos horas y media

c) se obtiene una masa con una riqueza X de Aluminio (Al) y se añade Y Kg. de agua de acuerdo con la ecuación:

$$Y = M [R/X - 1] (1+Q)$$

siendo R un coeficiente de riqueza: $R = 8'99 \pm 0'26\%$.

Ejemplos de fabricación de una sal polimérica de sales de aluminio

En todos ellos el contenido de sulfatos del lodo anodizado es inferior al 40%.

Ejemplo 1

Se prepara una mezcla de 6300 Kg. de ácido clorhídrico (34%) y 2740 Kg. de lodo de anodizado, con un contenido en sulfatos del 15%.

La preparación anterior se calienta hasta obtener una temperatura de 160-165°C.

Se deja reaccionar en las anteriores condiciones durante dos horas y 45 minutos.

El contenido en aluminio del producto es del 9,29%.

Se adicionan 300 Kg. de agua para obtener un contenido en Al del 9%.

Ejemplo 2

Se prepara una mezcla de 6300 Kg. de ácido clorhídrico (34%), 1370 Kg. de lodo de anodizado (con una cantidad de sulfatos del 29%) y 1370 Kg. de hidrato de alúmina.

La preparación anterior se calienta hasta obtener una temperatura de 160-170°C.

Se deja reaccionar en las anteriores condiciones durante dos horas y media.

El contenido en aluminio del producto es del 9,33%.

Se adicionan 331 Kg. de agua para obtener un contenido en Al del 9%.

El contenido final en sulfatos es del 4,2%.

ES 2 342 251 B9

Ejemplo 3

Se prepara una mezcla de 6300 Kg. de ácido clorhídrico (32%), 548 Kg. de lodo de anodizado y 2192 Kg. de hidrato de alúmina. El contenido de sulfatos es del 30%.

La preparación anterior se calienta hasta obtener una temperatura de 160-165°C.

Se deja reaccionar en las anteriores condiciones durante dos horas y 15 minutos.

El contenido en aluminio del producto es del 9.4%.

Se adicionan 402 Kg. de agua para obtener un contenido en Al del 9%.

El contenido final de sulfatos el del 2%.

Ejemplo 4

Se prepara una mezcla de 6300 Kg. de ácido clorhídrico (38%), 1575 Kg. de lodo de anodizado y 1575 Kg. de hidrato de alúmina.

La preparación anterior se calienta hasta obtener una temperatura de 160-165°C.

Se deja reaccionar en las anteriores condiciones durante dos horas y media.

El contenido en aluminio del producto es del 10%.

Se adicionan 833 Kg. de agua para obtener un contenido en Al del 9%.

Como se ve, el ácido clorhídrico utilizado es el comercial con una concentración superior al 30% en peso, preferiblemente superior al 33% e idealmente superior al 34%.

La sal polimérica resultado del procedimiento descrito es un buen coagulante, utilizable en la purificación de aguas.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de fabricación de sales simples y poliméricas de aluminio $Al_a(OH)_bCl_c$ a partir de lodos de hidróxido de aluminio procedentes de plantas de anodizado, **caracterizado** porque:

a) a una masa de M Kg. de ácido clorhídrico con una concentración A entre el 30% y el 40%: $30\% \leq A \leq 40\%$, se le añade una cantidad de QxM Kg. de una mezcla de lodos de anodizado e hidrato de alúmina, siendo:

a₁) Q un coeficiente entre 0'3 y 0'8: $0'3 \leq Q \leq 0'8$,

a₂) el lodo de anodizado es tal que su residuo seco a 105°C es superior al 94% y su contenido en sulfatos es inferior al 32%

a₃) siendo la cantidad de lodo de anodizado al menos el 50% de la mezcla, y

b) se calienta todo el conjunto en un reactor cerrado y se le mantiene a una presión de entre 4 y 6 bares, a una temperatura entre 160 y 170°C durante aproximadamente dos horas y media

c) se obtiene una masa con una riqueza X de Aluminio (Al) y se añade Y Kg. de agua desmineralizada de acuerdo con la ecuación:

$$Y = M [R/X - 1] (1 + Q)$$

siendo R un coeficiente de riqueza: $R = 8'99 \pm 0'26\%$.



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ ES 2 342 251

⑫ Nº de solicitud: 200803420

⑬ Fecha de presentación de la solicitud: 27.11.2008

⑭ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑮ Int. Cl.: C01F 7/00 (2006.01)
C01F 7/56 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑯ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	EP 0884278 A1 (AKZO NOBEL N.V.) 16.12.1998, todo el documento.	2
X	US 4654201 A (CARLSSON, O.) 31.03.1987, todo el documento.	2
A	US 5830388 A (AMERICAN ENVIROCARE INC.) 03.11.1998, columna 4, línea 43 - columna 5, línea 9; ejemplos 1,2.	1,2
A	EP 0554562 A1 (VAW VER ALUMINIUM WERKE AG) 11.02.1993, todo el documento.	1,2

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

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

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

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

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

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
17.06.2010

Examinador
B. Aragón Urueña

Página
1/4

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

C01F

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

INVENES, EPODOC, WPI, INVENES

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 17.06.2010

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones	1	SÍ
	Reivindicaciones	2	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones	1	SÍ
	Reivindicaciones	2	NO

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

Base de la Opinión:

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

1. Documentos considerados:

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

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	EP 0884278 A1	16-12-1998

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

El objeto de la presente invención es un procedimiento de fabricación de sales poliméricas de aluminio a partir de lodos de hidróxido de aluminio procedentes de plantas de anodizado.

El documento D01 divulga la fabricación de un policloruro de aluminio mezclando cloruro de hidrógeno, hidróxido de aluminio y el lodo deshidratado procedente de baños de decapado de aluminio. Dicha reacción se lleva a cabo con sobrepresión y a temperaturas superiores a 160°C. El policloruro de aluminio obtenido es utilizado como agente de floculación para el tratamiento de aguas.

Por tanto, la utilización de sales poliméricas de aluminio como coagulantes en la purificación de aguas es conocido del documento D01. Por lo tanto la reivindicación 2 no es nueva a la vista del estado de la técnica conocido. (Art. 6.1 Ley Patentes)

La reivindicación 1 difiere del documento D01 en la riqueza en aluminio de la sal polimérica final. En el estado de la técnica D01 se divulga la mezcla de lodos de hidróxido de aluminio procedentes de baños de decapado de aluminio, ácido clorhídrico e hidrato de alúmina en un reactor a presión y con una concentración de sulfatos en los lodos inferiores al 40% para obtener un policloruro de aluminio con un 6% en peso de aluminio. Sin embargo, la invención definida en la reivindicación 1 resulta ser un procedimiento para obtener un policloruro de aluminio de riqueza del 9% en aluminio. No hay sugerencia alguna en el documento citado que dirijan al experto en la materia hacia la obtención de un producto final con un % de aluminio del 9% tal y como se reivindica la invención en la reivindicación 1.

Por todo ello se considera que el procedimiento de fabricación divulgado en la reivindicación 1 es nuevo e implica actividad inventiva. (Art. 6.1 y Art.8.1 Ley Patentes).