

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 607 441**

51 Int. Cl.:

**C08J 3/12** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.03.2013 PCT/DE2013/100104**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.09.2013 WO13135239**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.03.2013 E 13717423 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.09.2016 EP 2825583**

54 Título: **Procedimiento para la granulación de material en partículas obtenido de procesos industriales, el granulado así producido**

30 Prioridad:

**15.03.2012 DE 102012102178**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**31.03.2017**

73 Titular/es:

**XTRACT GMBH (100.0%)  
Fürstenbergstr, 6  
78467 Konstanz, DE**

72 Inventor/es:

**AUER, GERHARD;  
GÜNNEL, HORST;  
OFFERMANN, MARTIN y  
WINKLER, JOCHEN**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 607 441 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

**DESCRIPCIÓN**

Procedimiento para la granulación de material en partículas obtenido de procesos industriales, el granulado así producido

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la granulación de material en partículas de procesos industriales. Más exactamente, es objeto de la invención un procedimiento para la granulación de material en partículas como producto industrial del procedimiento o residuo del procedimiento tal como suspensiones, lodos, tortas de filtración, pastas y sólidos húmedos, mezclándose estos materiales con materiales poliméricos orgánicos absorbentes de la humedad, preferiblemente súper-absorbentes y/o hidrogeles. Una realización del procedimiento de acuerdo con la invención es, además, un procedimiento para la granulación de polvos o polvos finos de procesos industriales, en el que éstos se mezclan con materiales poliméricos orgánicos absorbentes de la humedad, preferiblemente súper-absorbentes y/o hidrogeles, así como agua o materiales con contenido en agua. Los granulados, así obtenidos, pueden ser tratados adicionalmente en un procedimiento para el secado de los granulados obtenidos mediante contacto con un medio gaseoso o mediante la aportación de energía térmica. Objeto de la invención son, además, granulados que se pueden obtener según los procedimientos descritos, y su uso.

15 Materiales húmedos tales como, por ejemplo, suspensiones, lodos, tortas de filtración, pastas y sólidos húmedos, al igual que también sales con contenido en agua de cristalización, son en ocasiones difíciles de manipular. En este caso, las malas propiedades de almacenamiento y transporte de materiales húmedos son un problema particular. En particular, en el caso de materiales muy finos, un deshumedecimiento se consigue a menudo sólo con dificultad. En virtud de la humedad y del comportamiento en parte tixotrópico de materiales de este tipo se forman a menudo apelmazamientos o aglutinaciones en el transporte, almacenamiento o tratamiento.

El documento DE 10 2010 019375 da a conocer un procedimiento para la granulación de material en partículas de procesos industriales, en el que el material en partículas se mezcla en presencia de agua con un material que se compone de material polimérico orgánico soluble en agua.

25 El documento WO 2007/104676 da a conocer un material que contiene un material polimérico orgánico absorbente, insoluble en agua y expandible.

En el caso de una acción mecánica intensa tal como, p. ej., en el caso de un secado por molienda, aparecen además de ello a menudo problemas con la abrasión. Junto a ello, existen también a menudo problemas con la formación de polvo fino en el transcurso del secado.

Los problemas conocidos en el estado de la técnica durante la manipulación de materiales húmedos son:

- 30 - Reducción insuficiente de la humedad: una deshidratación mecánica conduce a materiales húmedos que a menudo presentan sólo 20 a 50% en peso de porción de sustancia seca.
- Los materiales húmedos no son fáciles de manipular, en particular es desventajosa la tendencia a formar apelmazamientos y aglutinaciones en el caso del almacenamiento y transporte como también la tendencia a la tixotropía.
- 35 - En el caso de partículas mayores, p. ej., fragmentos de una torta de filtración de un filtro-prensa, se manifiesta a menudo un gradiente de humedad dentro de las partículas: en el interior, las partículas están todavía húmedas, por fuera con polvo.
- En el caso de los procedimientos de secado habituales, particularmente la eliminación del polvo de las corrientes gaseosas que resultan durante el secado es particularmente compleja.
- 40 - A menudo, durante el transporte o durante el secado se produce una abrasión incrementada.

Los problemas durante la manipulación de materiales en forma de polvo o polvo fino son generalmente conocidos y, esencialmente, son una formación indeseada de polvo fino en sistemas abiertos y malas propiedades de transporte y dosificación durante el transporte.

45 Por lo tanto, existe una necesidad de procedimientos mejorados con el fin de mejorar en sus propiedades de manipulación materiales en forma de polvo fino o de polvo, pero en particular también húmedos. La misión de la invención consistía, por consiguiente, en proporcionar un procedimiento de este tipo y los materiales obtenibles según el procedimiento.

50 Por parte del autor de la invención se encontró entonces que el problema de la invención se puede resolver debido a que se pudo encontrar un procedimiento que permite granular materiales húmedos y mejorar sus propiedades de almacenamiento y/o transporte, así como de secar opcionalmente los materiales húmedos de una manera sencilla y ahorrativa de energía en su totalidad o en parte. Además de ello, de acuerdo con la invención, se proporciona un procedimiento para la granulación de polvos o polvos finos (secos).

El procedimiento de acuerdo con la invención prevé, por una parte, una granulación de materiales húmedos, en el que los materiales húmedos se mezclan con materiales poliméricos orgánicos absorbentes de agua y expandibles, preferiblemente súper-absorbentes y/o hidrogeles y se transforman en granulados con buenas propiedades de almacenamiento y/o transporte, en particular un buen comportamiento de flujo.

- 5 Además, la invención prevé la granulación de polvos o polvos finos mezclando éstos con materiales poliméricos orgánicos insolubles en agua, absorbentes de agua y expandibles tales como súper-absorbentes y/o hidrogeles, así como agua o sustancias con contenido en agua, con lo cual se forman granulados durante la mezcladura. Preferiblemente, primero se mezcla y después se añade el agua.

10 Más precisamente, la presente invención está dirigida a un procedimiento para la granulación de material en partículas de procesos industriales, en el que el material en partículas se mezcla en presencia de agua con un material que tiene o se compone de un material polimérico orgánico absorbente de agua, insoluble en agua y expandible. Conforme a la invención, el agua o la humedad puede contener, condicionado por la producción, también otras sustancias tales como sales y disolventes. Sin embargo, con el fin de no influir negativamente sobre la capacidad de expansión, su contenido debería ser lo más bajo posible.

15 En este caso, el agua puede presentarse en forma de humedad adherida al material en partículas y/o añadirse en forma de agua al material en partículas y/o a la mezcla a base del material en partículas con el material que tiene un contenido del material polimérico orgánico. Por consiguiente, es posible que en el procedimiento de acuerdo con la invención el material en partículas se emplee en forma húmeda y/o en forma seca, también como mezcla de diferentes materiales en partículas en forma húmeda o seca. De acuerdo con la invención, comprenden datos con respecto al contenido en humedad del material, de la humedad adherida al material como también agua de  
20 cristalización unida que se libera bajo las condiciones de la determinación de la humedad (105°C). En este caso, el material en partículas puede presentar, de acuerdo con la invención, un contenido en humedad mayor que 5%, preferiblemente de 10 a 90% en peso, de manera particularmente preferida 20-85% en peso, referido al peso del material en partículas. La invención prevé, por consiguiente, en otra ejecución, que ningún componente de la mezcla  
25 antes de la aportación para la mezcladura sea sometido a un tratamiento térmico, en particular sea secado térmicamente.

Opcionalmente, tiene lugar un secado subsiguiente de los granulados, en donde la escasa formación de polvo fino durante el secado de los granulados es en este caso particularmente ventajosa. Los granulados se secan por completo en capas finas a la temperatura ambiente en el espacio de unas pocas horas, sin que se requieran  
30 grandes corrientes gaseosas.

Como primeros ejemplos para el tratamiento de materiales húmedos se mencionan en este caso: pigmentos (entre otros TiO<sub>2</sub>, óxido de hierro), hidrato de titanio, óxido de hierro técnico de la disociación térmica de sulfatos de metales (combustión) después de la separación por lavado de las sales solubles, preparados que contienen residuo de disgregación de la preparación de TiO<sub>2</sub>, ZnS y/o BaSO<sub>4</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> precipitado, o demás materiales (cerámicos)  
35 precipitados en disolución acuosa. Como primeros ejemplos para la granulación de polvos o polvos finos se mencionan en este caso: granulación de pigmentos, materiales de carga, polvos cerámicos y pirógenos, ZnO, MgO, negro de carbono, polvo de carbono, polvos de filtración, polvos de pulido, polvos de talleres de fundición, polvos de rocas, polvos de metales, cenizas.

Por consiguiente, el procedimiento de acuerdo con la invención está dirigido al uso de materiales en partículas que resultan en procesos industriales, y su transformación en granulados, como también a su uso. El material en partículas, utilizado de acuerdo con la invención, de procesos industriales no contiene residuos de procedimientos que contengan una etapa para el tratamiento biológico de aguas residuales de los hogares o la industria, o de procedimientos que incluyan una etapa de procedimiento biológica, por ejemplo utilizando microorganismos y, por consiguiente, no contiene restos de fermentación de instalaciones de biogás, residuos de la producción de alimentos  
45 tales como precipitados de la cerveza, mosto, vino o zumos, residuos de la agricultura o residuos de la purificación de aguas residuales domésticas o aguas residuales industriales.

Por consiguiente, el material en partículas puede contener o componerse, de acuerdo con la invención, de pigmentos inorgánicos u orgánicos, preferiblemente pigmentos de dióxido de titanio, pigmentos de óxido de hierro, pigmentos de óxido de cromo o pigmentos negro de carbono, residuos de la producción de dióxido de titanio, en particular del procedimiento al sulfato o procedimiento al cloruro, sulfato de hierro heptahidrato, sal verde, lodo de amolado de hormigón, residuos de amolado, lodos de amolado, lodos de barniz, materiales de carga, caolín, CaCO<sub>3</sub>, BaSO<sub>4</sub>, ZnS, litopón, yeso, lodo de fosfatación, residuos de disolvente, roca filoniana, lodos de la neutralización, lodos de talleres de fundición, residuos de la industria galvánica y de espesantes, lodos de metales; lodos de hidróxidos de metales o lodos con contenido en hidróxidos de metales, lodos de perforación, productos intermedios  
50 cerámicos tales como, p. ej., hidróxido de zirconio, hidróxido de aluminio, titanato de aluminio, titanato de zirconio hidrato, lodos de la explotación y purificación de gas natural o mezclas de los mismos. En este caso, el material en partículas se presenta preferiblemente a pH neutro o en un intervalo de pH en torno al punto neutro de pH 5 a 9, y sales solubles en agua eventualmente contenidas se separan preferiblemente por lavado del material en partículas.

La presente invención se dirige, en particular, a la granulación de material en partículas de procesos industriales que contiene o se compone de pigmentos inorgánicos u orgánicos, preferiblemente pigmentos de dióxido de titanio, pigmentos de óxido de hierro, pigmentos de óxido de cromo o pigmentos negro de carbono, residuos de la producción de dióxido de titanio, en particular del procedimiento al sulfato o procedimiento al cloruro, sulfato de hierro heptahidrato, sal verde, BaSO<sub>4</sub>, ZnS, litopón, yeso, hidróxido de zirconio, hidróxido de aluminio, titanato de aluminio, titanato de zirconio hidrato o mezclas de los mismos.

El procedimiento se distingue preferiblemente porque de esta forma se pueden preparar granulados con un diámetro medio de 0,1 a 20 mm, preferiblemente de 0,5 a 10 mm, de manera particularmente preferida de 1 a 5 mm. Para la determinación del diámetro del granulado se toma como base la estructura fina identificable menor del material. El procedimiento se distingue, además, preferiblemente porque la humedad residual de los granulados obtenidos asciende a 40 a 90% en peso, preferiblemente a 50 hasta 85% en peso, de manera particularmente preferida a 70 hasta 85% en peso. Estos datos se refieren a la humedad residual inmediatamente después de la producción, cuando los granulados abandonan el grupo de granulación, dado que los granulados en el aire pueden emitir rápidamente humedad.

Los granulados obtenidos forman un producto a granel no pegajoso, transportable, en particular neumáticamente transportable, y que no tiende a formar apelmazamientos. Los granulados no se pegan en este caso uno con otro ni a la pared de los recipientes. En el caso de una cantidad de dosificación pequeña del aditivo, los distintos granulados pueden adherirse ciertamente uno con otro; sin embargo, esta adherencia no es duradera y los granulados se desprenden de nuevo fácilmente uno de otro. Estructuras compactas que se forman entretanto en el almacenamiento mediante presión ("bolas de nieve") se descomponen ya durante la acción de pequeñas fuerzas de cizallamiento en los granulados de partida.

La morfología y el tamaño de partícula de los granulados depende en este caso del tipo y de la cantidad del o de los aditivos, así como del tipo y de la intensidad de la mezcladura o bien del agregado mixto. También la composición de los materiales húmedos así como el tamaño de partículas del aditivo pueden tener influencia. Preferiblemente, mediante una elección y una cantidad de dosificación adecuadas de los aditivos se ajusta un tamaño de granulado adecuado. Estas relaciones pueden determinarse para la composición respectiva de los materiales húmedos mediante simples ensayos rutinarios de mezcladura. En este caso se cumple: cuanto más alta sea la cantidad de dosificación, tanto más finas se obtendrán partículas de granulado.

Como grupo de mezcladura pueden utilizarse todos los mezcladores, agitadores, amasadoras o demás dispositivos que posibiliten una homogeneidad lo suficientemente grande del material de mezcladura en un tiempo justificable. En este caso, son ventajosos dispositivos con útiles de mezcladura de marcha rápida. Sin embargo, también son básicamente adecuadas amasadoras. Tiempos de mezcladura típicos para la configuración de los granulados de acuerdo con la invención ascienden en dispositivos con útiles de mezcladura de marcha rápida a aproximadamente uno a tres minutos. En este caso, los componentes pueden añadirse al dispositivo de mezcladura sucesivamente o también conjuntamente. La mezcladura puede tener lugar de forma continua o discontinua.

También es posible que para aumentar la estabilidad de los granulados se añadan adicionalmente 0,1 a 20% en masa, preferiblemente 0,1 a 5% en masa, de manera particularmente preferida 0,1 a 3% en masa de materiales que pueden ligar químicamente agua o humedad, preferiblemente cemento, en particular cemento con un tiempo de fraguado de menos de 1 hora, cal viva, cenizas volantes, anhídridos o sales que están en condiciones de transformarse en una forma más rica en agua de cristalización. De este modo, los granulados obtenidos pueden estabilizarse mecánicamente así como continuar mejorándose en relación con sus propiedades de almacenamiento y transporte.

Por materiales poliméricos orgánicos absorbentes de humedad o agua se sub-suman, de acuerdo con la invención, en primer término los denominados "súper-absorbedores". Por el término "súper-absorbedor" se reúnen en el marco de la presente invención aquellos polímeros que están en condiciones de absorber mediante expansión un múltiplo de su propio peso - de hasta 1000 veces - de agua u otros líquidos y retener la cantidad de líquido absorbida también bajo una determinada presión. Los súper-absorbedores pueden ser de origen natural o sintético. Del documento DE 202011002784 se conocen como ejemplos de súper-absorbedores naturales fécula de patata o polisacáridos de tipo general que pueden encontrar asimismo uso conforme a la invención.

Químicamente, en el caso de un súper-absorbedor se trata, por norma general, de un denominado polímero base, en particular un copolímero consistente en ácido acrílico (ácido propenoico, C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>) y acrilato de sodio (sal sódica del ácido acrílico; NaO<sub>2</sub>C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>), pudiendo variar la relación de los dos monómeros entre sí. Adicionalmente, se añade un denominado reticulante del núcleo a la disolución monomérica que une (reticula) las moléculas de polímero de cadena larga formadas por zonas entre sí mediante puentes químicos. Mediante estos puentes el polímero se vuelve insoluble en agua. La insolubilidad en agua determinada por la reticulación tridimensional es una característica esencial de los súper-absorbedores o hidrogeles utilizados conforme a la invención. Esta insolubilidad en agua distingue a estos materiales de agentes de floculación o coadyuvantes de floculación químicamente muy similares. Al penetrar líquido o humedad en una partícula polimérica, expande a ésta y tensa en un plano molecular a esta red, de modo que es ligado el líquido o la humedad.

Los súper-absorbentes son, por norma general, pequeñas partículas en forma de polvo con diámetros desde el intervalo nanométrico hasta varios cientos de micrómetros, pero también pueden presentar un tamaño en el intervalo milimétrico. En general, se preparan súper-absorbentes sintéticos polimerizando ácidos acrílicos parcialmente neutralizados en disolución acuosa en presencia de reticulantes multifuncionales mediante reacción en los radicales para formar un gel, el cual se seca, muele y se clasifica en el tamaño de partículas deseado.

Procedimientos de este tipo para la producción de los “súper-absorbentes” son muy conocidos en el estado de la técnica. A modo de ejemplo, se mencionan aquí los documentos US 4286082, DE 2706135, US 4076663, US 4340706, DE 3713601, DE 2840010, DE 10130427, DE 4020780, DE 10161496, DE102005021221.

También son conocidos súper-absorbentes que se forman en la reacción de compuestos naturales con materiales o monómeros sintéticos. Productos de este tipo se describen, por ejemplo, en R. Dhodapkar, N.N. Rao, S.P. Pande, S.N. Kaul, Biosource Technology, 97 (2006) 887-885 y R. Dhodapkar, N.N. Rao, S.P. Pande, T. Nandy, S. Devotta, Reactive and Functional Polymers, 67 (2007) 540-548. Estos súper-absorbentes son, en el caso de propiedades equiparables, mucho menos contaminantes que los productos puramente sintéticos y, por norma general, mejor biológicamente degradables.

Además, es conocido que los súper-absorbentes utilizables en el sentido de la presente invención se puedan componer de esferitas poliméricas que estén reticuladas de forma creciente desde el interior hacia el exterior (Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6ª edición, Vol. 35, pág. 73, 2003 y documento DE 202005020566). La ventaja de este gradiente de reticulación (“estructura de núcleo y envolvente”) estriba en que las esferitas mencionadas conservan mejor la humedad bajo sollicitación mecánica (presión).

Además, son conocidos materiales híbridos consistentes en súper-absorbentes poliméricos en combinación con esferas huecas orgánicas y/u inorgánicas (documento 102009016404). La ventaja de la combinación con esferas huecas estriba en que los materiales híbridos de los súper-absorbentes absorben más rápidamente la humedad que los súper-absorbentes poliméricos solos, sin que se reduzca esencialmente la capacidad de la absorción de agua. En este sentido también materiales que presentan estas esferas huecas en el sentido de la presente invención representan asimismo un súper-absorbente o un material polimérico orgánico que absorbe humedad.

Se conoce toda una serie de otras sustancias súper-absorbentes que forman una mezcla a base de súper-absorbentes poliméricos y aditivos minerales molidos (documentos DE 202006020295, DE 102005021221, DE 102009034137, DE 202007016362, DE 202011002784, DE 202011003679, WO 2006/119828). Los aditivos minerales pueden tener por sí mismos un efecto absorbente de agua (p. ej., bentonitas) o bien pueden actuar de forma indirecta, mejorando el comportamiento de flujo del súper-absorbente para líquidos e influyendo de esta manera favorablemente sobre la velocidad de la unión de la humedad. Se conoce asimismo (documento DE 29516675) una combinación de polímeros absorbentes, aditivos minerales y alginato de algas marinas, ante todo algas pardas.

En la tecnología de los súper-absorbentes, se diferencia, además, entre súper-absorbentes e hidrogeles. Mientras que por súper-absorbentes se entienden sustancias casi secas, que extraen agua, los hidrogeles son súper-absorbentes expandidos ya en su totalidad o en parte. Así partículas de súper-absorbente pueden ser partículas de polímero súper-absorbente en estado seco, especialmente partículas que no contienen en absoluto agua alguna o que contienen hasta aproximadamente 10% en peso de agua, tal como se da a conocer en el documento DE 602004002202. Las expresiones gel súper-absorbente, hidrogel súper-absorbente se refieren entonces a un polímero súper-absorbente con un contenido en agua de al menos aproximadamente 10% en peso, típicamente a partículas que han absorbido al menos su propio peso y, típicamente, un múltiplo de su propio peso en agua.

Por un hidrogel se entiende en el marco de la presente invención básicamente un líquido o polímero absorbente de humedad y que entonces la contiene, pero insoluble en agua, cuyas moléculas están enlazadas químicamente, p. ej., mediante enlaces covalentes o iónicos o físicamente, p. ej., mediante enlazado de las cadenas poliméricas, están unidas para formar una red tridimensional. Mediante componentes poliméricos hidrófilos incorporados, las cadenas de polímeros se expanden en el líquido (agua, ácido, disolución salina) o bajo la influencia de la humedad bajo un considerable aumento de volumen sin perder su consistencia material.

La aplicación de geles súper-absorbentes o bien hidrogeles o hidrogeles súper-absorbentes ya pre-expandidos - estas son todas las denominaciones que describen el mismo estado - puede ser ventajoso conforme a la invención debido a que los hidrogeles que todavía no están saturados de líquido pueden absorber más rápidamente en algunos casos más líquido. Conforme a la invención, se pueden utilizar todos los materiales poliméricos orgánicos antes mencionados y, por consiguiente, la presente invención abarca también la aplicación de hidrogeles para la granulación de materiales húmedos.

De la “European Disposables and Nonwovens Association”, Avenue Eugene Plasky, 157-1030, Bruselas, Bélgica (EDNA) existe un documento “EDNA Recommended Test Methods” (abreviado: ERT) del año 2002, en el que, entre otros, se describen tres procedimientos que caracterizan el comportamiento de expansión. Éstos son:

- “Free Swell Capacity” (FSC) ERT 440.2-02

- Centrifuge Retention Capacity, (CRC) ERT 441.2-02

- Absorption under Pressure, (AUP) ERT 442.2-02

5 Todos los materiales precedentemente recogidos representan materiales poliméricos orgánicos absorbentes de la humedad en el sentido de la presente invención. En particular, por un material polimérico orgánico absorbente de humedad se entienden todos los súper-absorbentes o bien composiciones súper-absorbentes que contienen súper-absorbentes o hidrogeles, que se caracterizan por que conforme a EDNA ERT 440.2-02 (o bien ISO 17190-5:2001) presentan una capacidad de expansión (valor FSC) de al menos 4 g/g, preferiblemente 10 g/g, de manera particularmente preferida más de 30 g/g.

10 Preferiblemente, los materiales poliméricos orgánicos absorbentes de humedad contienen polimerizados del ácido acrílico, preferiblemente un copolímero a base de acrilato de sodio y acrilamida, o están constituidos por los mismos. Los súper-absorbentes o hidrogeles o sustancias o materiales que contienen a éstos, precedentemente indicados, son, por consiguiente, componente del objeto de la invención. Particularmente ventajoso de los súper-absorbentes o hidrogeles es que, en virtud de su gran potencial de fijación del agua, sólo se requiere una pequeña cantidad de dosificación. De este modo, la masa total del material a granular sólo se aumenta de manera insignificante, y la complejidad para la mezcla, el envasado, almacenamiento y transporte se mantiene dentro de unos límites.

15 Se ha demostrado que los súper-absorbentes deben absorber sólo una pequeña parte del agua presente con el fin de alcanzar una modificación considerable de la consistencia del material a granular (suspensión, lodo, torta de filtración o pasta). En virtud de la escasa cantidad de adición de los súper-absorbentes, la humedad residual de los granulados obtenidos apenas se varía por norma general en comparación con el estado antes de la adición de los súper-absorbentes. Con ayuda de los súper-absorbentes o hidrogeles pueden obtenerse, por lo tanto, granulados estables y bien manipulables con un contenido en agua muy elevado por norma general.

20 La cantidad de adición de los materiales poliméricos orgánicos expansibles que absorben humedad o bien agua puede ascender a 0,01 hasta 10% en peso, preferiblemente a 0,1 hasta 5% en peso, de manera particularmente preferida a 0,8 hasta 3,5% en peso, referido a la masa total del material en partículas.

25 Por ejemplo, pueden encontrar aplicación Luquasorb 1161 de la razón social BASF o Favor de la razón social Evonik. En el caso de una misma dosificación o bien elaboración con Luquasorb 1161 pueden obtenerse granulados algo más finos.

Además, los granulados pueden presentar una relación másica de agua a polímero orgánico de 5 a 1000, preferiblemente de 10 a 200, en particular de 25 a 100.

30 También, los granulados pueden presentar una relación másica de agua a carbono, en particular carbono presente en compuestos orgánicos, de 10 a 2000, preferiblemente de 20 a 400, en particular de 50 a 200.

Además, los granulados en la ejecución de la invención pueden caracterizarse también porque presentan una relación de pérdida por calcinación (en % en peso) al carbono (en % en peso) de 10 a 2000, preferiblemente de 20 a 400, en particular de 50 a 200.

35 En particular, los granulados están configurados convenientemente de forma neumáticamente transportable.

Además, los granulados se caracterizan porque presentan una densidad aparente menor que 1,6 g/cm<sup>3</sup>, preferiblemente menor que 1,2 g/cm<sup>3</sup>, de manera particularmente preferida menor que 1,0 g/cm<sup>3</sup> y/o una densidad en estado apisonado (1000 golpes en el volúmetro de apisonamiento según la norma DIN 53194) menor que 1,7 g/cm<sup>3</sup>, preferiblemente menor que 1,5 g/cm<sup>3</sup>, de manera particularmente preferida menor que 1,4 g/cm<sup>3</sup>.

40 Los granulados se distinguen preferiblemente, además, porque la proporción de los granulados que presenta un tamaño de partículas entre 1 y 5 mm, asciende al menos a 50% en peso, preferiblemente al menos a 70% en peso, en particular al menos a 80% en peso de la masa total. La determinación de esta proporción tiene lugar mediante recuento (por microscopía óptica) asumiendo una densidad constante y una configuración esférica de las partículas individuales.

45 También es posible utilizar una combinación de un súper-absorbente y de un material finamente dividido en forma de polvo para la granulación de materiales húmedos, en la medida en que el material en forma de polvo finamente dividido no sea perjudicial para el uso ulterior. De este modo, puede reducirse la cantidad requerida de súper-absorbente para la formación de granulados adecuados. Por ejemplo, para la configuración de granulados de pigmentos pueden añadirse a un preparado de pigmentos con contenido en humedad junto al súper-absorbente, adicionalmente materiales de carga.

50 En otra forma de ejecución de la invención es sin embargo posible también que, aparte de un súper-absorbente o hidrogel, no se añadan aditivos adicionales al material a granular.

También es posible utilizar como súper-absorbedor o hidrogel el denominado género "off-spec", es decir, materiales que fueron producidos o tratados de forma defectuosa. En virtud de los elevados requisitos de calidad de las sustancias que pueden entrar en contacto con el cuerpo humano, puede ocurrir que súper-absorbedores o hidrogeles que ciertamente (ya) no sean adecuados para aplicaciones higiénicas, p. ej., debido a impurezas microbiológicas, puedan ser utilizados, sin embargo, totalmente sin problemas para la granulación. En este sentido, el procedimiento de acuerdo con la invención puede representar una posibilidad de aplicación practicable e industrialmente atractiva para cargas defectuosas de este tipo.

Preferiblemente, el material a granular puede ser deshidratado mecánicamente antes de la adición del súper-absorbedor, por ejemplo mediante un filtro-prensa, una centrífuga o un tornillo sinfín de deshidratación. En este caso, puede alcanzarse preferiblemente un contenido en sustancia seca de 10 a 80% en peso, preferiblemente de 15 a 60% en peso, de manera particularmente preferida de 20 a 35% en peso. Después de la deshidratación mecánica, el material a granular se presenta preferiblemente en forma de pedazos o pastosa y luego es mezclado con el súper-absorbedor y transformado en un granulado. La mezcladura puede tener lugar de forma continua o discontinua. Una mezcladura continua puede evitar mejor apelmazamientos iniciales. La deshidratación mecánica es ventajosa, dado que de esta manera sólo son necesarias cantidades comparativamente pequeñas de aditivos con el fin de configurar los granulados de acuerdo con la invención.

Los granulados obtenidos conforme a la invención presentan buenas propiedades de almacenamiento y transporte y pueden envasarse como material a granel en recipientes y ser retirados de éstos de nuevo. En particular, los granulados se caracterizan porque pueden ser transportados neumáticamente.

En una ejecución preferida de la invención, a continuación de la granulación se reduce el contenido en humedad de los granulados obtenidos mediante contacto con un medio gaseoso, preferiblemente mediante secado en capa turbulenta o lecho fluido, y/o mediante la aportación de energía térmica. Los granulados pueden secarse conduciendo un medio gaseoso, p. ej., aire, a través de los granulados o junto a los granulados. En virtud de la superficie de los granulados claramente ampliada en comparación con el material de partida líquido, pastoso, o en forma de trozos, el secado tiene lugar muy rápidamente.

Frente a un material en forma de trozos con un diámetro medio supuesto de 20 cm (un valor nada atípico para tortas de filtración de un filtro-prensa), la superficie geométrica de granulados con un diámetro de 10 mm aumenta en un factor de 20, en el caso de un diámetro de 1 mm, el factor del aumento de la superficie asciende a 200, en el caso de un diámetro de 0,1 mm, el factor del aumento de superficie asciende a 2000.

A ello se añade que el tiempo que requiere el agua para acceder desde el interior de una partícula a su superficie, en el caso de partículas muy pequeñas es esencialmente menor que en el caso de partículas grandes. En el caso de un buen intercambio de gas en la superficie de las partículas, esto puede ser la etapa determinante de la velocidad para el secado.

Como medio gaseoso puede utilizarse aire, preferiblemente aire calentado con una temperatura menor que 70°C, de manera particularmente preferida con una temperatura de 40 a 60°C. Es particularmente ventajoso secar el contenido en humedad de los granulados obtenidos en la mezcladura con un gas que contiene calor residual que no podría ser utilizado de otra manera. De esta forma, puede aprovecharse el calor residual de un proceso de combustión industrial que ya no se pueda utilizar más para la generación de electricidad o vapor.

En virtud de la gran superficie geométrica de las partículas de granulado, se puede secar también, sin embargo, con aire con una temperatura menor que 50°C, preferiblemente menor que 40°C, de manera particularmente preferida menor que 30°C. Esto tiene la ventaja de que sólo son necesarios costes de energía bajos o ningún coste de energía en absoluto para el secado.

En virtud de la buena capacidad de almacenamiento y transporte de los granulados, éstos pueden ser trasladados sin problemas a un lugar en el que resulte un calor residual de este tipo. También se posibilita un almacenamiento en silos o un transporte en vehículos de silo. Además, es posible efectuar el secado de los granulados en el vehículo de silo, haciendo pasar aire a través del silo.

En una forma de ejecución de la invención, los granulados obtenidos se presentan en forma de un material a granel en un recipiente de material a granel, preferiblemente un silo que es recorrido por un gas, de manera particularmente preferida es recorrido de abajo hacia arriba. La velocidad del gas se elige en este caso preferiblemente de manera que los granulados obtenidos se presenten en forma de un lecho sólido y no presenten movimiento macroscópico alguno.

Alternativamente, los granulados obtenidos pueden presentarse en forma de un material a granel extendido de forma plana, siendo el grosor del material a granel menor que 0,5 m, preferiblemente menor que 0,3 m, de manera particularmente preferida menor que 0,1 m. De este modo, en virtud de la gran superficie geométrica de las partículas de granulado se alcanza un secado eficaz sin que sean necesarios complejos procesos mecánicos para el volteo del material a granel granulado. El efecto de secado puede acelerarse adicionalmente haciendo pasar una corriente gaseosa a través de los granulados que es generada preferiblemente por ventiladores.

También en el caso de la aportación de energía térmica, mediante la configuración de la forma de granulado se favorece el secado, en particular en aparatos que tratan mecánicamente el material a secar de modo que se genera una superficie "fresca". Particularmente preferidos son en este caso grupos de secado que operan según el principio del secado por contacto, por ejemplo secadores de tambor, oscilantes, de platos, de tornillo sinfín o de paletas.

- 5 También es posible no aportar al secador granulados configurados acabados, y que los granulados sean generados o bien acabados de granular en el secador, mezclando los materiales poliméricos orgánicos absorbentes de la humedad, en particular súper-absorbentes y/o hidrogeles junto con el material a secar en el grupo de secado mediante la acción mecánica. En este caso, es posible incorporar los componentes conjuntamente o por separado en el espacio y/o en el tiempo en el grupo de secado. Particularmente ventajosa es la configuración de granulados en el grupo de secado mediante la adición de un súper-absorbente o hidrogel cuando el material a secar tienda a la formación de apelmazamientos o muestre un comportamiento tixotrópico.

- 10 Particularmente ventajoso es el procedimiento de acuerdo con la invención en el caso de materiales a secar con una elevada abrasividad. Mediante la configuración de granulados puede reducirse claramente el efecto abrasivo de materiales de este tipo. Esto se posibilita, por ejemplo, debido a que los granulados no realizan en un secador de tambor predominantemente movimientos de amolado, sino rodantes. Adicionalmente, en virtud de la estructura del granulado con su gran superficie geométrica se posibilita que en el proceso de secado se pueda suprimir la creación de nuevas superficies, de modo que se pueda renunciar ampliamente a la aplicación de fuerzas de cizallamiento y al efecto abrasivo que va acompañado de ellas. Particularmente ventajoso en el caso de materiales abrasivos es el uso de un secador de tambor. En virtud de la relación favorable superficie-volumen de un secador de tambor, la porción de las partículas de granulado que contacta con la pared del secador es relativamente pequeña.

- 15 Particularmente ventajoso es también el procedimiento de acuerdo con la invención en el caso de materiales a secar que tiendan a la desintegración, por ejemplo en el caso de un secado por pulverización. Mediante la estructura del granulado se "fija" la composición y adicionalmente tiene lugar el secado a lo largo de un espacio de tiempo prolongado, de modo que se puede evitar una disgregación.

- 20 Mediante las buenas propiedades reológicas de los granulados puede alcanzarse tanto para el secado como también para una etapa de tratamiento térmica subsiguiente (p. ej., calcinación) una homogeneidad mejorada y un rendimiento elevado, dado que las buenas propiedades reológicas de los granulados procuran que todos los granulados presenten por todas sus caras un contacto óptimo con la fase gaseosa o bien con respecto al gas de secado. Por consiguiente, mediante la granulación puede alcanzarse un aumento del rendimiento en el caso del secado o del tratamiento térmico.

- 25 Además, el procedimiento de acuerdo con la invención es ventajoso también en el caso de materiales a secar que no soporten temperaturas elevadas. Mediante la estructura del granulado se posibilita un secado cuidadoso a temperatura ambiente. Preferiblemente, el contenido en humedad de los granulados secados puede ascender a menos de 30% en peso, preferiblemente a 5 hasta 25% en peso, de manera particularmente preferida a 10 hasta 20% en peso.

- 30 El contenido en humedad o bien la humedad residual (todos estos términos y expresiones se utilizan aquí de manera sinónima) corresponde a la pérdida de peso que se manifiesta a 105°C en el armario de secado hasta alcanzar la constancia en masa. Se considera alcanzada la constancia en masa cuando la variación en masa entre intervalos de pesada de 30 minutos ascienda a menos de 0,1% absoluto. El contenido en sustancia seca (o contenido en sustancia sólida) en % corresponde a 100% menos la humedad residual (en %).

- 35 La pérdida por calcinación del preparado puede ascender a 10-60% en peso, preferiblemente a 20-45% en peso, en particular a 25-40% en peso. La pérdida por calcinación corresponde a la pérdida de peso que se manifiesta en 1 hora a 1000°C en una estufa de mufla.

- 40 Objeto de la invención son, además, granulados que se pueden obtener según uno de los procedimientos reivindicados.

Preferiblemente, los granulados presentan un diámetro medio de 0,1 a 20 mm, preferiblemente de 0,5 a 10 mm, de manera particularmente preferida de 1 a 5 mm.

- 45 El contenido en sustancia seca de los granulados sin una etapa de secado dispuesta a continuación asciende preferiblemente a 10 hasta 60% en peso, preferiblemente a 15 hasta 50% en peso, de manera particularmente preferida a 15 hasta 30% en peso.

Preferiblemente, la proporción en volumen de los espacios huecos en el material a granel del granulado asciende a 2 hasta 35% en vol., preferiblemente a 5 hasta 25% en vol., de manera particularmente preferiblemente a 10 hasta 20% en vol. El tamaño de granulado óptimo resulta a partir de los usos pretendidos.

- 50 Cuando los granulados obtenidos se hayan de secar, es ventajoso proporcionar un granulado que, por una parte, presente una superficie geométrica lo mayor posible, pero que, por otra parte, no sea arrastrado por la corriente gaseosa utilizada para el secado. Preferiblemente, por lo tanto, se preparan granulados con un diámetro medio

(valor medio volumétrico) de 0,1 a 20 mm, preferiblemente de 0,5 a 10 mm, de manera particularmente preferida de 1 a 5 mm. La determinación del tamaño del granulado y de la porción en masa tiene lugar mediante recuento (por microscopía óptica) suponiendo una densidad constante y una configuración en forma de esfera de las partículas individuales.

5 Cuando más elevada se elija la cantidad de dosificación del o de los aditivos, tanto más finas serán habitualmente las partículas de granulado. Cuando se disponga de tiempo y espacio suficientes para el secado, los granulados pueden presentar también un diámetro medio mayor que 5 mm, sin embargo, cuando el proceso de secado se tenga que llevar a cabo de manera muy eficiente, se han de pretender granulados más pequeños. De manera correspondiente, los costes del procedimiento en el caso de granulados finos son mayores en virtud de los costes de los aditivos.

10 Cuando la formación de polvo fino durante el secado deba mantenerse lo más baja posible, se han de pretender granulados mayores.

En cualquier caso, es ventajoso pretender una carga de los granulados que presente un volumen de espacios huecos lo más grande posible y una resistencia de flujo lo menor posible para el gas utilizado para el secado. Esto se consigue preferiblemente debido a que no se utilizan granulados demasiado finos y se utiliza un tamaño de granulado ampliamente unitario. Preferiblemente, la densidad aparente de los granulados (no secados) es de al menos 10%, de manera particularmente preferida más de 20% menor que la densidad del material a granular antes de la adición de los aditivos.

Particularmente preferida es la producción de granulados con un tamaño medio de 0,5 a 10 mm, en particular de 1 a 5 mm, con un subsiguiente secado en el que sólo tiene lugar una escasa sollicitación mecánica de los granulados. De esta manera puede renunciarse por completo a una eliminación del polvo fino durante el secado o se puede elegir un procedimiento sencillo y económico para la eliminación del polvo fino (p. ej., ciclón o lavadores en húmedo).

Particularmente ventajoso es un secado en lecho fluido, ya que en este caso mediante la cooperación de la corriente gaseosa y la acción mecánica (p. ej., vibración) se alcanza, por una parte, una buena mezclado a fondo de los granulados y, por otra, una escasa formación de polvo fino.

25 Puede ser ventajoso, en el caso de la configuración de granulados, en particular granulados de pigmentos, añadir junto al súper-absorbente o hidrogel, adicionalmente coadyuvantes de dispersión o aglutinantes con el fin de ajustar de manera preestablecida la capacidad de dispersión o estabilidad de los granulados obtenidos.

Asimismo, puede estar previsto que los granulados contengan un aditivo que fragüe hidráulicamente, en particular un aglutinante. Por ejemplo, los granulados pueden contener cemento, en particular cemento con un tiempo de fraguado menor que 1 hora.

Alternativamente, un tratamiento térmico de los granulados obtenidos mediante la adición de súper-absorbentes puede descomponer el súper-absorbente y conducir a granulados que estén exentos de compuestos orgánicos y que se puedan dispersar mejor.

35 La presente invención es particularmente adecuada para la producción de preparados y granulados utilizando residuos de la preparación de dióxido de titanio.

Por consiguiente, la invención se dirige a un preparado o a un granulado que contiene un residuo de  $\text{TiO}_2$  procedente de la preparación de dióxido de titanio, así como un material polimérico absorbente de agua, insoluble en agua y expandible tal como un súper-absorbente.

40 El residuo de  $\text{TiO}_2$  es ventajosamente un residuo de disgregación que resulta durante la preparación de dióxido de titanio según el procedimiento al sulfato o que comprende uno de este tipo. También, el preparado puede caracterizarse porque el residuo de  $\text{TiO}_2$  es un residuo que resulta en la preparación de dióxido de titanio según el procedimiento al cloruro, preferiblemente del reactor de cloración, que es sometido, en particular, además a una etapa de tratamiento, o que contiene un residuo de este tipo. La etapa de tratamiento puede ser, por ejemplo, una neutralización y/o un lavado para la separación de compuestos solubles en agua.

45 Este material polimérico orgánico absorbe, al menos en parte, la humedad contenida en el caso de la mezclado con el residuo de  $\text{TiO}_2$  o los residuos de  $\text{TiO}_2$ , de manera que se obtiene un preparado o mezcla o bien granulado en el que la humedad inicialmente presente en el residuo de  $\text{TiO}_2$  o en los residuos de  $\text{TiO}_2$  o el agua presente esté entonces al menos fijada en parte en el material absorbente de la humedad y/o fijadora de la humedad, en particular fijadora de agua, en particular en su componente orgánico o en sus componentes orgánicos. Con ello, se obtiene un preparado no pegajoso, transportable, en particular neumáticamente transportable y que no tiende a apelmazamientos, o un material a granel de este tipo.

55 Así, por ejemplo, es posible, en el caso de utilizar 0,6% en peso de Luquasorb 1161 de la razón social BASF, producir granulados de aproximadamente 1 a 2 mm de tamaño. En el caso de aumentar la cantidad de adición, pueden generarse también granulados de partículas más finas. Mediante la adición de aglutinantes adecuados (p. ej., de un óxido de titanio hidrato finamente dividido con una superficie según BET mayor que  $200 \text{ g/cm}^3$  o una

disolución de sulfato de titanilo o cemento), la estabilidad de estos granulados puede aumentarse, en particular después de un tratamiento térmico, de modo que son particularmente adecuados los granulados para su empleo en hornos de fluidización, tanto en relación con el tamaño de partículas como también de la estabilidad.

5 De este modo, se pueden obtener granulados que después del secado y/o la calcinación presenten un tamaño medio de partícula de 100 a 900  $\mu\text{m}$ , preferiblemente de 150 a 600  $\mu\text{m}$ , de manera particularmente preferida de 200 a 400  $\mu\text{m}$ .

Preferiblemente, la adición del aglutinante, en particular cemento, tiene lugar después de la adición de los materiales fijadores de agua y la formación de los granulados, dado que de este modo se puede evitar un fraguado y endurecimiento de la masa completa.

10 Particularmente, cuando en el caso del tratamiento ulterior o del uso ulterior del preparado de acuerdo con la invención no sea crítica la presencia de humedad o bien agua, puede suprimirse bajo determinadas circunstancias un secado costoso, logísticamente complejo, separado o adicional de residuo de  $\text{TiO}_2$  o de residuo de disgregación.

15 En resumen, la invención muestra las ventajas de que mediante el material fijador de agua pueden transformarse residuos de  $\text{TiO}_2$  en una forma bien manipulable, de modo que se posibilita también un transporte como material a granel o un transporte neumático. Una etapa de secado no es absolutamente necesaria.

Particularmente ventajoso es que sólo se requiere una pequeña cantidad del material fijador de agua. De este modo se aumenta sólo de manera insignificante la cantidad global, y la complejidad para la mezcladura, el envasado, almacenamiento y transporte se mantiene dentro de límites.

La mezcla o el preparado obtenido se puede almacenar y transportar bien.

20 El preparado obtenido puede emplearse, utilizarse o utilizarse ulteriormente de muchas maneras. En particular, el preparado se adecua para el uso en procesos metalúrgicos, para la producción de materiales refractarios, como aditivo con contenido en titanio para aplicaciones de soldadura o para la producción de revestimientos con contenido en titanio de electrodos de soldadura o para la producción de polvo de soldadura o como catalizador o fotocatalizador o para la producción de catalizadores o fotocatalizadores, para la producción de absorbedores de metales pesados, para la producción de recubrimientos de vertederos o como material de construcción, aquello que  
25 prevea como ejecución la invención.

Después del secado y eventualmente de una molienda del preparado son posibles preferiblemente aplicaciones como material de carga para caucho vulcanizado, materiales termoplásticos o materiales sintéticos o como agregados finos de asfalto.

30 Después de la calcinación del preparado son posibles preferiblemente aplicaciones como abrasivo, en particular para el corte por chorro de agua, o como materia prima con contenido en titanio para la preparación de dióxido de titanio según el proceso al cloruro o bien para la preparación de tetracloruro de titanio.

35 Preferiblemente, el preparado de acuerdo con la invención contiene como componentes principales los siguientes materiales (todos los componentes inorgánicos calculados en forma de óxido; los datos en % en peso se refieren a la masa total del preparado):

$\text{TiO}_2$ : 25 a 60

$\text{SiO}_2$ : 5 a 25

$\text{Fe}_2\text{O}_3$ : 2 a 12

$\text{MgO}$ : 0,1 a 4

40  $\text{CaO}$ : 0,4 a 12

$\text{H}_2\text{O}$ : 15 a 45

Polímero orgánico:

(en forma de un súper-absorbedor)

(o bien carbono orgánico 0,2 a 0,5)

45 La proporción de residuo de  $\text{TiO}_2$  procedente de la preparación de dióxido de titanio en la porción sólida del preparado puede ascender a 1 hasta 99,9% en peso, preferiblemente a 50 hasta 99,5% en peso, en particular a 90 hasta 99,5% en peso.

El contenido en humedad del preparado puede ascender a 10-50% en peso, preferiblemente a 15-40% en peso, en particular a 20-30% en peso.

Preferiblemente, el preparado presenta un contenido en  $\text{TiO}_2$  de 25 a 60% en peso, preferiblemente de 30 a 50% en peso, un contenido en  $\text{SiO}_2$  de 5 a 25% en peso, de manera particularmente preferida de 8 a 20% en peso.

- 5 El contenido en sulfato del preparado puede ascender a  $< 3,0\%$  en peso, preferiblemente a  $< 1,0\%$  en peso, en particular a  $< 0,5\%$  en peso.

A partir de un preparado producido u obtenido conforme a la invención pueden producirse sin problemas cuerpos moldeados. Para ello, se adecuan los procesos de conformación conocidos tales como la aglomeración, la nodulación, la granulación, la extrusión pero también la compresión, la sinterización, el briqueteado o la coquización.

- 10 En resumen, la invención muestra las ventajas de que materiales húmedos mediante la simple adición de un aditivo en forma de un material polimérico orgánico absorbedor de humedad, preferiblemente de un súper-absorbente y/o hidrogel, se pueden transformar en un granulado y, con ello, en forma bien manipulable, de modo que se simplifica esencialmente un almacenamiento o un transporte como material a granel o un transporte neumático. Además, la estructura de granulado posibilita una volatilización o evaporación esencialmente más simplificada de la humedad y, con ello, un secado eficiente de los granulados que sólo era posible según el estado de la técnica mediante un apoyo mecánico complejo y/o con ayuda de energía térmica.
- 15

La invención se explica adicionalmente con ayuda de los siguientes ejemplos:

**Ejemplo 1:**

- 20 482 g de torta de filtración del residuo de disgregación, que precipita en el caso de una disgregación en la producción de  $\text{TiO}_2$  según el proceso al sulfato y que presenta un contenido en sólidos de 62% en peso con una proporción de  $\text{TiO}_2$  de 75% en peso (referida al contenido en sólidos) se mezcla en el espacio de 15 min junto con 3,0 g de un súper-absorbente (tipo: Luquasorb 1161 de la razón social BASF) en un mezclador de cocina Krups-3-Mix. El preparado obtenido presenta una estructura a modo de granulado con una consistencia gelatinosa, pero sin pegarse, y es muy bien almacenable y transportable.

- 25 Más del 90% en peso del producto obtenido presenta un tamaño de partícula entre 1 y 5 mm (determinado mediante recuento de 200 partículas y formación del valor medio). La densidad aparente asciende a  $0,95 \text{ g/cm}^3$  y la densidad en estado apisonado (1000 golpes en el volúmetro de apisonamiento según la norma DIN 53194) asciende a  $1,32 \text{ g/cm}^3$ . A partir de una probeta aforada de 500 ml llena, con un diámetro de 50 mm, el preparado granulado se derrama prácticamente por completo después de girar  $180^\circ$  (sólo quedan unos pocos grumos en la pared y el fondo de la probeta).
- 30

Quando el producto obtenido se extiende en una capa fina a la temperatura ambiente, al cabo de 1 h pierde aprox. 8%, al cabo de 2 h, aprox. 14% de su peso y al cabo de 8 h, aprox. 33% de su peso y, con ello casi toda la porción de agua.

- 35 El granulado todavía húmedo, con contenido en agua, provisto del material fijador de agua, preferiblemente con una granulometría de 1-5 mm, puede encontrar aplicación también como material para la cubrición de vertederos o para la producción de revestimientos para electrodos de soldadura.

**Ejemplo 2 (ejemplo comparativo):**

- 40 Torta de filtración del residuo de disgregación que precipita en el caso de una disgregación en el caso de una producción de  $\text{TiO}_2$  según el proceso al sulfato y presenta un contenido en sólidos de 68% en peso con una proporción de  $\text{TiO}_2$  de 75% en peso (referido al contenido en sólidos) se incorpora en una probeta aforada de 500 ml con un diámetro de 50 mm. Al girar  $180^\circ$  queda adherida una gran parte ( $> 90\%$  en peso) de la torta de filtración del residuo de disgregación en la probeta.

- 45 Para la determinación de la densidad en estado apisonado, la torta de filtración del residuo de disgregación se desmenuza en trozos de aprox.  $1 \text{ cm}^3$  de tamaño. La densidad en estado apisonado (1000 golpes en el volúmetro de apisonamiento según la norma DIN 53194) de la torta de filtración del residuo de disgregación asciende a  $1,84 \text{ g/cm}^3$ .

**Ejemplo 3: Granulación de óxido de hierro**

- 50 1 kg de pigmento amarillo de óxido de hierro ( $\text{FeOH} \times \text{H}_2\text{O}$ ) en forma de una torta de filtración con un contenido en sólidos de 35% se mezcla durante 5 minutos junto con 20 g de un súper-absorbente (tipo: Luquasorb 1161 de la razón social BASF) en un mezclador de reja de arado. Se obtiene un granulado muy bien almacenable y transportable con un diámetro en el intervalo de 0,5 a 2 mm.

**Ejemplo 4: Granulación y secado de pigmento de  $\text{TiO}_2$**

500 g de un pigmento de dióxido de titanio tratado posteriormente en forma de una torta de filtración con un contenido en sólidos de 70% se amasa durante 10 minutos junto con 10 g de un súper-absorbedor (tipo: Luquasorb 1161 de la razón social BASF) con un mezclador de cocina Krups-3-Mix. Se obtiene un granulado muy bien almacenable y transportable con un diámetro en el intervalo de 0,5 a 3 mm.

5 **Ejemplo 5: Granulación de hidrato de titanio neutralizado y finamente dividido**

566,8 g de hidrato de titanio (ácido metatitanico) que precipita en la producción de  $\text{TiO}_2$  según el proceso al sulfato y que se obtuvo mediante hidrólisis de disolución sulfúrico de sulfato de titanilo, se neutraliza con NaOH y se lava. La torta de filtración obtenida con 44,1% de contenido en sólidos (correspondientes a 250 g de sustancia seca) se amasa durante 1 hora lentamente y bajo la adición continua de 2,5 g de un súper-absorbedor (tipo: Luquasorb 1161 de la razón social BASF) con un mezclador de cocina Krups-3-Mix con la menor posición. El preparado obtenido (contenido en sólidos 46,2%) presenta una estructura del granulado con un diámetro en el intervalo de 1 a 3 mm y es muy bien almacenable y transportable. Después de un secado a lo largo de 72 horas en el armario de secado por aire circulante a  $\sim 34^\circ\text{C}$ , los granulados presentan una humedad residual de aprox. 13%.

**REIVINDICACIONES**

1. Procedimiento para la granulación de material en partículas de procesos industriales, en el que el material en partículas se mezcla en presencia de agua con un material que contiene o se compone de un material polimérico orgánico absorbente de agua, insoluble en agua y expandible.
- 5 2. Procedimiento para la granulación de material en partículas según la reivindicación 1, en el que el agua se emplea en forma de agua añadida en forma humedad que se adhiere al material en partículas y/o como el material en partículas y/o a la mezcla a base del material en partículas con el material que contiene o se compone del material polimérico orgánico.
- 10 3. Procedimiento para la granulación de material en partículas según la reivindicación 1 ó 2, en el que el material en partículas presenta un contenido en humedad de más de 5% en peso, preferiblemente de 10 a 90% en peso, de manera particularmente preferida de 20-85% en peso, referida al peso del material en partículas.
4. Procedimiento según la reivindicación 1, 2 ó 3, en el que el material en partículas es una suspensión, un lodo, una pasta, una torta de filtración o una sal con contenido en agua de cristalización, o contiene este tipo de materiales.
- 15 5. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, en el que el material en partículas se emplea en forma de polvo seco, polvo fino o mezclas de los mismos.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que el material polimérico orgánico absorbente de agua, insoluble en agua y expandible es un súper-absorbedor y/o hidrogel, y es o contiene preferiblemente un polimerizado del ácido acrílico, preferiblemente un copolímero insoluble en agua a base de acrilato de sodio y acrilamida.
- 20 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que la cantidad de adición de material polimérico orgánico absorbente de agua, insoluble en agua y expandible asciende a 0,01 hasta 10% en peso, preferiblemente a 0,1 hasta 5% en peso, de manera particularmente preferida a 0,8 hasta 3,5% en peso, referida a la masa del material en partículas húmedo.
- 25 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que los aglomerados obtenidos se someten a una etapa de secado, preferiblemente en un grupo de secado.
9. Procedimiento según la reivindicación 8, en el que el contenido en humedad de los aglomerados obtenidos se reduce mediante el contacto con un medio gaseoso, preferiblemente mediante secado en capa turbulenta o lecho fluido.
- 30 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que el granulado obtenido se somete a una calcinación.
11. Granulado con un contenido en
- material en partículas de procesos industriales,
  - material polimérico orgánico absorbente de agua, insoluble en agua y expandible, preferiblemente polimerizados del ácido acrílico, de manera particularmente preferida copolímeros a base de acrilato de sodio y acrilamida, y
  - con un contenido en agua de más de 5% en peso, preferiblemente de 10 a 90% en peso, de manera particularmente preferida de 20-85% en peso, referida al peso total del granulado.
- 35
12. Granulado según la reivindicación 11, con una relación másica de agua al material polimérico orgánico absorbente de agua, insoluble en agua y expandible de 5 a 1000, preferiblemente de 10 a 200, en particular de 25 a 100.
- 40
13. Granulado según la reivindicación 11 ó 12, con un diámetro medio de partícula de 0,1 a 20 mm, preferiblemente de 0,5 a 10 mm, de manera particularmente preferida de 1 a 5 mm.
14. Granulado según una de las reivindicaciones 11 a 13, con una proporción en masa, que presenta un tamaño de partículas entre 1 y 5 mm, de al menos a 50% en peso, preferiblemente al menos 70% en peso, en particular al menos 80% en peso, referida al peso total del granulado.
- 45
15. Granulado según una de las reivindicaciones 11 a 14, en donde el material en partículas contiene o se compone de pigmentos inorgánicos u orgánicos, preferiblemente pigmentos de dióxido de titanio, pigmentos de óxido de hierro, pigmentos de óxido de cromo o pigmentos negro de carbono, residuos de la producción de dióxido de titanio, en particular del procedimiento al sulfato o procedimiento al cloruro, sulfato de hierro heptahidrato, sal verde, lodo de amolado de hormigón, residuos de amolado, lodos de amolado, lodos de barniz, materiales de carga, caolín, CaCO<sub>3</sub>, BaSO<sub>4</sub>, ZnS, litopón, yeso, lodo de fosfatación, residuos de disolvente, roca filoniana, lodos de la neutralización,
- 50

lodos de talleres de fundición, residuos de la industria galvánica así como de espesantes, lodos de metales o lodos de hidróxidos de metales o lodos con contenido en hidróxidos de metales, lodos de perforación, productos intermedios cerámicos tales como, p. ej., hidróxido de zirconio, hidróxido de aluminio, titanato de aluminio, titanato de zirconio hidrato, lodos de la explotación y purificación de gas natural o mezclas de los mismos.

- 5 16. Granulado según una de las reivindicaciones 11 a 14, en donde el material en partículas contiene o se compone de residuos de la preparación de dióxido de titanio según el procedimiento al sulfato o según el procedimiento al cloruro, preferiblemente del residuo que resulta del reactor de cloración que es sometido preferiblemente a una etapa de tratamiento, o mezclas de los mismos, en el que la proporción de residuo de la preparación de dióxido de titanio en la porción sólida del granulado asciende a 1 hasta 99,9% en peso, preferiblemente a 50 hasta 99,5% en peso, en particular a 90 hasta 99,5% en peso.
- 10