

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 703 816**

51 Int. Cl.:

B01J 20/06 (2006.01)

B01J 20/32 (2006.01)

C02F 1/28 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.05.2004 PCT/GB2004/002041**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.11.2004 WO04101142**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.05.2004 E 04732355 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.10.2018 EP 1622716**

54 Título: **Método para preparar un producto para tratamiento de agua**

30 Prioridad:

15.05.2003 GB 0311154

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

12.03.2019

73 Titular/es:

**ALCAN INTERNATIONAL LIMITED (100.0%)
1188 Sherbrooke Street West Montreal
Quebec H3A 3G2, CA**

72 Inventor/es:

**AZIZIAN, FARID;
EVANS, KENNETH;
PRICHETT, DEREK;
ZOUIKIN, SERGEI;
MOGAN, JON;
RISTO, MARIE NOELLA GAIL;
FLANNAGAN, JOHN ROBERT y
EL-TANNIR, WALID**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 703 816 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

Método para preparar un producto para tratamiento de agua

Esta invención se refiere a un método para preparar un producto para tratamiento de agua, particularmente uno que es capaz de adsorber arsénico, fluoruro, selenio u otros contaminantes, incluyendo otros metales pesados o materiales orgánicos.

A medida que se acotan los límites de descarga para los metales, los procesos de adsorción para el tratamiento a alto nivel de los residuos que contienen metales se vuelven cada vez más atractivos. La adsorción es capaz de eliminar muchos metales en un rango de pH más amplio y a niveles mucho más bajos que la precipitación. Además, la adsorción a menudo puede eliminar metales complejos que no serían verificados por procesos de tratamiento convencionales.

Un adsorbente comúnmente presente en los procesos para tratamiento de metales es un óxido de hierro amorfo llamado ferrihidrita. Una desventaja de tal tratamiento es que la ferrihidrita forma un producto en forma de lodo del cual es difícil recuperar agua purificada. Para abordar este problema, se ha descrito un producto para tratamiento de agua que consiste en arena lavada revestida con ferrihidrita (M Edwards y M M Benjamin, Jnl. Water Poll Control Fed, Vol. 61, Parte 9, 1989, páginas 1523-1533). También se ha ensayado ese producto para eliminar el arsénico del agua potable (F G A Vagliasindi *et al*, Proceedings Water Quality Technology Conference, Parte 2, Nueva Orleans, 12-16 de noviembre de 1995, páginas 1829-1853).

En Europa y EE.UU., las cantidades permitidas de arsénico en agua potable han sido o serán reducidas, en breve, de 50 µg/l a 10 µg/l. Como producto de tratamiento de agua para eliminar el arsénico, se ha propuesto la alúmina activada (patente canadiense 2,090,989). Las partículas de alúmina activada son robustas y fácilmente separables del agua tratada. Aunque la alúmina activada es por sí misma un adsorbente activo de arsénico y otros metales pesados, existe la necesidad de un material aún mejor. Esta necesidad ha sido abordada en el documento WO 96/37438, que propone composiciones para el tratamiento del agua que comprenden óxidos de lantano y alúmina. Pero los óxidos de lantano serían prohibitivamente costosos para el tratamiento de volúmenes muy grandes de agua.

Otros productos de tratamiento de agua se describen en los documentos HU-A-187422, CA-A-1067627 y "Surface Properties of Fe(OH)₃ Absorbent Prepared on Aluminium Oxide", Magya Kemiai Folyoirat, 101.1995.5, pp 189-195.

Adicionalmente, el documento WO-A-99/50182 describe un producto para tratamiento de agua y un método en el que un producto para tratamiento de agua se reviste con un revestimiento de hierro férrico insoluble.

Anteriormente, en la producción comercial de productos para tratamiento de agua, se ha encontrado que es necesario incluir una etapa de secado después de revestir alúmina o similar con una suspensión húmeda de una sal férrica. Este proceso ha conducido a un mayor coste y a la posibilidad de reducir la eficiencia del adsorbente si se usa una temperatura alta, la producción de cantidades significativas de disolución residual de sal férrica, dificultades para secarse en equipos comerciales y el hecho de que el producto seco contiene grumos y aglomerados.

De acuerdo con la presente invención, se proporciona un método para preparar un producto para tratamiento de agua, método el cual comprende las etapas de:

(i) impregnar un material de alta área superficial con una disolución de sal de hierro por impregnación por pulverización;

(ii) opcionalmente oxidar la sal de hierro; y

(iii) tratar el material impregnado pulverizando con una base para proporcionar un revestimiento de óxido férrico hidratado sobre el mismo,

en el que el producto resultante se recupera sin forzar el secado.

El material de alta área superficial se selecciona preferiblemente entre materiales que contengan alúmina, sílice y/o fosfato, tales como zeolitas naturales o sintéticas (por ejemplo, chabazita, Faujasita o similares), materiales de tipo zeolita tales como ALPO (aluminofosfatos sintéticos) o SAPO (aluminofosfatos que contienen sílice), feldespatoideos (por ejemplo, sodalita), melanoflogita, imogolita, calcogenuros, fosfato de zirconio, zeolita, arcilla o hidrotalcita. Se prefiere particularmente la alúmina. Otros ejemplos de materiales de alta área superficial se describen en el documento US 5322641, que se incorpora aquí por referencia. Por ejemplo, este documento describe el uso de un sólido inorgánico poroso en el que al menos algunos de sus poros son microporos que comprenden huecos, celdas o canales que son esencialmente de dimensiones moleculares y que se forman por la estructura del sólido.

En una realización, el material de alta área superficial se activa, un ejemplo particularmente preferido es la alúmina activada. Cabe señalar que no es necesario activar todos los materiales de alta área superficial; las zeolitas son materiales naturales de alta área superficial y no necesitan activarse.

Se ha encontrado que el método de la invención produce un producto que no es húmedo o grumoso ya que no está completamente saturado con agua. Además, no se requiere una etapa de secado forzado porque el producto todavía

se encuentra en un estado fluido al final del proceso de producción, ya que tales grumos y/o aglomerados tienden a no producirse. En particular, el proceso permite que el producto se elimina del equipo en el que se produce inmediatamente después de la finalización del proceso sin la presencia de grumos o aglomerados. Además, se ha encontrado que el método proporciona un proceso simple y económico para la producción del producto para tratamiento de agua.

En la realización en la que el material de alta superficie es alúmina, como se mencionó anteriormente, preferiblemente se usa un producto de alúmina activada, un producto formado por calentamiento de trihidrato de alúmina a 300-1100 °C. La alúmina activada tiene la ventaja de tener una alta área superficial específica. Así, por ejemplo, el producto comercial AA400G tiene un área superficial específica de 260 - 380 m²/g. En una realización alternativa, el material puede ser de bauxita. El contenido no volátil de bauxita comprende preferiblemente de 40 a 95% en peso de Al₂O₃ junto con de 3 a 25% en peso de óxido de hierro. La bauxita activada es un material preferido que puede formarse calentando el mineral a una temperatura en el intervalo de 300 - 800 °C, y puede tener típicamente un área superficial específica de 100 a 200 m²/g. Debido a que el contenido de hierro de la bauxita está presente en lugar de sobre la superficie de la partícula, generalmente no se cuenta como parte del revestimiento de esta invención.

Se puede utilizar cualquier grado adecuado de alúmina activada, por ejemplo, AA400G.

Se puede usar cualquier tamaño de malla del material de alta área superficial (por ejemplo, alúmina activada); se prefieren partículas más pequeñas que aumentan la capacidad del adsorbente para la eliminación del arsénico. Los ejemplos son 0,6 mm-1,18 mm (malla 14 x 28), más preferiblemente 0,3 mm-0,6 mm (malla 28 x 48).

De acuerdo con la invención, el material de alta área superficial se impregna con la disolución de sal de hierro usando impregnación por pulverización. Se prefiere que el material y la disolución de sal de hierro se agiten durante la etapa de impregnación. Esta agitación puede ser periódica o continua. La etapa de impregnación puede ocurrir en cualquier aparato adecuado, siendo un ejemplo un tambor giratorio o similar, tal como un tambor o cuba de granulación. El tambor giratorio comprende preferiblemente hélices internas.

La sal de hierro está en forma de una disolución y puede ser una sal ferrosa o férrica. Se puede usar cualquier disolución de sal de hierro adecuada, siendo ejemplos las disoluciones de cloruro y sulfato. La etapa de oxidación opcional (ii) se usa cuando el material se impregna con una sal ferrosa y se usa para oxidarla a la sal férrica. La oxidación puede ser simplemente oxidación al aire.

La concentración de la disolución de hierro es importante para obtener el nivel deseado de revestimiento con el nivel deseado de hierro. En general, se prefieren mayores concentraciones para obtener niveles más altos de revestimientos de hierro, por ejemplo, 1 - 9% de Fe, preferiblemente 2 - 7% de Fe, lo más preferiblemente 3 - 5% de Fe.

Después de la etapa de impregnación, el material impregnado se trata mediante pulverización con una base y se prefiere que la base se agregue hasta que se alcance un pH de 5 - 9, preferiblemente 6 - 8, más preferiblemente 6,5 - 7,5. Este tratamiento proporciona un revestimiento de óxido férrico hidratado por conversión de la sal de hierro en el óxido férrico hidratado revestido sobre el material. Cabe señalar que, en una realización, el producto resultante del proceso de la invención comprende material expuesto, que es un material (por ejemplo, alúmina) que no está completamente cubierto por el revestimiento de óxido férrico hidratado.

La base en sí puede ser cualquier base adecuada, siendo ejemplos, disoluciones de hidróxido de sodio o carbonato de sodio. Las disoluciones tienen típicamente una concentración de aproximadamente 50%.

Los productos para tratamiento de agua formados por el método anterior tienen uso en el tratamiento de agua. Dicho método para tratamiento de agua comprende poner en contacto el agua a tratar con el producto para tratamiento de agua, y posteriormente, se recupera el agua tratada que contiene una concentración reducida de materiales orgánicos o inorgánicos.

Se prefiere proporcionar una concentración reducida de uno o más de al menos un metal pesado o As o Se o F o Cr o U, Th u otros materiales radiactivos. El tratamiento discontinuo generalmente implica agitar el agua a tratar con una alícuota del producto para tratamiento de agua, cuya cantidad se elige para lograr un grado deseado de purificación de agua en un tiempo deseado, típicamente más de 1 hora, generalmente 24-28 horas. Los métodos continuos también son posibles como es bien conocido en la técnica. Por ejemplo, el agua a tratar se hace pasar a través de una columna, lecho, cartucho o similar que contiene el producto para tratamiento de agua con tiempo de contacto en el lecho vacío (EBCT, por sus siglas en inglés) de típicamente 1 a 12 minutos, dependiendo del tamaño de la columna.

Se prefiere que el agua tratada tenga una concentración de As reducida de no más de 20 µg/l, incluso más preferiblemente no más de 10 µg/l, incluso más preferiblemente no más de 3 µg/l.

Las condiciones óptimas para la eliminación de materiales orgánicos y de materiales inorgánicos son generalmente diferentes. Dependiendo de la naturaleza del contaminante a eliminar, puede ser ventajoso ajustar el pH del agua para mejorar el rendimiento del producto para tratamiento de agua. Así, por ejemplo, el arsénico se elimina mejor a un pH de 5 a 7, preferiblemente 5,5, mientras que el fluoruro se elimina mejor a un pH de 6 a 8, preferiblemente 7.

Los materiales en forma de partículas que tienen una alta área superficial específica muestran una alta capacidad para adsorber contaminantes y eliminarlos del agua. Los materiales de alta área superficial utilizados en esta invención tienen preferiblemente un área superficial específica de al menos 10 m²/g, más preferiblemente al menos 50 m²/g, e incluso más preferiblemente al menos 150 m²/g. Un límite superior puede ser, por ejemplo, 800 m²/g.

5 El producto para tratamiento de agua producido por el método de esta invención tiene una combinación de propiedades útiles que incluyen excelente capacidad y propensión para adsorber rápidamente contaminantes inorgánicos del agua que se está tratando, es un material robusto que se puede separar fácilmente del agua tratada y se puede tratar para recuperar contaminantes inorgánicos y así permitir su reutilización sin perder su estructura.

La invención se ilustrará ahora con referencia al siguiente ejemplo.

10 El estándar para los tamaños de malla utilizados es Tyler malla -28 por malla +48 .

Ejemplo 1

15 Se transfirieron 50 g de alúmina activada AA-400G (0,3 mm-0,6 mm) (malla 28 x 48) a una pequeña cuba giratoria y el lecho de gránulos continuamente agitado se pulverizó lentamente con 18 ml de disolución de cloruro férrico (415 g/l de FeCl₃.6H₂O). Posteriormente los gránulos se pulverizaron con una disolución de hidróxido de sodio 4 M hasta que el pH de la disolución de los gránulos tratados fue ≥7. Se requirieron aproximadamente 35 ml de disolución de hidróxido de sodio.

El pH de la disolución de los gránulos tratados con cloruro férrico se determinó mezclando 1,0 g de los gránulos en 100 ml de agua durante 10 minutos. El pH de los gránulos tratados con cloruro férrico midió 2,8 antes de la adición de NaOH.

20 Ejemplo 2

25 Se transfirieron 100 g de alúmina activada AA-400G (0,3 mm-0,6 mm) (malla 28 x 48) a una pequeña cuba giratoria y el lecho de gránulos continuamente agitado se pulverizó lentamente con 35 ml de disolución de sulfato ferroso (427 g/l de FeSO₄.7H₂O). Se eliminaron 10,0 g de los gránulos tratados y esta muestra se pulverizó con 3,0 ml de una disolución de hidróxido de sodio 1 M hasta que el pH de la disolución de los gránulos tratados fue ≥7 (pH medido = 7,8).

Ejemplo 3

30 Se transfirieron 25 g de alúmina activada AA-400G (0,3 mm-0,6 mm) (malla 28 x 48) a una pequeña cuba giratoria y el lecho de gránulos agitado continuamente se pulverizó lentamente con 9,3 ml de disolución de sulfato férrico (6% de Fe en disolución de H₂SO₄ diluida). Los gránulos se pulverizaron con 6 ml de una disolución de hidróxido de sodio 4 M hasta que el pH de la disolución de los gránulos tratados fue ≥7 (pH medido = 7,0).

El porcentaje de humedad de cada uno de los adsorbentes preparados en los Ejemplos 1 a 3 se determinó midiendo la pérdida de masa desde temperatura ambiente hasta 300°C. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1: Porcentaje de humedad en el adsorbente preparado (pérdida de masa a 300°C)

Adsorbente	Pérdida de masa -% en peso
FeSO ₄ / Alúmina Activada	25
FeCl ₃ / Alúmina Activada	24
Fe ₂ (SO ₄) ₃ / Alúmina Activada	24
AA-400G	6
Hidróxido férrico granular (GFH por sus siglas en inglés)	49

35 Cada adsorbente se lavó con agua destilada y se sometió a ensayo la capacidad de adsorción de arsénico (V) en equilibrio usando agua NSF Challenge ["Metals pentavalent arsenic test water for testing" Sección 6.11.4.3, Proyecto de Revisión a NSF/ANSI 53-2001 asunto 17, Revisión 1.2 (marzo de 2002)] dopado con 0,3 mg/l de disolución As (V) y con pH ajustado a 8,5, 7,5 y 6,5 con HCl.

ES 2 703 816 T3

5 Para estos 'ensayos de jarras', se pesaron previamente 0,10 g de cada adsorbente en un vial de vidrio de 25 ml y se lavó el adsorbente con 20 ml de agua RO/DI (por sus siglas en inglés, ósmosis inversa/agua desionizada). Se descartó el lavado. El adsorbente lavado se transfirió cuantitativamente a botellas nalgene que contenían 1 l de agua NSF Challenge preparada. Las botellas se cerraron herméticamente y se mezclaron durante al menos 72 horas a temperatura ambiente en un agitador de laboratorio ajustado a ~150 rpm. La concentración de arsénico en equilibrio de cada disolución se midió mediante la generación continua de hidruro/espectroscopia de plasma acoplada por inducción [Accesorio de generación de vapor Varian VGA-76P con sistema de espectrometría Varian Liberty 220].

También se midió la capacidad de absorción de arsénico (V) en equilibrio del material de partida AA-400G.

10 **Tabla 2:** Capacidad de adsorción de Arsénico (V) en equilibrio de los adsorbentes con % de humedad corregida en mg/g (Agua NSF Challenge: As (V) 0,3 mg/l, SO₄ 50 mg/l, NO₃ 2,0 mg/l, F 1 mg/l, SiO₂ 20 mg/l, PO₄ 0,04 mg/l, alcalinidad total 160 mg/l)

	FeSO ₄ / alúmina activada	FeCl ₃ / Alúmina Activada	Fe ₂ (SO ₄) ₃ / alúmina activada	AA-400G
pH 8,5	1,4	1,2	1,3	0,8
pH 7,5	2,2	2,2	2,0	0,6
pH 6,5	3,1	3,2	3,1	2,1

La Tabla 2 muestra una capacidad mejorada de adsorción de arsénico (V) para los adsorbentes de acuerdo con la invención sobre AA400G.

15 Los resultados muestran que puede ser preferible ajustar el pH del agua a tratar para lograr resultados óptimos, en términos de materiales no deseados del agua. Una ventaja adicional es que los productos para tratamiento de agua preparados de acuerdo con la invención no necesitan secarse y no forman grumos o aglomerados.

REIVINDICACIONES

1. Un método para preparar un producto para tratamiento de agua, método el cual comprende las etapas de:
- (i) impregnar un material de alta área superficial con una disolución de sal de hierro por impregnación por pulverización;
 - (ii) opcionalmente oxidar la sal de hierro; y
- 5 (iii) tratar el material impregnado pulverizando con una base para proporcionar un revestimiento de óxido férrico hidratado sobre el mismo,
- en el que el producto resultante se recupera sin forzar el secado.
2. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el material de alta área superficial tiene un área superficial específica de al menos 10 m²/g.
- 10 3. Un método de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que el material de alta área superficial se selecciona entre uno o más de los materiales que contienen alúmina, sílice y/o fosfato.
4. Un método de acuerdo con la reivindicación 3, en el que el material de alta área superficial es alúmina activada.
5. Un método de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el que la sal de hierro es una sal férrica.
- 15 6. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la sal de hierro es una sal ferrosa que se oxida a una sal férrica mediante la etapa (ii).
7. Un método de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, que comprende además agitar durante la etapa de impregnación.
8. Un método de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el que la base se añade hasta que se alcanza un pH de 5 a 9.
- 20 9. Un método de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el que el producto resultante comprende un material expuesto de alta área superficial que no está cubierto completamente por el revestimiento de óxido férrico hidratado.