



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 360 766**

51 Int. Cl.:

**C02F 1/28** (2006.01)

**C01G 49/02** (2006.01)

**B01J 20/06** (2006.01)

**B01D 53/26** (2006.01)

**C02F 101/20** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **01969752 .3**

96 Fecha de presentación : **21.09.2001**

97 Número de publicación de la solicitud: **1334072**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **13.08.2003**

54

Título: **Recipiente de adsorción y adsorbente de óxido de hierro.**

30

Prioridad: **26.09.2000 DE 100 47 996**  
**26.09.2000 DE 100 47 997**  
**29.03.2001 DE 101 15 418**  
**29.03.2001 DE 101 15 415**  
**29.03.2001 DE 101 15 417**  
**29.03.2001 DE 101 15 414**  
**18.06.2001 DE 101 29 307**  
**18.06.2001 DE 101 29 304**  
**18.06.2001 DE 101 29 306**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**08.06.2011**

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**08.06.2011**

73

Titular/es: **LANXESS DEUTSCHLAND GmbH**  
**51369 Leverkusen, DE**

72

Inventor/es: **Schlegel, Andreas;**  
**Bailly, Peter;**  
**Kischkewitz, Jürgen y**  
**Rohbock, Klaus**

74

Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 360 766 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

Recipiente de adsorción y adsorbente de óxido de hierro

5 La invención se refiere a unidades de filtración que pueden ser atravesadas por medios para la eliminación de sustancias nocivas de fluidos constituidas por una carcasa de cartucho (4) que está constituida por un recipiente que posee centrado en el medio un tubo de admisión (6), capas de filtro plano (3), (10) opuestas frontales, una cubierta que garantiza la entrada (1) y la salida (12) del fluido que va a purificarse, así como una parte de fondo (9), caracterizadas porque la carcasa del cartucho de filtro (4) contiene un lecho de aglomerados de oxihidróxido de hierro finamente dividido en forma de trozos con un tamaño de grano de 0,2 a 40 mm, siendo el oxihidróxido de hierro finamente dividido  $\alpha$ -FeOOH que presenta una superficie BET de 50 a 500 m<sup>2</sup>/g, de forma que el fluido que va a purificarse abandona convencionalmente la tubuladura de entrada (1), el tubo de admisión (6), la cesta de tamiz (7), eventualmente material de filtro (8) en el espacio de fondo (9), la placa de fritas inferior (10), después el material adsorbente (5) en el espacio de contacto (4), la placa de fritas superior (3), el espacio de cubierta con material de filtro (2) y luego el tubo de salida (12) por la tubuladura de salida .

15 A menudo se plantea el problema, sobre todo en regiones en las que el agua de pozo, de grifo o potable en general está cargada con metales de arsénico u otros metales pesados, de no tener a mano ninguna planta de tratamiento de agua potable adecuada en la proximidad o ninguna unidad adecuada que eliminara continuamente las sustancias nocivas.

En distintas realizaciones se conocen cartuchos de filtro para la purificación de líquidos, preferiblemente agua contaminada, que también pueden contener un medio de adsorción.

20 Para la separación de sólidos de aguas se utilizan, por ejemplo, bujías filtrantes de membrana en carcasas adecuadas.

25 De la empresa Brita Wasser-Filter-Systeme GmbH se conocen cartuchos y dispositivos para tratar líquidos (documentos DE-A 19 905 601; DE-A 19 915 829; DE-A 19 814 008, DE-A 19 615 102, DE-A 4 304 536, US-A 6.099.728). Estos dispositivos son muy adecuados para la desalinización completa o parcial de agua potable en jarras domésticas inmediatamente antes del uso del agua potable.

Por el documento US-A 4.064.876 se conoce una unidad de filtración diseñada como cartucho de filtro que posee un lecho de partículas de carbón activo entre una capa de espuma de poliésteruretano y una capa de fibra de vidrio.

En el documento DE-A 19 816 871 (Sartorius) se describe una unidad de filtración para eliminar sustancias nocivas de fluidos.

30 En el documento RU-A 2 027 676 se describe un filtro de cartucho con sorbente para la purificación de agua potable con conexión al grifo de agua en la casa.

En el documento HU-A 00 209 500 se describe un cartucho de filtro para eliminar material radiactivo y metales pesados de agua que está lleno de una mezcla de material intercambiador de iones, carbón activo, arena filtrante, zeolitas, óxido de aluminio y fango rojo.

35 Por lo general, estos cartuchos de adsorbente están llenos de carbón activo o de resinas intercambiadoras de iones. Sin embargo, el carbón activo tiene la desventaja de que no elimina en volumen suficiente sales de arsénico y de metales pesados como se presentan en sistemas acuosos debido a la baja capacidad de adsorción del carbón activo, lo que repercute en la vida útil de los cartuchos.

40 Las resinas intercambiadoras de iones tienen la desventaja de que unen de forma muy poco selectiva iones de disolución acuosa y frecuentemente se producen reacciones concurrentes en la adsorción. Otra desventaja de los intercambiadores iónicos es la fuerte dependencia de la capacidad de adsorción del intercambiador iónico del valor de pH del agua, de manera que se necesitan grandes cantidades de productos químicos para el ajuste del pH del agua, lo que no es factible en el uso de los cartuchos de adsorbente en el hogar.

45 Ya se han descrito gránulos de contacto y de adsorbente, también aquellos basados en óxidos de hierro y/u oxihidróxidos de hierro. Se utilizan principalmente en procedimientos continuos, encontrándose normalmente en aparatos de tipo torre o columna que son atravesados por el medio que va a tratarse, y en la superficie externa e interna de los gránulos tienen lugar los procesos de reacción o adsorción químicos o físicos. Para este fin no pueden utilizarse materiales pulverizados ya que se compactan en la dirección de flujo del medio y de esta manera elevan la resistencia a la circulación hasta el bloqueo del aparato. Si un aparato se limpia mediante lavado a contracorriente 50 (véase más adelante), grandes cantidades de polvo se descargan, se pierden o conducen a una carga no tolerable del agua residual.

Sin embargo, los medios que circulan también ejercen fuerzas sobre los gránulos que pueden conducir a la abrasión y/o a un movimiento hasta a la agitación vigorosa de los gránulos. De esta manera, los gránulos chocan entre sí, y en consecuencia se forma una abrasión no deseada. Esto conduce a la pérdida de material de contacto o de adsorbente y a la contaminación del medio que va a tratarse.

- 5 En la purificación de gases, el agente se utiliza en adsorbentes para la unión de constituyentes no deseados como sulfuro de hidrógeno, mercaptanos y ácido cianhídrico, así como otros compuestos de fósforo, arsénico, antimonio, azufre, selenio, telurio, así como de cianocompuestos y compuestos de metales pesados, en gases de escape. También es posible adsorber gases como HF, HCl, H<sub>2</sub>S, SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>.

Un cartucho de filtro para el secado de gases se describe, por ejemplo, en el documento US-A 5.110.330.

- 10 También es posible la eliminación de compuestos de fósforo, arsénico, antimonio, selenio, telurio, así como de cianocompuestos y compuestos de metales pesados, de aceites usados y otros disolventes orgánicos contaminados.

Se conocen distintos procedimientos para eliminar los oligoelementos y sustancias nocivas de sistemas acuosos con ayuda de agentes de adsorción.

- 15 Para eliminar sustancias nocivas del agua, el documento DE-A 3 800 873 describe un agente de adsorción basado en materiales porosos como, por ejemplo, creta hidrofobizada con granulación fina a media.

En el documento DE-A 3 703 169 se da a conocer un procedimiento para la preparación de una sustancia de filtro granulada para tratar agua natural. El adsorbente se prepara mediante granulación de una suspensión acuosa de caolín con adición de dolomita pulverizada en un lecho fluidizado. A continuación, los gránulos se calcinan a 900 a 950°C.

- 20 Por el documento DE-A 40 34 417 se conoce un procedimiento para la preparación y el uso de reactivos altamente reactivos para la purificación de gases de escape y aguas residuales. Aquí se describen mezclas de Ca(OH)<sub>2</sub> con adiciones de arcillas, piedras pulverizadas, polvo en suspensión y cenizas volantes que se preparan de forma porosa y poseen una superficie de aproximadamente 200 m<sup>2</sup>/g.

- 25 Los procedimientos mencionados o los agentes de contacto utilizados para esto tienen la desventaja común de que el componente responsable respectivo para la adsorción selectiva de sustancias contenidas de los medios que van a purificarse, es decir, el propio adsorbente, debe mezclarse con altas cantidades de fundentes para permitir un moldeo dando gránulos. Mediante esto se reduce notablemente la capacidad de unión para las sustancias nocivas del agua que van a eliminarse. Además, el posterior tratamiento o posterior utilización del material es problemático, ya que las impurezas utilizadas como aglutinante primero deben separarse de nuevo.

- 30 En el documento DE-A 4 214 487 se describen un procedimiento y un reactor para eliminar impurezas del agua. Se atraviesa horizontalmente un reactor con forma de embudo en el que como sorbente para impurezas de agua se utiliza hidróxido de hierro finamente distribuido en forma floculenta. En este procedimiento es desventajosa la utilización del hidróxido de hierro floculento que, debido a las bajas diferencias de densidad entre el agua y el hidróxido de hierro, hace que un reactor de este tipo sólo pueda funcionar con velocidades de circulación muy bajas y existe el riesgo de que el sorbente, dado el caso ya cargado con sustancias nocivas, se descargue del reactor conjuntamente con el agua.

- 35 En el documento DE-A 4 320 003 se describe un procedimiento para eliminar arsénico disuelto de agua subterránea mediante hidróxido de hierro coloidal o granulado. Para el uso de productos de hidróxido de hierro (III) suspendido fino se recomienda aquí introducir suspensión de hidróxido de hierro en el filtro de lecho fijo que está lleno del material granulado u otros soportes con alta porosidad externa o interna. Este procedimiento también trae consigo la desventaja de que, referido al adsorbente "sustrato + hidróxido de hierro", sólo pueden alcanzarse bajas capacidades de carga específicas. Además, sólo existe un débil enlace entre el sustrato y el hidróxido de hierro, de manera que en un tratamiento posterior con agua que contiene arsénico existe el riesgo de descarga del hidróxido de hierro o arseniato de hierro. En este documento se menciona además la utilización de hidróxido de hierro granulado como material adsorbente para un reactor de lecho fijo. La preparación del hidróxido de hierro granulado se realiza mediante un acondicionamiento por congelación (liofilización) del hidróxido de hierro obtenido mediante neutralización de disoluciones de sales de hierro (III) ácidas a temperaturas inferiores a menos 5°C. Este proceso de preparación requiere en gran parte mucha energía y conduce a aguas residuales fuertemente cargadas con sales. Además, como resultado de este proceso de preparación sólo se obtienen perlas muy pequeñas con baja estabilidad mecánica. Esto conduce en la utilización en un reactor de lecho fijo a que el espectro de granos se reduzca claramente en el transcurso de la operación debido a la abrasión mecánica de las partículas, lo que a su vez tiene como consecuencia que se descarguen del reactor partículas finamente dispersas del agente de adsorción cargado o sin cargar. Otra desventaja de estos gránulos es que se reduce considerablemente la capacidad de adsorción de

compuestos de arsénico cuando los gránulos pierden agua, por ejemplo, debido a una prolongada vida útil en seco.

Para el tratamiento del agua se utilizan preferiblemente adsorbentes de funcionamiento en continuo que frecuentemente funcionan en grupos dispuestos en paralelo. Para liberar, por ejemplo, agua potable de impurezas orgánicas, adsorbentes de este tipo se recubren con carbón activo. Entonces, en momentos de consumo pico, los adsorbentes presentes funcionan en paralelo para permitir que la velocidad de circulación no suba por encima del máximo condicionado por el diseño. Durante momentos de consumo de agua más bajo, adsorbentes individuales se ponen fuera de servicio y mientras tanto pueden, por ejemplo, mantenerse, estando el material adsorbente expuesto a cargas especiales como se explica más detalladamente más adelante.

El objetivo de la presente invención se ha basado ahora en proporcionar una unidad de filtración para eliminar arsénico y metales pesados de agua potable, industrial, mineral, de estanques de jardín, agraria, bendita y medicinal usando oxihidróxido de hierro como agente de adsorción/reacción que, debido a la capacidad del adsorbente del medio de relleno, garantiza una alta eliminación de las sustancias nocivas disueltas que resiste al mismo tiempo a los esfuerzos mecánicos e hidráulicos en las carcasas de adsorbente y evita para seguridad adicionalmente la descarga de impurezas suspendidas o partes de adsorbente erosionadas posiblemente cargadas con sustancias nocivas debido a la capacidad de filtración de los filtros montados.

Las unidades de filtración según la invención alcanzan este complejo objetivo.

El objetivo se alcanza mediante una unidad de filtración que está constituida por una carcasa de plástico, madera, vidrio, cerámica, metal o un material compuesto que está provisto de orificios de admisión y de descarga. Las figuras Fig. 1a y Fig. 1b muestran formas de realización sencillas a modo de ejemplo. Estas carcasas se describen detalladamente en el documento DE-A 19 816 871. Los orificios de admisión y de descarga están separados por el propio espacio de carcasa que contiene un lecho del medio de adsorción de oxihidróxido de hierro mediante unidades de filtros planos que lo cubre. Por tanto, el fluido que va a tratarse pasa sucesivamente la primera capa de filtro plano, las partículas de adsorbente, la segunda capa de filtro plano y el orificio de descarga. A este respecto, el espacio de carcasa puede estar completamente o parcialmente relleno de las partículas de adsorbente. El espacio de carcasa es preferiblemente cónico o piramidal, pero también puede estar hecho de forma cilíndrica, esférica, con forma de paralelepípedo o tipo línea sinuosa. Debido al estrechamiento del espacio de carcasa (véase la figura Fig. 1b) puede conseguirse, por ejemplo, que la filtración pueda funcionar en cualquier zona discrecional y que no pueda formarse ninguna derivación en medio del lecho de partículas de adsorbente de forma que el fluido que va a filtrarse puede pasar libremente sin adsorción. Debido al llenado del espacio de carcasa con un lecho de partículas de adsorbente que ocupa entre el 97 y el 99% del volumen de la carcasa se garantiza un alto caudal de fluido que va a purificarse, ya que al líquido que va a circular se le opone una pequeña resistencia debido a la estabilidad de los gránulos de adsorbente.

En formas de realización preferidas de la invención, el espacio de carcasa está configurado como cono truncado o como pirámide truncada en las secciones que se estrechan.

Para las capas de filtro plano se muestran distintos materiales dependiendo del campo de aplicación, por ejemplo, en el documento DE-A 19 816 871.

La figura Fig. 2a o Fig. 2b muestra una forma de realización mejorada de un tanque de adsorbente. Muestran el módulo de filtro doméstico respectivamente en sección longitudinal.

La carcasa de adsorbente (4) con el material adsorbente de oxihidróxido de hierro (5) con placas de filtro dispuestas frontalmente arriba (3) y abajo (10) y el tubo de admisión (6) dispuesto centradamente puede aislarse como una unidad mediante una junta de rosca con la cubierta (13) en el extremo superior y una junta de rosca con la parte de fondo (9) en el extremo inferior desenroscando las juntas de rosca. Si el cartucho está cargado puede utilizarse uno nuevo y limpiarse la placa de fondo y de cubierta. En el extremo superior, el tubo de admisión (6) está fijamente unido durante el uso con la tubuladura de admisión (2) mediante un anillo de obturación adecuado. El tubo de admisión puede sacarse de la carcasa de cartucho y utilizarse en una nueva carcasa de cartucho limpia. El líquido que entra circula a su través directamente sobre una cesta de tamiz (7) que filtra previamente material en suspensión, algas y similares y retiene éstos a la entrada en el propio cartucho de adsorbente, de manera que el material adsorbente no se aglomera o se pega. El tamiz (7) sirve para la distribución homogénea de la corriente de líquido que entra en el espacio de fondo, por tanto es preferiblemente cónico, es decir, de tipo cono truncado, y rodea completamente el tubo de admisión y está fijado tanto a éste como también a la placa de filtro (10) que lo rodea mediante anillos de obturación sueltos. El tejido del tamiz puede estar constituido por materiales de filtración de malla fina usuales, por ejemplo, por plástico, sustancia natural o metal.

La parte de fondo (9) enroscada puede contener adicionalmente un material de filtro o material no tejido de filtro (8) adecuado que puede elegirse dependiendo del tipo y la cantidad de material en suspensión que es de esperar. En el

caso de grandes cantidades de sustancias extrañas sólidas, el tamiz (7) y el material no tejido de filtro (8) pueden quitarse y limpiarse fácilmente desenroscando la parte de fondo. La placa de filtro (10) que puede estar constituida por cerámica de poros finos separa el espacio de fondo (9) del espacio de contacto con los gránulos de oxihidróxido de hierro (5), de manera que el material adsorbente no llega al espacio de fondo y ni el material prefiltrado al espacio de contacto. Las sustancias nocivas que van a eliminarse en el material adsorbente mediante fisisorción y/o quimisorción se eliminan pasando de forma ascendente de abajo hacia arriba el agua que va a purificarse por el espacio de contacto con el adsorbente de oxihidróxido de hierro. Una placa de filtro adicional en el extremo superior de la carcasa de cartucho se ocupa de que el material adsorbente no llegue a la descarga (12). Debido a la elevada presión del agua o debido a la larga vida útil del tanque de adsorbente, del material adsorbente puede erosionarse una proporción de finos que pasa a la placa de filtro (3). Para evitar que esta proporción de finos (cargada con sustancias nocivas) llegue a la salida, en el interior de la cubierta (13) está incorporado material de filtro o material no tejido de filtro (11) que retiene la proporción de finos.

Las capas de filtro (3) y (10) también sirven para distribuir homogéneamente el fluido en el espacio de adsorbente (5) o para recoger éste de nuevo después de la salida.

El agua limpia purificada de impurezas y sustancias nocivas abandona el tanque de adsorbente por la tubuladura de salida (12).

La cubierta (13) puede poseer adicionalmente una válvula para poder emanar los gases transportados conjuntamente en el primer funcionamiento durante el funcionamiento (por ejemplo, el aire contenido en la carcasa de cartucho).

Dependiendo de la aplicación puede ser ventajoso que el tanque de adsorbente ya descrito funcione en el orden inverso (Fig. 2b). Es decir, el agua que va a purificarse entra ahora por la tubuladura de entrada (1) directamente sobre el filtro primario (11) por el material en suspensión y se retienen los cuerpos extraños, luego pasa la placa de filtro (3), entra en el espacio de contacto, donde tiene lugar la adsorción de las sustancias nocivas disueltas en el material adsorbente, pasa por la placa de fondo del cartucho (10) al espacio de fondo (9), donde eventualmente está incorporado material de filtro (8) para retener material adsorbente erosionado, haciendo la cesta de tamiz (7) funciones de filtración adicionales, de manera que el agua purificada abandona por el tubo de descarga (6) y la tubuladura de salida el tanque de adsorbente por la abertura (1). La figura Fig. 3 muestra el inserto solo (cartucho, cartucho de filtro).

La figura Fig. 4 muestra una forma de realización más sencilla que, sin embargo, trabaja según el mismo principio que se ha descrito anteriormente. Muestra el tanque de adsorbente que contienen los gránulos de adsorbente según la invención y en el que el cartucho de adsorbente forma una unidad.

Fundamentalmente, naturalmente son posibles otras formas de realización y diseños que sean similares a la construcción descrita y que trabajen según los modos descritos, es decir, que contengan un orificio de admisión y de descarga para aguas y (oxi)hidróxido de hierro como medio adsorbente.

La preparación del aglomerado que va a utilizarse puede realizarse, por ejemplo, de forma que oxihidróxidos de hierro finamente divididos de la fase  $\alpha$ -FeOOH se preparan precipitando hidróxidos de hierro (4) de disoluciones de sales de hierro (4) correspondientes en un exceso de sosa cáustica y oxidándolos a continuación, y luego eliminando el agua y los constituyentes disueltos en ella de dos modos distintos.

#### Procedimiento 1:

Para aplicaciones que son muy poco exigentes con la resistencia mecánica de los gránulos/agentes de contacto, inicialmente sólo se elimina el agua, por ejemplo, mediante evaporación. Se obtiene un residuo que, además del óxido y/o hidróxido de hierro finamente dividido, también contiene toda la carga de sales. Este residuo se redispersa en agua después de secarse, para lo que sólo debe aplicarse una fuerza de cizalladura relativamente pequeña. Esta suspensión se filtra a continuación y el residuo se lava esencialmente libre de sales. La torta de filtración que se obtiene como residuo es una pasta de sólida a semisólida que generalmente posee un contenido de agua entre el 10 y el 90% en peso.

Ésta puede deshidratarse a continuación completa o parcialmente, y el material así obtenido puede triturarse a continuación en la forma y/o tamaño deseado. Alternativamente, la pasta o la torta de filtración, dado el caso después de un secado previo para la obtención de un estado suficientemente sólido para este fin, pueden someterse a un moldeo y secado posterior (adicional) obteniéndose un estado particulado. La posterior aplicación del gránulo determina la manera de proceder preferida en su preparación y puede ser determinada por el experto en el campo de aplicación respectivo mediante sencillos ensayos preliminares orientativos. Entonces, tanto la torta de filtración inmediatamente secada como también los cuerpos moldeados secados pueden utilizarse como agente de contacto o

adsorbente.

Procedimiento 2:

5 Para aplicaciones que son muy exigentes con la resistencia mecánica de los gránulos/agentes de contacto, la suspensión se filtra y el residuo se lava esencialmente libre de sales. La torta de filtración que se obtiene como residuo es una pasta de sólida a semisólida. Ésta puede deshidratarse a continuación completa o parcialmente, y el material así obtenido puede triturarse a continuación en la forma y/o tamaño deseado. Alternativamente, la pasta o la torta de filtración, dado el caso después de un secado previo para la obtención de un estado suficientemente sólido para este fin, pueden someterse a un moldeo y secado posterior (adicional) obteniéndose un estado particulado. La posterior aplicación del gránulo determina la manera de proceder preferida en su preparación y puede ser  
10 determinada por el experto en el campo de aplicación respectivo mediante sencillos ensayos preliminares orientativos. Entonces, tanto la torta de filtración inmediatamente secada como también los cuerpos moldeados secados pueden utilizarse como agente de contacto o adsorbente.

15 Aunque los productos obtenidos según el procedimiento 1 son mecánicamente menos estables, la filtración puede realizarse de una forma más rápida y más fácil. Además, los pigmentos finamente divididos así aislados pueden incorporarse muy fácilmente en, por ejemplo, barnices y polímeros, ya que para este fin se necesita una fuerza de cizalladura considerablemente menor que la que se necesita para la incorporación de los pigmentos finamente divididos obtenidos según el procedimiento 2.

20 El oxihidróxido de hierro finamente dividido utilizado tiene un tamaño de partícula de hasta 500 nm, preferiblemente de hasta 100 nm, con especial preferencia de 4 a 50 nm, y una superficie BET de 50 a 500 m<sup>2</sup>/g, preferiblemente de 80 a 200 m<sup>2</sup>/g.

25 El tamaño de partículas primarias se determinó mediante medición de fotografías con microscopio electrónico de barrido, por ejemplo, a un aumento de 60000:1 (aparato: XL30 ESEM FEG, empresa Philips). Si las partículas primarias son aciculares como, por ejemplo, en la fase  $\alpha$ -FeOOH, como medida del tamaño de partícula puede especificarse la anchura de la aguja. En partículas de  $\alpha$ -FeOOH nanoparticuladas se observan anchuras de aguja de hasta 100 nm; sin embargo, en el eje principal entre 4 y 50 nm. Las partículas primarias de  $\alpha$ -FeOOH tienen normalmente una relación de longitud:anchura de 5:1 hasta 50:1, normalmente de 5:1 a 20:1. Sin embargo, las formas de aguja pueden variarse en su relación de longitud:anchura mediante dopaje o un control especial de la reacción.

30 Los productos que pueden obtenerse según los procedimientos 1) o 2) pueden triturarse adicionalmente a continuación, por ejemplo, mediante desmenuzamiento o molienda. Sin embargo, como los productos se Trituran autógenamente en su primer contacto con el agua, por ejemplo, en el primer llenado de un aparato de adsorbente recientemente alimentado con agua, generalmente esto no será necesario.

35 Como otro procedimiento para producir gránulos ha dado buen resultado la granulación de una pasta semihúmeda. A este respecto se forman pellas o barras a partir de una pasta semisólida, por ejemplo, mediante una sencilla chapa perforada, una prensa de rodillos o una prensa extrusora y éstas se secan bien inmediatamente o estas piezas extruídas se moldean adicionalmente a una forma de esfera o gránulo mediante un esferonizador. Las esférulas o gránulos todavía húmedos pueden secarse posteriormente hasta un contenido de humedad discrecional. Para que los gránulos no se apelmacen se recomienda un contenido de humedad residual de < 50%. Una forma esférica tal puede ser ventajosa para la utilización en adsorbentes de lecho fijo en comparación con gránulos o pellas  
40 desmenuzados en forma de barra debido al mejor lecho de esta manera en el recipiente de adsorbente.

45 Generalmente es posible aplicar medidas que mejoran la filtración habituales para mejorar el comportamiento de filtración de las suspensiones como se describe, por ejemplo, en Solid-Liquid Filtration and Separation Technology, A. Rushton, A.S., Ward R.G., Holdich, 2<sup>a</sup> edición, 2000, Wiley-VCH, Weinheim, así como Handbuch der Industriellen Fest/Flüssig-Filtration, H. Gasper, D. Öchsle, E. Pongratz, 2<sup>a</sup> edición, 2000, Wiley-VCH Weinheim. Así, por ejemplo, a las suspensiones pueden añadirsele floclulantes.

Además de los oxihidróxidos de hierro también pueden usarse carbonatos de hierro.

Los aglomerados pueden someterse a un secado al aire y/o a vacío y/o en estufa de secado y/o en secadores de banda o mediante secado por pulverización, preferiblemente a temperaturas de -25 a 250°C, con especial preferencia a 60 a 120°C.

50 Los aglomerados tienen preferiblemente un contenido de agua residual inferior al 20% en peso.

Se encontró que los trozos o gránulos así obtenidos poseen una alta capacidad de unión para sustancias nocivas contenidas en aguas, líquidos o gases y que además poseen una estabilidad suficientemente alta frente a medios en

circulación en lo referente a esfuerzos mecánicos o hidráulicos.

5 Especialmente sorprende que los oxihidróxidos de hierro finamente divididos con altas superficies específicas solidifiquen en el secado en aglomerados muy duros que poseen sin adición de aglutinantes una alta resistencia a la abrasión mecánica y una alta estabilidad hidráulica en comparación con el contacto con agua en circulación, y que tienen una alta capacidad de unión para las sustancias nocivas y oligoelementos contenidos en el agua.

Para la utilización según la invención de oxihidróxidos de hierro finamente divididos son adecuados, por ejemplo, pigmentos de oxihidróxido de hierro transparentes con superficies específicas de más de 80 m<sup>2</sup>.

10 Es estado de la técnica la preparación de pigmentos de oxihidróxido de hierro finamente divididos amarillos (goetita) en el intervalo de pH ácido o alcalino, los llamados núcleos ácidos o alcalinos. También es estado de la técnica la preparación de otros pigmentos de óxido de hierro u oxihidróxido de hierro finamente divididos.

La preparación de oxihidróxidos de hierro transparentes se conoce, por ejemplo, según el documento DE-A 2 603 050 de BIOS 1144, pág. 29 a 33, o de FIAT 814, pág. 1 a 26.

15 Los pigmentos de oxihidróxido de hierro amarillos finamente divididos se sintetizan generalmente mediante precipitación de hidróxidos o carbonatos de hierro (II) de disoluciones de sales de hierro (II) correspondientes como, por ejemplo, FeSO<sub>4</sub>, FeCl<sub>2</sub> en forma pura o como disoluciones de plantas de decapado en el intervalo de pH ácido o alcalino y posterior oxidación dando oxihidróxidos de hierro (III) (véanse, entre otros, G. Buxbaum, Industrial Inorganic Pigments, VCH Weinheim, 2ª edición, 1998, pág. 231 y siguientes). La oxidación del hierro divalente a trivalente se realiza preferiblemente con aire, a este respecto es ventajosa una gasificación intensa. La oxidación con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> también conduce a oxihidróxidos de hierro finamente divididos. La temperatura en la precipitación y en la oxidación se elegirá lo más baja posible para conseguir pigmentos amarillos extremadamente finamente divididos. Se encuentra preferiblemente entre 15°C y 45°C. Como precipitante alcalino se utiliza preferiblemente NaOH. Pero también pueden usarse otros precipitantes como KOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, CaO, Ca(OH)<sub>2</sub>, CaCO<sub>3</sub>, NH<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>OH, MgO y/o MgCO<sub>3</sub>.

25 Para controlar los pigmentos precipitados en la dirección de la alta finura necesaria, las precipitaciones, por ejemplo de α-FeOOH amarillo, se realizan como se describe en las patentes US-A 2 558 303 y US-A 2 558 304 en el intervalo de pH alcalino con carbonatos alcalinos como precipitantes y generalmente se añaden modificadores como, por ejemplo, SiO<sub>2</sub>, sales de cinc, aluminio o magnesio, ácidos hidroxicarboxílicos, fosfatos, metafosfatos. Los productos así preparados se describen en el documento US-A 2 558 302. Los modificadores de núcleos de este tipo no molestan de forma perturbadora el posterior procesamiento, recirculación u otro uso distinto de los adsorbentes según la invención. En el procedimiento de precipitación en medio acuoso, las precipitaciones en el medio alcalino conducen según el conocimiento actual a polvos aglomerados menos duros que aquellos en medio ácido.

30 El documento DE-A 4 235 945 informa de la síntesis de óxidos de hierro finamente divididos después de un procedimiento de precipitación en el intervalo de pH ácido y sin modificadores.

35 El documento DE-A 4 434 969 describe un procedimiento con el que pueden prepararse pigmentos de óxido de hierro químicamente puros amarillos altamente transparentes mediante tratamiento posterior de los mismos con solución de sosa cáustica.

En el documento DE-A 4 434 972 se informa de pigmentos de óxido de hierro amarillos altamente transparentes de la modificación de α-FeOOH con una superficie específica de más de 100 m<sup>2</sup>/g con alta estabilidad a la temperatura.

40 El documento DE-A 4 434 973 describe pigmentos de óxido de hierro amarillos altamente transparentes que se preparan mediante las etapas de procedimiento precipitación de núcleos en el intervalo de pH ácido, oxidación de núcleos, maduración de núcleos y síntesis de pigmentos.

45 Preparando el oxihidróxido de hierro mediante las reacciones de precipitación y oxidación conocidas de las disoluciones de sales de hierro (II), separando el oxihidróxido de hierro formado, dado el caso después de un tratamiento posterior, de la suspensión mediante filtración de la disolución de sales y lavando hasta que estén en gran parte libre de sales, preferiblemente hasta una conductividad residual de <5 mS/cm, sometiendo a continuación la torta de filtración sólida o semisólida tal y como está, o dado el caso después de un moldeo mecánico, a un secado con obtención de un estado sólido se obtiene un material mecánicamente altamente resistente que presenta una alta capacidad de unión para las sustancias nocivas normalmente contenidas en aguas residuales o gases de escape.

50 El secado se realiza de manera apropiada a temperaturas de hasta 250°C. También es posible un secado a vacío o liofilización del material. El tamaño de grano del material es discrecional, se encuentra preferiblemente entre 0,2 y 40 mm, con especial preferencia entre 0,2 y 20 mm. Esto puede conseguirse mediante moldeo mecánico de la torta de

filtración semisólida pastosa antes del secado mediante una unidad de granulación o peletizado o en una prensa de extrusión dando cuerpos moldeados con un tamaño en el intervalo entre 0,2 y 20 mm y posterior secado al aire, en una secadora de banda o en una estufa de secado, y/o mediante trituración mecánica hasta tamaño de grano deseado después del secado.

5 A diferencia del estado de la técnica, en el caso de las unidades de filtración descritas se trata de una mejora. Los gránulos basados en (oxi)hidróxidos y/u óxidos de hierro finamente divididos pueden cargarse considerablemente más que aquellos de oxihidróxidos y/u óxidos de hierro de partículas gruesas y, por tanto, presentan una estabilidad a la abrasión mucho mayor frente a esfuerzo mecánico e hidráulico. Pueden utilizarse directamente como tales. Incluso puede omitirse la trituración o el desmenuzamiento de la sustancia seca bruta inicialmente obtenida de tortas de filtración o prensas de extrusión, por ejemplo, en la aplicación en unidades de adsorbente para la purificación del agua, ya que los trozos gruesos se Trituran independientemente en su contacto con el agua. A este respecto se forma una distribución de tamaños de grano estadística; pero ninguna partícula de un tamaño tal es descargada del adsorbente por el medio en circulación en un grado significativo.

10 Puede omitirse completamente una granulación separada, como sería necesaria en la utilización de oxihidróxidos de hierro convencionales en forma de polvo (fluido) tanto con ayuda de aglutinantes libres de sustancias como de fuerzas lineales extremadamente altas en la compactación.

15 Los aglomerados o unidades de filtración se utilizan con especial preferencia en la purificación de líquidos, especialmente para la eliminación de metales pesados. Una aplicación preferida en este campo técnico es la descontaminación de agua, especialmente de agua potable. Recientemente se le ha dedicado atención especial a la eliminación de arsénico de agua potable. Los gránulos según la invención son excelentemente adecuados para este fin, ya que no sólo se cumplen incluso los bajos valores límite fijados por la autoridad de EE.UU. la EPA mediante el uso de los gránulos según la invención, sino que incluso pueden bajarse.

20 Como el agua bruta que va a purificarse dando agua potable normalmente también contiene impurezas orgánicas como algas y organismos similares, la superficie de adsorbentes, especialmente la superficie externa de adsorbentes con forma de gránulo, se cubre durante la utilización con deposiciones la mayoría de las veces mucilaginosas que dificultan o incluso impiden la entrada del agua y, por tanto, la adsorción de sustancias contenidas que van a eliminarse. Por este motivo, los aparatos de adsorbente se lavan a contracorriente periódicamente con agua, lo que se realiza preferiblemente durante momentos de bajo consumo de agua (véase anteriormente) en aparatos individuales puestos fuera de servicio. A este respecto, el adsorbente se arremolina, y mediante el esfuerzo mecánico de la superficie asociado a esto se elimina la capa no deseada y se descarga en contra de la dirección del flujo en el funcionamiento activo. El agua de lavado se introduce normalmente a una depuradora. A este respecto, los adsorbentes según la invención han dado un resultado especialmente bueno ya que su alta resistencia hace posible una purificación en un corto tiempo sin que se observen pérdidas significativas de material adsorbente o sin que el agua de lavado a contracorriente introducida a las aguas residuales sea rica en material adsorbente descargado, dado el caso ya altamente cargada con metales pesados.

25 Las impurezas que pudieran obstruir el cartucho de adsorbente son retenidas por un filtro primario y secundario adecuados.

La abrasión del material se minimiza debido a la estabilidad de los aglomerados y debido al empaquetamiento adecuado de los gránulos de adsorbente.

30 Como los aglomerados utilizados están libres de aglutinantes ajenos a este tipo, el material puede desecharse de forma comparativamente fácil después de uso. Así, el arsénico adsorbido puede eliminarse térmica o químicamente, por ejemplo, en aparatos especiales, y como sustancia pura se obtiene un pigmento de óxido de hierro que o puede recircularse con el fin de la misma aplicación o puede introducirse a aplicaciones de pigmentos convencionales. Dependiendo de la aplicación y de las disposiciones legales, el contenido de adsorbente también puede usarse sin la eliminación previa de los metales pesados, por ejemplo, como pigmento para colorar materiales de construcción duraderos como hormigón, ya que los metales pesados extraídos del agua potable se inmovilizan permanentemente de esta manera y se extraen del circuito de agua.

35 Para muchas aplicaciones, especialmente aquellas en las que no es necesaria una resistencia mecánica máxima de los gránulos, la adición de pigmentos pulverizados en la preparación de gránulos es una forma de realización preferida.

50 Así, por ejemplo, puede añadirse una suspensión de núcleos según el Ejemplo 2 de la presente solicitud con hasta el 40% en peso de goetita habitual en el comercio (por ejemplo, Bayferrox® 920, Bayer AG, Leverkusen, DE) cuando los gránulos obtenidos según la invención se utilicen para la eliminación de arsénico de agua potable en unidades de filtración atravesadas por agua.



La determinación de la superficie específica de los productos según la invención según BET se realiza mediante el procedimiento de gas portador (He:N<sub>2</sub>=90:10) según el procedimiento de un punto según DIN 66131 (1993). Antes de la medición, la muestra se caldea 1 h a 140°C en una corriente de nitrógeno seco.

- 5 Para la medición de la adsorción de arsénico (III) y arsénico (V), 3 l de una disolución acuosa de NaAsO<sub>2</sub> o Na<sub>2</sub>HAsO<sub>4</sub> con la concentración respectivamente especificada de aproximadamente 2-3 mg/l de arsénico se tratan con 3 g de la muestra que va a investigarse en una botella de PE de 5 l durante un periodo de tiempo determinado y a este respecto la botella se mueve sobre rodillos giratorios. La velocidad de adsorción de los iones As sobre hidróxido de hierro durante este periodo de tiempo determinado, por ejemplo, una hora, se especifica con mg (As<sup>3+/5+</sup>)/g(FeOOH)·h a partir de la diferencia con los iones As<sup>3+/5+</sup> que quedan en disolución.
- 10 Para la medición de la adsorción de iones Sb<sup>3+</sup>, Sb<sup>5+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup>, Cr<sup>6+</sup>, Cd<sup>2+</sup> se procede según el mismo patrón, y las concentraciones deseadas se preparan concretamente disolviendo cantidades correspondientes de Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>Sb(OH)<sub>6</sub>, PbCl<sub>2</sub>, NaCrO<sub>4</sub>, CdCl<sub>2</sub> en H<sub>2</sub>O y se ajusta el valor de pH a 7-9.

- 15 Los contenidos de As, Sb, Cd, Cr, Hg o Pb del oxihidróxido de hierro cargado o de las disoluciones se determina mediante espectrometría de masas (ICP-MS) según DIN 38406-29 (1999) o mediante espectroscopía de emisión óptica (ICP-OES) según EN-ISO 11885 (1998) con respectivamente plasma acoplado inductivamente como unidad de excitación.

- 20 La evaluación de la resistencia a la abrasión mecánica e hidráulica se realizó según el siguiente procedimiento: 10 g del gránulo que iba a investigarse con tamaños de grano > 0,1 mm se mezclaron en un matraz Erlenmeyer de 500 ml con 150 ml de agua desmineralizada y se rotaron en una máquina de agitación LabShaker (modelo Kühner, empresa Braun) durante un periodo de tiempo de 30 minutos con 250 revoluciones/minuto. A continuación, la proporción > 0,1 mm se aisló de la suspensión mediante un tamiz, se secó y se pesó. La relación en peso entre el peso final y el peso inicial determina el valor de abrasión en %.

La invención se explica a continuación más detalladamente mediante ejemplos. Los ejemplos servirán para ilustrar el procedimiento y no representan ninguna limitación.

## 25 **Ejemplos**

### **Ejemplo 1:**

Se dispusieron 237 l de una disolución acuosa de sulfato de hierro con una concentración de 150 g/l de FeSO<sub>4</sub> a 24°C. Después se añadieron rápidamente 113 l de una disolución acuosa de NaOH (227 g/l) y la suspensión de color azul claro se oxidó a continuación con 40 l de aire por hora y mol de hierro durante 1,5 horas.

- 30 La suspensión amarilla así obtenida se separó por filtración mediante un filtro-prensa y el sólido se lavó hasta una conductividad residual del filtrado de 1 mS/cm. A este respecto, la torta de filtración precipitó como pasta extensible y amasable que se secó sobre chapas en una estufa de secado con circulación de aire a 75°C hasta un contenido de humedad residual del 3% en peso. El material seco se llevó a continuación mediante desmenuzador a tamaños de partícula entre 0,5 y 2 mm. Los trozos duros así obtenidos se utilizaron directamente en un tanque de adsorbente.

- 35 El producto estaba constituido al 100% por α-FeOOH con un hábito acicular extremadamente corto, estando congregadas las agujas para dar aglomerados macroscópicos sólidos. De la fotografía con microscopio electrónico de barrido, por ejemplo, con el aumento de 60000:1, las anchuras de aguja se determinaron mediante medición entre 15 y 35 nm, las longitudes de aguja entre 150 y 350 nm. Las agujas estaban fuertemente aglomeradas.

- 40 La superficie específica según BET ascendió a 122 m<sup>2</sup>/g. La velocidad de adsorción referente a NaAsO<sub>2</sub> con una concentración inicial de 2,3 mg (As<sup>3+</sup>)/l ascendió a 2,14 mg(As<sup>3+</sup>)/g(FeOOH)·h, referente a Na<sub>2</sub>HAsO<sub>4</sub> con una concentración inicial de 2,7 mg (As<sup>5+</sup>)/l ascendió a 2,29 mg(As<sup>5+</sup>)/g(FeOOH)·h.

### **Ejemplo 2:**

- 45 Se dispusieron 800 l de una disolución acuosa de sulfato de hierro con una concentración de 150 g/l FeSO<sub>4</sub> a 29°C y se mezclaron con agitación con 147 l de una disolución acuosa de NaOH (300 g/l) en 20 minutos. La suspensión azul grisácea formada se mezcló a continuación con 2,16 kg de una disolución acuosa de ácido glicólico del 57% y se oxidó 7 horas con 38 l de aire por hora y mol de hierro.

- 50 La suspensión marrón oscura se separó por filtración mediante un filtro-prensa y el sólido se lavó hasta una conductividad residual del filtrado de 1 mS/cm. La torta de filtración se secó a 70°C en una estufa de secado con circulación de aire hasta una humedad residual del 5%, y el producto seco marrón oscuro muy duro se desmenuzó mediante una machacadora de rodillos a tamaños de grano de hasta 2 mm. La proporción de finos < 0,2 mm se

separó mediante un tamiz.

El producto estaba constituido según difractograma de rayos X por 100% de  $\alpha$ -FeOOH. De la fotografía con microscopio electrónico de barrido, por ejemplo, con el aumento de 60000:1, las anchuras de aguja se determinaron mediante medición entre 15 y 20 nm, las longitudes de aguja entre 50 y 80 nm. Las partículas estaban fuertemente aglomeradas. La superficie específica según BET ascendió a 202 m<sup>2</sup>/g. Los gránulos así obtenidos se cargaron directamente sin más tratamiento en un tanque de adsorbente.

Los gránulos mostraron un comportamiento de adsorción excelente para las sustancias nocivas contenidas en el agua en circulación y mostraron una alta resistencia a la abrasión, especialmente mientras que el tanque de adsorbente se lavaba a contracorriente, y en consecuencia los gránulos se arremolinaron fuertemente. El valor de abrasión ascendió después de 30 minutos a sólo el 1%.

Comportamiento de adsorción: la velocidad de adsorción para NaAsO<sub>2</sub> con una concentración inicial de 2,4 mg (As<sup>3+</sup>)/l ascendió a 1,0 mg(As<sup>3+</sup>)/g(FeOOH)·h, por lo que respecta a Na<sub>2</sub>HAsO<sub>4</sub> con una concentración inicial de 2,8 mg (As<sup>5+</sup>)/l ascendió a 2,07 mg(As<sup>3+</sup>)/g(FeOOH)·h.

### **Ejemplo 3:**

Una suspensión de  $\alpha$ -FeOOH obtenida según el Ejemplo 2 se mezcló después de la maduración de dos horas a 30°C con agitación con 1,3 l de una disolución acuosa de 300 g/l de NaOH y al mismo tiempo se oxidó posteriormente con 190 l de aire durante hora. El producto se procesó como se describe en el Ejemplo 2. Se formaron agujas finamente divididas de  $\alpha$ -FeOOH puro con una superficie específica según BET de 130 m<sup>2</sup>/g. De la fotografía con microscopio electrónico de barrido, por ejemplo, con el aumento de 60000:1, las anchuras de aguja se determinaron mediante medición entre 15 y 20 nm, las longitudes de aguja entre 50 y 90 nm. Las agujas estaban fuertemente aglomeradas. Los gránulos demostraron ser muy estables mecánicamente e hidráulicamente, el valor de abrasión ascendió a sólo el 3,9%.

Comportamiento de adsorción: la velocidad de adsorción para NaAsO<sub>2</sub> con una concentración inicial de 2,3 mg (As<sup>3+</sup>)/l ascendió a 1,1 mg(As<sup>3+</sup>)/g(FeOOH)·h, por lo que respecta a Na<sub>2</sub>HAsO<sub>4</sub> con una concentración inicial de 2,8 mg (As<sup>5+</sup>)/l ascendió a 1,7 mg(As<sup>3+</sup>)/g(FeOOH)·h.

### **Ejemplo 4:**

Se dispusieron 306 l de una disolución acuosa de NaOH (45 g/l) a 31°C y se mezclaron rápidamente con agitación con 43 l de una disolución acuosa de FeCl<sub>2</sub> (344 g/l) y a continuación se oxidaron con 60 l de aire por hora y mol de Fe. La suspensión amarilla oscura así obtenida se procesó como se describe en el Ejemplo 1.

El producto estaba constituido según difractograma de rayos X por 100% de  $\alpha$ -FeOOH. De la fotografía con microscopio electrónico de barrido, por ejemplo, con el aumento de 60000:1, las anchuras de aguja se determinaron mediante medición entre 15 y 50 nm, las longitudes de aguja entre 100 y 200 nm. Las agujas estaban fuertemente aglomeradas. La superficie específica según BET ascendió a 132 m<sup>2</sup>/g.

Los gránulos así obtenidos se cargaron sin más tratamiento en un tanque de adsorbente. Los gránulos mostraron un comportamiento de adsorción excelente para las sustancias nocivas contenidas en el agua y mostraron una alta resistencia a la abrasión, especialmente mientras que el tanque de adsorbente se lavaba a contracorriente, y en consecuencia los gránulos se arremolinaron fuertemente. El valor de abrasión ascendió después de 30 minutos a sólo el 12% en peso.

Comportamiento de adsorción: la velocidad de adsorción para NaAsO<sub>2</sub> con una concentración inicial de 2,4 mg (As<sup>3+</sup>)/l ascendió a 2,11 mg(As<sup>3+</sup>)/g(FeOOH)·h, por lo que respecta a Na<sub>2</sub>HAsO<sub>4</sub> con una concentración inicial de 2,7 mg (As<sup>5+</sup>)/l ascendió a 2,03 mg(As<sup>3+</sup>)/g(FeOOH)·h.

### **Ejemplo 5**

Se dispusieron 4096 kg de NaOH (como disolución con aproximadamente 300 g/l) y se diluyeron con agua hasta 40 m<sup>3</sup>. Se disolvieron 4950 kg de FeSO<sub>4</sub> con agua dando 48,5 m<sup>3</sup> de disolución, se enfrió hasta 15°C y a continuación se bombeó durante 1 h al recipiente de NaOH. La suspensión se oxidó luego con 1500 m<sup>3</sup>/h de aire durante aproximadamente 2 h. Aproximadamente 2 m<sup>3</sup> de la suspensión de núcleos se lavaron sobre un filtro-prensa hasta una conductividad del filtrado < 1000  $\mu$ S/cm, la torta de filtración se secó a 75°C en una estufa de secado y el material seco se desmenuzó a tamaños de grano < 1,5 mm. La proporción de finos < 0,5 mm se separó mediante un tamiz. El material así obtenido tenía una superficie específica según BET de 153 m<sup>2</sup>/g y estaba constituido al 100% de  $\alpha$ -FeOOH. De la fotografía con microscopio electrónico de barrido, por ejemplo, con el aumento de 60000:1, las anchuras de aguja se determinaron mediante medición entre 15 y 35 nm, las longitudes de aguja entre 50 y 100 nm.

Las agujas estaban fuertemente aglomeradas.

Comportamiento de adsorción: la velocidad de adsorción referente a  $\text{NaAsO}_2$  con una concentración inicial de 2,7 mg ( $\text{As}^{3+}$ )/l ascendió a 1,7 mg( $\text{As}^{3+}$ )/g( $\text{FeOOH}$ )·h, referente a  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4$  con una concentración inicial de 2,8 mg ( $\text{As}^{5+}$ )/l ascendió a 1,4 mg( $\text{As}^{5+}$ )/g( $\text{FeOOH}$ )·h.

#### 5 **Ejemplo 6**

1600 g de la suspensión de núcleos alcalina preparada según el Ejemplo 5 (2,7% de  $\text{FeOOH}$ ) se mezclaron a temperatura ambiente con agitación con una disolución acuosa de  $\text{FeSO}_4$  (100 g/l) con gasificación simultánea con 130 l/h de aire hasta pH 8. La suspensión de núcleos obtenida se filtra, se lava y la torta de filtración se seca a 75°C y se desmenuza como en el Ejemplo 5 a tamaños de grano entre 0,5 y 2 mm. El material así obtenido tenía una superficie específica según BET de 163 m<sup>2</sup>/g y estaba constituido según difractograma de rayos X al 100% por  $\alpha$ - $\text{FeOOH}$ . De la fotografía con microscopio electrónico de barrido, por ejemplo, con el aumento de 60000:1, pudo observarse que las agujas estaban fuertemente aglomeradas. Comportamiento de adsorción: la velocidad de adsorción referente a  $\text{NaAsO}_2$  con una concentración inicial de 2,7 mg ( $\text{As}^{3+}$ )/l ascendió a 2,0 mg( $\text{As}^{3+}$ )/g( $\text{FeOOH}$ )·h, referente a  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4$  con una concentración inicial de 2,7 mg ( $\text{As}^{5+}$ )/l ascendió a 1,9 mg( $\text{As}^{5+}$ )/g( $\text{FeOOH}$ )·h, con  $\text{KSb}(\text{OH})_6$  (concentración inicial 3,0 mg ( $\text{Sb}^{5+}$ )/l) la adsorción ascendió a 2,5 mg ( $\text{Sb}^{5+}$ )/g ( $\text{FeOOH}$ )·h, referente a  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  (concentración inicial 47  $\mu\text{g}$  ( $\text{Cr}^{6+}$ )/l) se adsorbieron 42  $\mu\text{g}$  ( $\text{Cr}^{6+}$ )/g( $\text{FeOOH}$ )·h, con  $\text{PbCl}_2$  (concentración inicial 0,94 mg ( $\text{Pb}^{2+}$ )/l) se adsorbieron 0,46 mg ( $\text{Pb}^{2+}$ )/g( $\text{FeOOH}$ )·h.

#### **Ejemplo 7**

Se dispusieron 6,4 l de una disolución acuosa de  $\text{NaOH}$  (100 g/l) a 29°C con agitación y con introducción de aire simultánea se mezcló con 12,2 l de una disolución acuosa de sulfato de hierro (II) (100 g/l) hasta pH 9. La suspensión así obtenida se procesó como en el Ejemplo 1. El material tenía una superficie específica según BET de 251 m<sup>2</sup>/g y estaba constituido según difractograma de rayos X al 100% por  $\alpha$ - $\text{FeOOH}$ . En la fotografía con microscopio electrónico de barrido pueden apreciarse agujas cortas obtusas que se aglomeran fuertemente. Comportamiento de abrasión: 5%.

Comportamiento de adsorción: la velocidad de adsorción referente a  $\text{NaAsO}_2$  con una concentración inicial de 2,7 mg ( $\text{As}^{3+}$ )/l ascendió a 1,1 mg( $\text{As}^{3+}$ )/g( $\text{FeOOH}$ )·h, referente a  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4$  con una concentración inicial de 2,7 mg ( $\text{As}^{3+}$ )/l ascendió a 1,0 mg( $\text{As}^{5+}$ )/g( $\text{FeOOH}$ )·h.

#### **Ejemplo 8**

Se dispusieron 3100 kg de  $\text{NaOH}$  (como disolución con 100 g/l) en un tanque con agitación y se diluyeron con agua fría hasta 31 m<sup>3</sup>. La temperatura de esta disolución de  $\text{NaOH}$  ascendió a 26°C.

Se disolvieron 3800 kg de  $\text{FeSO}_4$  con agua hasta 38 m<sup>3</sup> de disolución, se enfrió hasta 13-14°C y a continuación se bombeó con agitación durante 40 min al recipiente de  $\text{NaOH}$ . La suspensión formada se oxidó luego con agitación con 2500 m<sup>3</sup>/h de aire durante 75 min.

A continuación se añadieron 18,2 m<sup>3</sup> de una disolución de  $\text{FeSO}_4$  (100 g/l) a 150 l/min con gasificación con 1300 m<sup>3</sup>/h de aire con agitación.

La suspensión de núcleos se lavó sobre un filtro-prensa hasta una conductividad del filtrado < 1 mS/cm, la pasta de filtración se presionó a través de una chapa perforada y se secó sobre una secadora de banda hasta humedad residual < 20% en peso. El material así secado se desmenuzó a tamaños de grano < 2 mm. La proporción de finos < 0,5 mm se separó mediante un tamiz.

El producto estaba constituido según difractograma de rayos X al 100% por  $\alpha$ - $\text{FeOOH}$ . De la fotografía con microscopio electrónico de barrido, por ejemplo, con el aumento de 60000:1, las anchuras de aguja se determinaron mediante medición entre 15 y 35 nm, las longitudes de aguja entre 50 y 300 nm. Las partículas estaban fuertemente aglomeradas. La superficie específica según BET ascendió a 145 m<sup>2</sup>/g. El valor de abrasión ascendió después de 30 min a sólo el 5,1% en peso.

#### 45 **Ejemplo de realización 9**

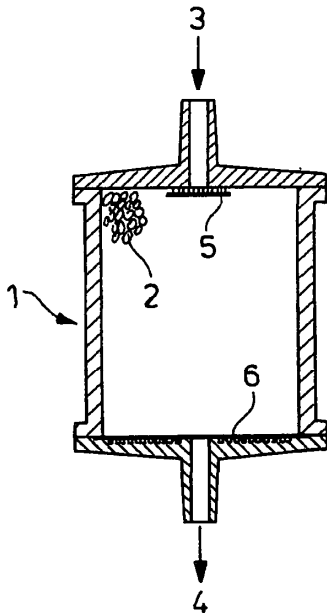
Los gránulos de adsorbente preparados según los Ejemplos 1-18, normalmente entre 0,5 y 2 mm o en forma triturada, se depositan en un espacio de contacto representado según la Fig. 1 ó 2. La unidad de filtración presenta un caudal para el aire como fluido de 2000 ml por minuto a una diferencia de presión de 0,1 bar (10 kPa).

## REIVINDICACIONES

- 1.- Unidades de filtración que pueden ser atravesadas por medios para la eliminación de sustancias nocivas de fluidos constituidas por una carcasa de cartucho (4) que está constituida por un recipiente que posee centrado en el medio un tubo de admisión (6), capas de filtro plano (3), (10) opuestas frontales, una cubierta que garantiza la entrada (1) y la salida (12) del fluido que va a purificarse, así como una parte de fondo (9), caracterizadas porque la carcasa del cartucho de filtro (4) contiene un lecho de aglomerados de oxihidróxido de hierro finamente dividido en forma de trozos con un tamaño de grano de 0,2 a 40 mm, siendo el oxihidróxido de hierro finamente dividido  $\alpha$ -FeOOH que presenta una superficie BET de 50 a 500 m<sup>2</sup>/g, de forma que el fluido que va a purificarse abandona convencionalmente la tubuladura de entrada (1), el tubo de admisión (6), la cesta de tamiz (7), eventualmente material de filtro (8) en el espacio de fondo (9), la placa de frita inferior (10), después el material adsorbente (5) en el espacio de contacto (4), la placa de frita superior (3), el espacio de cubierta con material de filtro (2) y luego el tubo de salida (12) por la tubuladura de salida .
- 2.- Unidad de filtración según la reivindicación 1, caracterizada porque el espacio de carcasa (4) puede separarse de la cubierta (13) y/o de la parte de fondo (9) por una conexión enchufable o roscada.
- 3.- Unidad de filtración según una de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizada porque el tubo de admisión puede separarse de la carcasa de cartucho.
- 4.- Unidad de filtración según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada porque las capas de filtro plano (3, 10) están constituidas por membranas hidrófobas para la eliminación de sustancias nocivas de gases.
- 5.- Unidad de filtración según la reivindicación 4, caracterizada porque las membranas hidrófobas están constituidas por politetrafluoroetileno.
- 6.- Unidad de filtración según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada porque las capas de filtro plano (3, 10) están constituidas por membranas hidrófilas para la eliminación de sustancias nocivas de disoluciones acuosas.
- 7.- Unidad de filtración según la reivindicación 6, caracterizada porque las membranas hidrófilas representan adsorbentes de membrana.
- 8.- Unidad de filtración según una de las reivindicaciones 3 a 7, caracterizada porque las membranas presentan un diámetro de poro en el intervalo de 0,2 a 0,5  $\mu$ m, preferiblemente de 0,2  $\mu$ m
- 9.- Unidad de filtración según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizada porque por lo menos una de las capas de filtro plano (3, 10) está soportada por una o ambas caras.
- 10.- Unidad de filtración según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizada porque la cubierta contiene una válvula para gases salientes.
- 11.- Unidad de filtración según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizada porque el espacio de carcasa (4) está configurado como cono truncado.
- 12.- Unidad de filtración según una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizada porque el caudal transcurre inversamente al modo descrito en la reivindicación 1.
- 13.- Uso de las unidades de filtración según una de las reivindicaciones 1 a 12 para la purificación de líquidos.
- 14.- Uso según la reivindicación 13, caracterizado porque la purificación de líquidos es un tratamiento de agua.
- 15.- Uso según la reivindicación 14, caracterizado porque el tratamiento de agua comprende la eliminación de metales pesados, así como compuestos de fósforo, antimonio, berilio, selenio, telurio, así como de cianocompuestos, del agua.
- 16.- Uso según la reivindicación 14, caracterizado porque el tratamiento de agua comprende la eliminación de compuestos de arsénico del agua.

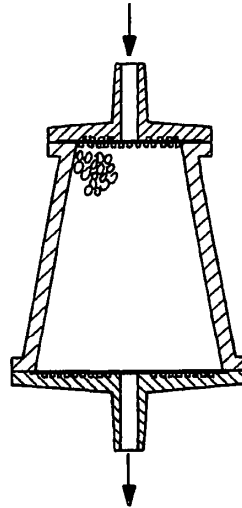
**Fig. 1a**

Tanque de adsorbente con adsorbente de hidróxido de hierro



**Fig. 1b**

Tanque de adsorbente con estrechamiento con adsorbente de hidróxido de hierro

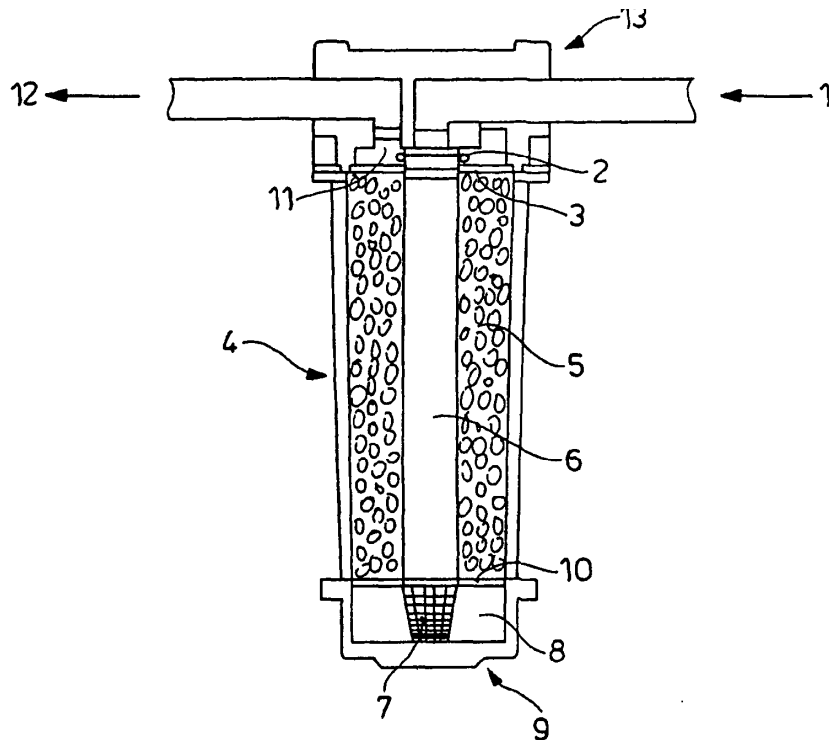


Leyenda para las Fig. 1a y 1b

- 1) Carcasa de adsorbente
- 2) Partículas de adsorbente
- 3) Tubuladura de admisión
- 4) Tubuladura de descarga
- 5) Primera capa de filtro plano con canales de distribución de fluido
- 6) Segunda capa de filtro plano con canales de recogida de fluido

**Fig. 2a**

Tanque de adsorbente con cartucho de adsorbente que contiene (oxi)hidróxido de hierro y carcasa

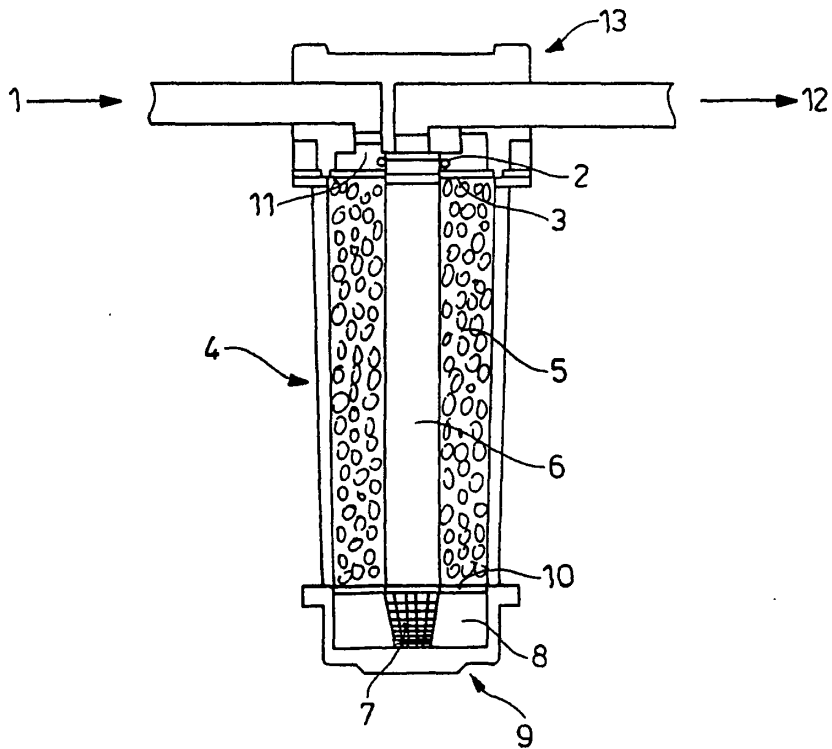


Leyenda para las Fig. 2a, 2b, 3:

- 1) Tubo de entrada o salida
- 2) Anillo de obturación
- 3) Placa de filtro
- 4) Carcasa de cartucho de adsorbente
- 5) Espacio de contacto con gránulo de (oxi)hidróxido de hierro
- 6) Tubo de admisión
- 7) Cesta de tamiz
- 8) Filtro primario y secundario
- 9) Parte de fondo
- 10) Placa de filtro
- 11) Filtro secundario y primario
- 12) Tubo de salida o entrada

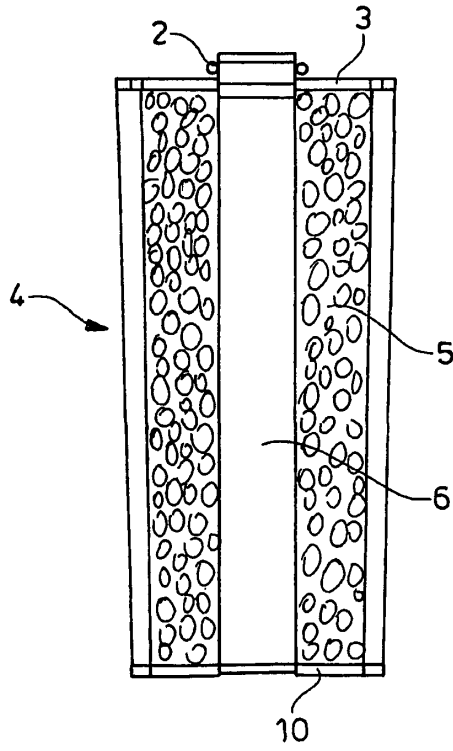
**Fig. 2b**

Funcionamiento a contracorriente del tanque de adsorbente (véase la Fig. 2a)



**Fig. 3**

Carcasa de cartucho de filtro con adsorbente de (oxi)hidróxido de hierro





**Fig. 4**

Tanque de adsorbente con gránulo de adsorbente de óxido u (oxi)hidróxido de hierro

