



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 360 767**

51 Int. Cl.:

C02F 1/28 (2006.01)

C01G 49/02 (2006.01)

B01J 20/06 (2006.01)

B01D 53/26 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **01980422 .8**

96 Fecha de presentación : **21.09.2001**

97 Número de publicación de la solicitud: **1328476**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **23.07.2003**

54 Título: **Gránulos de contacto y adsorbentes.**

30 Prioridad: **26.09.2000 DE 100 47 997**
29.03.2001 DE 101 15 415
18.06.2001 DE 101 29 304

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**

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 360 767 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

Gránulos de contacto y adsorbentes

5 La presente invención se refiere a aglomerados de oxihidróxido de hierro de la fase α -FeOOH dividido finamente en forma de trozos con un tamaño de grano de 0,2 a 40 mm, presentando el oxihidróxido de hierro dividido finamente un superficie BET de 50 a 500 m²/g, a aparatos que contienen el aglomerado mencionado anteriormente, a un procedimiento para producir el aglomerado, así como al uso de los aglomerados y aparatos para purificar gases y líquidos, como, en particular, para eliminar metales pesados tales como compuestos de fósforo, antimonio, berilio o de selenio, telurio, así como cianocompuestos y compuestos de arsénico del agua.

10 Los gránulos de contacto y adsorbentes, también los que son a base de óxido de hierro y/o oxihidróxido de hierro, ya se han descrito. Se usan principalmente en procedimientos en continuo, encontrándose habitualmente en aparatos de tipo torre o columna por los que circula el medio que se va a tratar, y los procesos de reacción o de adsorción químicos o físicos tienen lugar en la superficie interior y exterior de los gránulos. Con este fin, no pueden usarse materiales en forma de polvo, ya que se compactan en la dirección de flujo del medio y, con ello, aumentan la resistencia al flujo hasta bloquear el aparato. Si un aparato se limpia mediante lavado a contracorriente (véase más adelante), se descargan o se pierden grandes cantidades del polvo, o provocan una carga intolerable de las aguas residuales.

15 Los medios en circulación también ejercen, no obstante, fuerzas sobre los gránulos, que pueden provocar abrasión y/o movimiento hasta la agitación intensa de los gránulos. Por lo tanto, los gránulos chocan entre sí y, como consecuencia, se genera un desgaste por abrasión no deseado. Esto provoca una pérdida de material de contacto o adsorbente y una contaminación del medio que hay que tratar.

20 Se usan ventajosamente, por ejemplo, en el sector de la purificación de agua o la purificación de gases, agentes de adsorción/agentes de reacción que contienen óxido de hierro e hidróxido de hierro. En el caso de la purificación de aguas, este agente se usa en filtros o columnas absorbentes con circulación horizontal o vertical o mediante la adición al agua que hay que tratar para la separación de compuestos, orgánicos o inorgánicos, disueltos, suspendidos o emulsionados de fósforo, arsénico, antimonio, azufre, selenio, telurio, berilio, cianocompuestos y compuestos de metales pesados de agua de bebida, agua de consumo, aguas residuales industriales y domésticas, agua mineral, agua bendita y agua medicinal, así como agua de estanques de jardines y agua de uso agrícola. También es posible el uso de las conocidas como paredes reactivas para la separación de las sustancias contaminantes de suelos y conducciones de agua de infiltración de sitios contaminados (vertederos).

25 En el caso de la purificación de gases, el agente se usa en adsorbedores para su unión a constituyentes no deseados tales como ácido sulfúrico, mercaptanos y ácido cianhídrido, así como compuestos de fósforo, arsénico, antimonio, azufre, selenio, telurio, así como cianocompuestos y compuestos de metales pesados en gases de escape. También es posible adsorber gases tales como HF, HCl, H₂S, SO_x, NO_x.

30 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 de otros disolventes orgánicos contaminantes.

35 Los gránulos de contacto y adsorbentes a base de óxidos de hierro y/o oxihidróxidos de hierro también se usan para la catálisis de reacciones químicas en fase gas o en fase líquida.

Se conocen también procedimientos de diferentes tipos para eliminar oligoelementos y contaminantes de sistemas acuosos usando agentes de adsorción.

40 Así, en el documento DE-A 3 120 891 se describe un procedimiento en el que, para la separación, particularmente, de fosfatos de aguas superficiales, se realiza una filtración a través de alúmina activa con una granulación de 1 a 3 mm.

El documento DE-A 3 800 873 describe un agente de adsorción a base de materiales porosos tales como, por ejemplo, creta hidrofobizada con una granulación de fina a media, para la eliminación de contaminantes de agua.

45 En el documento DE-A 3 703 169 se da a conocer un procedimiento para la fabricación de un material de filtro granulado para tratar agua natural. El adsorbente se fabrica mediante granulación de una suspensión acuosa de caolín con adición de dolomita en forma de polvo en un lecho fluidizado. A continuación, los gránulos se calcinan a 900 a 950 °C.

50 Por el documento DE-A 40 34 417 se conoce un procedimiento para fabricar y usar reactivos con alta reactividad para la purificación de gases de escape y agua residual. En dicho documento se describen mezclas de Ca(OH)₂ con aditivos de arcillas, rocas en polvo, polvo volátil y ceniza volátil, que se fabrican con forma porosa y tienen una superficie

de aproximadamente 200 m²/g.

Los procedimientos mencionados o los agentes de contacto que se usan en dicho documento tienen la desventaja general de que los componentes correspondientes responsables de la adsorción selectiva de constituyentes de los medios que hay que purificar, es decir, los verdaderos adsorbentes, deben añadirse con altas cantidades de áridos, para permitir una conformación a gránulos. Con ello se reduce en gran medida la capacidad de unión con los contaminantes acuosos que hay que eliminar. Además, el procesamiento o la reutilización posterior del material son problemáticos, ya que la sustancia extraña usada como aglutinante debe separarse primeramente de nuevo.

En el documento DE-A 4 214 487 se describen un procedimiento y un reactor para eliminar contaminantes del agua. Un reactor con forma de embudo, en el que como sorbente para los contaminantes acuosos se usa hidróxido de hierro distribuido en forma de copos, tiene una circulación horizontal. La desventaja en este procedimiento es el uso del hidróxido de hierro en copos, ya que debido a la pequeña diferencia de densidad entre el agua y el hidróxido de hierro, se tiene como resultado que un reactor de este tipo sólo pueda operar con velocidades de flujo muy reducidas y existe el riesgo de que el sorbente, dado el caso ya cargado con contaminante, se descargue del reactor junto con el agua.

En el documento JP-A 55 132 633 se describe fango rojo granulado como subproducto de la producción de aluminio como adsorbente para arsénico. Éste se compone de Fe₂O₃, Al₂O₃ y SiO₂. Sobre la estabilidad de los gránulos y sobre el procedimiento de granulación no se informa en dicho documento. Otra desventaja de estos adsorbentes es la poca constancia de la composición del producto, la falta de seguridad de disponibilidad y la posible carga con aluminio del agua de bebida. Ya que se sospecha que el aluminio favorece la aparición de la enfermedad de Alzheimer, debe evitarse especialmente la contaminación con el mismo.

En el documento DE-A 19 826 186 se describe un procedimiento para fabricar un agente de adsorción que contiene hidróxido de hierro. Se mezcla una dispersión polimérica con hidróxido de hierro en agua de forma dispersable. Esta mezcla se seca bien, obteniendo un estado sólido, y el material sólido, a continuación, se tritura mecánicamente en la forma y/o el tamaño deseados o la mezcla, dado el caso después de un presecado, se somete a una conformación y, a continuación, se acaba de secar obteniendo un estado sólido. Con ello se obtiene un material en el que el hidróxido de hierro está embebido de forma sólida en el polímero y que debe presentar una elevada capacidad de unión para los contaminantes incluidos en aguas residuales o gases de escape.

La desventaja de este procedimiento es el uso de aglutinantes orgánicos, que cargan adicionalmente el agua que hay que tratar mediante la erosión por lavado y/o el desgaste por abrasión de sustancias orgánicas. Además, no se garantiza una estabilidad con el uso a largo plazo de la combinación de adsorbentes. Además, las bacterias y otros microorganismos pueden usar un aglutinante orgánico como medio de alimentación, de modo que existe un riesgo de colonización del contacto con microorganismos y la contaminación del medio por los mismos.

Básicamente, la presencia de sustancias auxiliares de otro tipo necesarias para la fabricación de los adsorbentes en el procesamiento, el reciclado o la reutilización de adsorbentes usados presenta una desventaja, ya que el uso de sustancias puras es menos problemático que el uso de mezclas de sustancias como en este caso. Así, por ejemplo, los aglutinantes poliméricos, en la reutilización de materiales adsorbentes a base de óxido de hierro como pigmentos para colorear hormigón, tienen la desventaja de que estos aglutinantes impiden la dispersión del pigmento en el hormigón líquido.

En el documento DE-A 4 320 003 se describe un procedimiento para eliminar arsénico disuelto en agua subterránea por medio de hidróxido de hierro granulado o coloidal. Para el uso de productos de hidróxido de hierro (II) finos, suspendidos, se recomienda en dicho documento introducir la suspensión de hidróxido de hierro en filtros de lecho sólido, que están rellenos con el material granulado u otros vehículos con alta porosidad externa o interna. También este procedimiento tiene la desventaja de que, debido al adsorbente "sustrato + hidróxido de hierro", solo se pueden lograr capacidades de carga específica reducidas. Además, existe sólo una unión débil entre el sustrato y el hidróxido de hierro, de modo que en un tratamiento posterior con agua que contiene arsénico existe el riesgo de descargar hidróxido de hierro o arseniato de hierro. En esta publicación se menciona también el uso de hidróxido de hierro granulado como material adsorbente para un reactor de lecho sólido. La fabricación del hidróxido de hierro granulado se realiza mediante un acondicionamiento de congelación (liofilización) de hidróxido de hierro obtenido por neutralización de disoluciones ácidas de sales de hierro (III) a temperaturas inferiores a 5 °C. Este procedimiento de fabricación consume una gran cantidad de energía y genera un agua residual muy cargada con sales. Además, como resultado de este procedimiento de fabricación se obtienen únicamente partículas muy pequeñas con una estabilidad mecánica reducida. Esto provoca, en el caso de usar un reactor de lecho sólido, que el espectro de partícula mediante la abrasión mecánica de las partículas se reduzca claramente con el transcurso de la operación, lo que de nuevo tiene la consecuencia de que las partículas dispersas finamente se descarguen del reactor con el agente de adsorción cargado o no cargado. Otra desventaja de este granulado es que la capacidad de adsorción frente a compuestos de arsénico se reduce considerablemente si el granulado, por ejemplo, debido a un periodo de secado más largo, pierde agua.

5 Por el documento US-A-5.948.726 se han dado a conocer sistemas de adsorbentes/aglutinantes que se obtienen extrayendo de una mezcla de (a) un aglutinante capaz de reticulación a partir de óxidos de metales o metaloides, (b) adsorbentes oxidantes como óxidos de metaloides y (c) un ácido una cantidad lo suficientemente grande de agua, de modo que los componentes (a) y (b) se reticulan formando un sistema adsorbente/aglutinante. Como se muestra en los ejemplos de realización, se usa como aglutinante una alúmina u óxido de aluminio coloidal.

10 La desventaja de esta composición es que para su fabricación es necesario el uso de ácido (columna 9, fila 4) así como el hecho de que no se trata de una sustancia pura, sino heterogénea, lo que es no deseable para la fabricación, regeneración, eliminación o almacenamiento definitivo de adsorbentes de este tipo, por ejemplo, en un vertedero. En el ámbito de la revelación de esta publicación también se deben incluir adsorbentes que son adecuados para la adsorción de arsénico, pero no se presentan ejemplos concretos. Es conocido que el óxido de aluminio es claramente inferior con respecto a la fuerza de adsorción para arsénico a los óxidos de hierro.

15 Para el tratamiento de agua se usan preferentemente adsorbentes que operan en continuo, que frecuentemente operan en grupos orientados en paralelo. Por ejemplo, para liberar agua de contaminantes orgánicos, se alimenta adsorbente de este tipo con carbón activo. En el momento de máxima utilización los adsorbentes presentes operan en paralelo, para permitir que la velocidad de flujo no sobrepase el máximo permitido. Durante los periodos de utilización reducida de agua, los adsorbentes se retiran por separado de la operación y pueden mantenerse en espera, mientras tanto, por ejemplo, fijándose el material adsorbente a cargas especiales, como se explica en detalle más adelante.

20 También se ha considerado el uso de gránulos, que pueden generarse mediante la compactación de, por ejemplo, óxido de hierro en forma de polvo mediante el uso de fuerzas lineales altas. Los gránulos de este tipo ya se han descrito para colorear homogéneamente hormigón líquido. El uso de fuerzas lineales elevadas en la compactación consume gran cantidad de energía y es costoso y la estabilidad del compactado es insuficiente en caso de uso a largo plazo del adsorbente. Por lo tanto, se considera el uso de adsorbentes de este tipo, en particular en operación continua, por ejemplo, para la purificación de agua, sólo de forma limitada. En particular, para el mantenimiento o purificación de instalaciones de adsorbentes mediante el lavado a contracorriente (véase más adelante), los gránulos de este tipo pierden, debido a la agitación de los mismos asociada con ello, grandes cantidades de sustancia. El agua residual de contralavado se enturbia fuertemente debido a la abrasión. Esto es inaceptable por varios motivos: Primero, se pierde material adsorbente, que se carga de forma elevada con contaminantes después de un periodo de operación largo y, por lo tanto, es toxicológicamente preocupante. Además, la corriente de agua residual se carga con el material producido por desgaste por abrasión, que puede sedimentar y, así, provocar un efecto perjudicial sobre el sistema de conducción, y finalmente, la instalación de purificación se carga de forma no deseada física y toxicológicamente, por 30 mencionar sólo algunos motivos.

35 En los documentos WO 83/03595, US 4.515.756 y US 4.481.087 se describen formas amorfas de oxihidróxidos de hierro para la adsorción de wolframio y molibdeno o cromato a partir de soluciones acuosas, así como un procedimiento para la fabricación de los mismos, en el que se precipitan sales de hierro, en particular sales de hierro (III), según el procedimiento de bases débiles como amoniaco.

40 La presente invención se basa, por lo tanto, en el objetivo de proporcionar un agente de contacto o adsorción/agente de reacción a base de oxihidróxidos de hierro de la fase α -FeOOH en forma de trozos que presente una alta estabilidad mecánica junto con un alta capacidad de unión con los contaminantes incluidos en líquidos y gases sin que deban usarse aglutinantes orgánicos o aglutinantes de diferente tipo inorgánicos para obtener una estabilidad mecánica suficiente o instalaciones que funcionen con medios de este tipo.

Los agentes de contacto o adsorción/agentes de reacción según la invención, su puesta a disposición, su uso, así como el aparato que se alimenta con los mismos, solucionan este complejo objetivo.

45 Para fabricar el aglomerado según la invención se prepara primeramente una suspensión acuosa de oxihidróxidos de hierro de la fase α -FeOOH en la se precipitan hidróxidos de hierro (II) a partir de las correspondientes soluciones de sales de hierro (II) con un exceso de hidróxido de sodio y, a continuación, se oxidan, y después se elimina el agua y las sustancias disueltas en ella de dos modos diferentes.

Procedimiento 1:

50 Para aplicaciones en las que se han establecido pocas exigencias sobre la estabilidad mecánica del granulado/agente de contacto, se elimina primeramente sólo el agua, por ejemplo mediante evaporación. Se obtiene un residuo, que contiene, además del óxido y/o hidróxido de hierro finamente dividido, también la carga de sal total. Este residuo se dispersa en agua después del secado, para lo que deben aplicarse sólo relativamente poca fuerza de cizalla. Esta suspensión, a continuación, se filtra, y el residuo se lava hasta que quede esencialmente exento de sales. La torta de filtrado que se obtiene como residuo es una pasta de sólida a semisólida que generalmente contiene un contenido de agua de entre el 10 y el 90 % en peso.

A continuación, puede eliminarse el agua de la misma total o parcialmente y el material obtenido de este modo puede triturarse, a continuación, en la forma y el tamaño deseado. Alternativamente, la pasta o la torta de filtrado, dado el caso después de un presecado con el que se obtiene un estado suficientemente sólido para ello, puede someterse a conformación y, a continuación, secado (adicional), obteniendo un estado pegajoso. La aplicación posterior del granulado determina el modo de proceder preferente para su fabricación, que puede determinarse por el experto en el sector de aplicación correspondiente mediante ensayos previos dirigidos sencillos. Pueden usarse como agente de contacto o adsorbente tanto la torta de filtrado, directamente, como también los cuerpos moldeados secados.

Procedimiento 2:

Para aplicaciones en las que se han establecido unas exigencias elevadas sobre la estabilidad mecánica de los gránulos/agentes de contacto, la suspensión se filtra y el residuo se lava hasta quedar esencialmente exento de sales. La torta de filtrado que se obtiene como residuo es una pasta de sólida a semisólida. A continuación, puede eliminarse el agua de la misma total o parcialmente y el material obtenido de este modo puede triturarse, a continuación, en la forma y el tamaño deseado. Alternativamente, la pasta o la torta de filtrado, dado el caso después de un presecado con el que se obtiene un estado suficientemente sólido para ello, puede someterse a conformación y, a continuación, secado (adicional), obteniendo un estado pegajoso. La aplicación posterior del granulado determina el modo de proceder preferente para su fabricación, que puede determinarse por el experto en el sector de aplicación correspondiente mediante ensayos previos dirigidos sencillos. Pueden usarse como contacto o adsorbente tanto la torta de filtrado, directamente, como también los cuerpos moldeados secados.

Los productos obtenidos según el procedimiento 1 son, ciertamente, menos estables mecánicamente, no obstante, la filtración es más sencilla y rápida de realizar. Además, los pigmentos finamente divididos aislados de este modo pueden incorporarse fácilmente en, por ejemplo, barnices o polímeros, debido a que para ellos se necesita una fuerza de cizalla notablemente inferior que la necesaria para la incorporación de los pigmentos finamente divididos según el procedimiento 2.

El hidróxido de hierro finamente dividido que se usa tiene un tamaño de partícula de hasta 500 nm, preferentemente de hasta 100 nm, de modo particularmente preferente de 4 a 50 nm y una superficie BET de 50 a 500 m²/g, preferentemente de 80 a 200 m²/g.

El tamaño de partícula primario se determinó mediante mediciones por medio de exploración con el microscopio electrónico de barrido, por ejemplo, con un aumento de 60000:1 (aparato: XL30 ESEM FEG, empresa Philips). Si las partículas primarias tienen forma de aguja, tales como, por ejemplo, en la fase α -FeOOH, puede indicarse como medida del tamaño de partícula la anchura de la aguja. Se observa para nanopartículas α -FeOOH una anchura de aguja de 100 nm, no obstante, principalmente de entre 4 y 50 nm. Las partículas primarias α -FeOOH tienen habitualmente una relación longitud: anchura de 5: 1 a 50:1, típicamente de 5:1 a 20:1. Mediante dotación o una realización especial de la reacción, no obstante, se puede variar la relación longitud: anchura de las formas de aguja.

Los productos que pueden obtenerse según los procedimientos 1 y 2 pueden, por ejemplo, desmenuzarse adicionalmente a continuación mediante trituración o molido. Debido a que el producto, no obstante, se desmenuza de forma autógena en su primer contacto con el agua, por ejemplo al llenar por primera vez con agua un aparato de adsorción recién alimentado, esto, generalmente, no es necesario.

Como otros procedimientos para fabricar granulados, la granulación de una pasta semihúmeda ha dado un buen resultado. A este respecto, se forman pellas o madejas a partir de una pasta semisólida, por ejemplo a través de una chapa perforada sencilla, una prensa cilíndrica o un extrusor y se secan, bien inmediatamente o bien conformando este producto de extrusión en forma de bolas o gránulos usando un esferonizador adicional. Los gránulos o bolitas todavía húmedos se pueden secar, posteriormente, hasta lograr cualquier contenido de humedad. Para que el granulado no se aglutine, se recomienda un contenido de humedad residual < 50 %. Una forma esférica de este tipo puede ser una ventaja para su uso en adsorbentes de lecho sólido, debido a la obtención de una mejor distribución en el recipiente en comparación con los gránulos o pellas triturados en forma de madeja.

Generalmente es posible, para mejorar el comportamiento de filtración de las suspensiones, aplicar medidas habituales de mejora de la filtración, tales como las que se describen, por ejemplo, en Solid-Liquid Filtration and Separation Technology, A. Rushton, A.S., Ward R.G., Holdich, 2ª edición, 2000, Wiley VCH, Weinheim, así como en el manual Handbuch der Industriellen Fest/Flüssig-Filtration, H. Gasper, D. Öchsle, E. Pongratz, 2ª edición, 2000, Wiley VCH Weinheim. De este modo, se puede añadir a las suspensiones, por ejemplo, agentes floculantes.

Además de hidróxidos de hierro, pueden usarse también carbonatos de hierro.

Los productos de acuerdo con la invención pueden someterse a un secado al aire y/o al vacío y/o en una cabina de secado y/o en un secador de paso continuo o en un secador por pulverización, preferentemente a temperaturas que se encuentran en el intervalo de -25 a 250 °C, de forma particularmente preferente de 60 a 120 °C.

5 Los productos de acuerdo con la invención tienen, preferentemente, un contenido de agua residual inferior al 20 % en peso.

Se ha descubierto que los fragmentos o gránulos obtenidos de este modo poseen una capacidad de unión con contaminantes presentes en aguas, líquidos o gases y, además, poseen una estabilidad suficientemente alta frente a medios fluidos con respecto a su carga mecánica o hidráulica.

10 Sorprende particularmente que los oxihidróxidos de hierro finamente divididos con altas superficies específicas se compactan en aglomerados muy duros en el secado, que poseen una alta resistencia a la abrasión mecánica y una alta estabilidad hidráulica frente al contacto con el agua en circulación sin la adición de aglutinantes, y que tienen una capacidad de unión alta con contaminantes y oligoelementos presentes en el agua.

15 Para el uso según la invención de oxihidróxidos de hierro finamente divididos son adecuados, por ejemplo, pigmentos de oxihidróxido de hierro transparentes con un tamaño de partícula inferior a 0,1 μm y unas superficies específicas superiores a 80 m^2 .

La fabricación de pigmentos de oxihidróxidos de hierro finamente divididos amarillos (por ejemplo, ghoetita) en el intervalo de pH ácido o básico, los denominados gérmenes de cristalización ácidos o básicos, está en el estado de la técnica. También la fabricación de otros pigmentos de óxido de hierro u oxihidróxido de hierro está en el estado de la técnica.

20 La fabricación de oxihidróxidos de hierro transparentes es conocida, por ejemplo, por los documentos DE-A2 603 050 de BIOS 1144, páginas 29 a 33 o de FIAT 814, páginas 1 a 26.

25 Pigmentos de oxihidróxido de hierro amarillos finamente divididos se sintetizan, generalmente, mediante precipitación de hidróxidos o carbonatos de hierro (II) a partir de las soluciones de sales de hierro (II) correspondientes tales como, por ejemplo, FeSO_4 , FeCl_2 , en forma pura o como soluciones de decapado, en un intervalo de pH ácido o básico, y la posterior oxidación en oxihidróxidos de hierro (III) (véase, entre otros, G. Buxbaum, Industrial Inorganic Pigments, VCH Weinheim, 2ª edición, 1998, página 231 y siguientes). La oxidación de hierro divalente o trivalente se realiza, preferentemente, con aire; a este respecto, es una ventaja una gasificación intensiva. También la oxidación con H_2O_2 da como resultado oxihidróxidos de hierro. Como agente de precipitación se usa, preferentemente, NaOH. No obstante, también pueden usarse otros agentes de precipitación, tales como KOH, Na_2CO_3 , K_2CO_3 , CaO, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3 , NH_3 , NH_4OH , MgO y/o MgCO_3 .

30 Mediante la elección adecuada de las condiciones de precipitación y oxidación se puede obtener fases α y fases mixtas de nanopartículas de oxihidróxido de hierro que presenten una superficie específica alta, de tal modo que las nanopartículas se aglomeren en un estado seco y posean en forma triturada una estabilidad alta frente a la abrasión mecánica y de mecánica de fluidos.

35 Muestra ser de uso práctico particularmente ventajoso la obtención de oxihidróxidos de hierro finamente divididos mediante el tratamiento rápido simultáneo de soluciones de sales de hierro (II) con NaOH y aire, ya que este procedimiento de obtención da como resultado (oxi)hidróxidos de hierro particularmente finamente divididos y, con ello, una alta estabilidad del material acabado además de una fuerza de adsorción elevada.

40 Para controlar los pigmentos precipitados en el sentido de una necesaria alta distribución fina, las precipitaciones, por ejemplo de $\alpha\text{-FeOOH}$ amarillo, tal como se describe en los documentos de patente US-A 2 558 303 y US-A 2 558 304, se realizan en el intervalo de pH básico con carbonatos alcalinos como agentes de precipitación y añadiendo, generalmente, modificadores, tales como, por ejemplo SiO_2 , sales de cinc, aluminio o magnesio, ácidos hidroxicarboxílicos, fosfatos, metafosfatos. Los productos obtenidos de este modo se describen en el documento US-A 2 558 302. Los modificadores de gérmenes cristalinos no impiden un procesamiento posterior, un reciclaje u otro uso
45 de distinto tipo de los adsorbentes de acuerdo con la invención. En los procedimientos de precipitación en medio acuoso, la precipitación en medio básico da como resultado polvos aglomerados menos duros que las realizadas en medios ácidos, según conocimientos actuales.

No obstante, los modificadores de gérmenes de cristalización tienen la ventaja, entre otras, de que a temperaturas de reacción alta pueden lograr una distribución lo suficientemente fina por sí mismos.

El documento DE-A 4 235 945 informa sobre la obtención de óxido de hierro finamente dividido según un procedimiento de precipitación en el intervalo de pH ácido y sin modificadores.

El documento DE-A 4 434 969 describe un procedimiento con el que pueden fabricarse pigmentos muy transparentes amarillos, químicamente puros, de óxido de hierro mediante el postratamiento de los mismos con hidróxido de sodio.

En el documento DE-A 4 434 972 se informa sobre pigmentos muy transparentes, amarillos, de óxido de hierro de la modificación α -FeOOH con una superficie específica superior a 100 m²/g con una estabilidad frente a la temperatura elevada.

El documento DE-A 4 434 973 describe pigmentos de óxido de hierro amarillos muy transparentes que se fabrican mediante una etapa de procedimiento de precipitación de gérmenes de cristalización en el intervalo de pH ácido, la oxidación de los gérmenes, la maduración de los gérmenes y la formación del pigmento.

Con ello, los oxihidróxidos de hierro correspondientes se fabrican en forma pura o en mezcla discrecional mediante las reacciones de precipitación y oxidación conocidas a partir de soluciones de sales de hierro (II); el oxihidróxido generado, dado el caso después de un postratamiento, se separa a partir de la suspensión mediante filtración de la solución de la sal y se lava hasta quedar ampliamente exenta de sales, preferentemente hasta una conductividad residual < 5 mS/cm, y la torta de filtrado sólida o semisólida, tal como es, o dado el caso después de una conformación mecánica, se somete a continuación a un secado, obteniendo un estado sólido; se obtiene un material de alta solidez mecánica que presenta una capacidad de unión con los contaminantes presentes en aguas residuales o gases de escape.

El secado se realiza, adecuadamente, a temperaturas de hasta 250 °C. También es posible un secado al vacío o una liofilización del material. El tamaño de grano del material es discrecional, encontrándose preferentemente entre 0,2 y 40 mm, de modo particularmente preferente entre 0,2 y 20 mm. Este puede lograrse mediante conformación mecánica de la torta de filtrado pastosa, semisólida, antes del secado mediante una instalación de granulación o peletización o en una extrusora, dando cuerpos moldeados con un tamaño que se encuentra en el intervalo de entre 0,2 y 20 mm y, a continuación, un secado al aire, sobre un secador de paso continuo o en una cabina de secado, y/o mediante trituración mecánica al tamaño de grano deseado después del secado.

Frente al estado de la técnica, en el caso de los productos descritos, el procedimiento para su preparación y su uso presentan una mejora. Los granulados de acuerdo con la invención a base de de oxihidróxidos finamente divididos pueden cargarse bastante más que los óxidos y oxihidróxidos de hierro divididos de forma gruesa y presentan, por lo tanto, una estabilidad a la abrasión superior frente a esfuerzos mecánicos e hidráulicos. Pueden usarse directamente como tales. En la trituración o molido de las sustancias secas puras obtenidas a continuación, a partir de tortas de filtro o extrusoras, puede evitarse, por ejemplo, en el uso en instalaciones de adsorbentes, una purificación del agua, ya que los trozos gruesos se disgregan por sí mismos en el caso de ponerse en contacto con agua. En este caso aparece una distribución estadística de tamaño de grano; no obstante, ninguna partícula de un tamaño que se descargue en cantidades considerables a través del medio en circulación desde el adsorbedor.

En una granulación aparte, tal como sería necesario en el uso de los oxihidróxidos convencionales en forma de polvo (suelto), bien usando aglutinantes diferentes a la sustancia o fuerzas lineales altas en la compactación, puede evitarse totalmente.

De acuerdo con la invención, puede también añadirse a las suspensiones de oxihidróxidos de hierro u óxidos de hierro finamente divididas oxihidróxidos de hierro u óxido de hierro en polvo habituales. Las cantidades correspondientes se determinan mediante las propiedades de estos oxihidróxidos de hierro u óxidos de hierro en polvo y las exigencias establecidas sobre el producto de acuerdo con la invención con respecto a su estabilidad mecánica y resistencia a la abrasión. La adición de pigmentos en forma de polvo reduce, ciertamente, generalmente, la estabilidad mecánica de los productos de acuerdo con la invención, facilitando, no obstante, dado el caso, la filtración de las suspensiones. El experto en los sectores de aplicación correspondientes puede determinar mediante unos pocos ensayos dirigidos el comportamiento de mezcla óptimo para los fines de aplicación.

Los gérmenes cristalinos de medidas nanométricas se fabrican según la invención con un exceso de hidróxido de sodio.

De modo particularmente preferente, los aglomerados de acuerdo con la invención se usan para la purificación de líquidos, en particular para la eliminación de metales pesados. Una aplicación preferente en este campo técnico es la descontaminación de agua, en particular de agua de bebida. Hace algún tiempo, la eliminación de arsénico del agua de bebida dedicaba una atención especial. Los gránulos de acuerdo con la invención son muy adecuados para ello, debido a que los valores límite establecidos por la administración de los Estados Unidos EPA mediante el uso de los

gránulos de acuerdo con la invención no sólo se respetan, sino que incluso pueden disminuirse.

Para ello pueden usarse los granulados en aparatos de adsorción convencionales, tal como se usan actualmente, por ejemplo, alimentados con carbón activo, para la eliminación de contaminantes de otro tipo. También es ciertamente posible una operación en lotes, por ejemplo en cisternas o en recipientes similares, que dado el caso están equipados con agitadores. No obstante, es preferente el uso en instalaciones que operan en continuo tales como adsorbedores de paso.

Debido a que el agua que se trata para agua de bebida contiene habitualmente también contaminantes orgánicos como algas y organismos similares, la superficie de los adsorbentes se cubre, en particular la superficie exterior de adsorbentes en forma de gránulos, durante el uso, con sedimentos en su mayor parte viscosos, que dificultan o impiden totalmente la entrada de agua y, con ello, la adsorción de los componentes que hay que eliminar. Por este motivo, los aparatos adsorbedores se lavan a contracorriente de vez en cuando con agua, lo que se realiza preferentemente durante periodos con un consumo de agua reducido (véase anteriormente), individualmente, en los aparatos retirados del servicio. A este respecto, el adsorbente según la invención forma remolinos, y mediante el esfuerzo mecánico de la superficie implícito, el recubrimiento no deseado se elimina y se descarga en contra de la dirección del fluido en el funcionamiento útil. El agua de lavado se alimenta generalmente a una instalación de depuración. A este respecto, los aglomerados de acuerdo con la invención se conservan de forma especialmente buena, ya que su alta estabilidad posibilita una purificación en un corto periodo, sin que se registren pérdidas destacadas de material adsorbente o que el agua de lavado a contracorriente alimentada al agua de desecho se enriquezca con material adsorbente expulsado, dado el caso, ya muy cargado con metales pesados.

Debido a que los aglomerados de acuerdo con la invención están exentos de aglutinantes de tipo diferente, el material se elimina fácilmente de modo similar después de su uso. Así, el arsénico adsorbido puede, por ejemplo en aparatos especiales, eliminarse térmica o químicamente, obteniéndose como material puro un pigmento de óxido de hierro, que bien se recicla para fines de aplicación similares o se puede suministrar para aplicaciones de pigmentos convencionales. Según la aplicación y las determinaciones legales, el contenido del adsorbedor también puede usarse sin la eliminación previa de los metales pesados, por ejemplo, como pigmento para colorear materiales de construcción de larga duración tales como hormigón, debido a que los metales pesados extraídos de este modo de agua de bebida se inmovilizan a largo plazo y se extraen del ciclo del agua.

Por lo tanto, también las instalaciones de tratamiento de agua o las centrales abastecedoras de agua, en las que se opera con aparatos recubiertos con los gránulos de acuerdo con la invención son también objeto de la presente invención, así como los procedimientos para la descontaminación de agua usando aparatos de este tipo y los aparatos mismos.

Para muchas aplicaciones, en particular para las que no es necesaria una estabilidad mecánica máxima de los aglomerados, la adición de pigmentos en polvo en la fabricación de los aglomerados es una forma de realización preferente.

Así, por ejemplo, puede añadirse una suspensión de gérmenes cristalinos según el ejemplo 2 de la presente solicitud con hasta un 40 % en peso de ghoetita comercial (Bayferrox® 920, Bayer AG, Leverkusen, Alemania), sin los granulados obtenidos de acuerdo con la invención deben usarse para la eliminación de arsénico de agua de bebida en adsorbentes por los que circula agua.

La determinación de la superficie específica de los productos de acuerdo con la invención según BET se realiza mediante procedimientos de gas portador (He:N₂=90:10) según el procedimiento de un punto, de acuerdo con la norma DIN 66131 (1993). Para la medida, la muestra se calienta 1 hora a 140 °C en una corriente de nitrógeno seca

Para medir la adsorción de arsénico (III) y arsénico (V) se tratan en un frasco de PE de 5 l durante un determinado periodo 3 l de una solución acuosa de NaAsO₂ o Na₂HAsO₄ con las concentraciones iniciales correspondientes indicadas de 2-3 mg/l de arsénico con 3 g de la muestra que hay que analizar y, a este respecto, se añade el frasco a un rodillo giratorio en movimiento. La velocidad de adsorción de iones As sobre el hidróxido de hierro durante este determinado periodo, por ejemplo una hora, se indica con mg(As^{3+/5+})/g(FeOOH)·h a partir de la diferencia con los iones As^{3+/5+} remanentes en disolución.

La medición de la adsorción de iones Sb³⁺, Sb⁵⁺, Hg²⁺, Pb²⁺, Cr⁶⁺, Cd²⁺ se realiza de acuerdo con la misma muestra y, concretamente, se preparan las concentraciones deseadas mediante la disolución de las cantidades correspondientes de Sb₂O₃, KSb(OH)₆, PbCl₂, NaCrO₄, CdCl₂ en H₂O y se ajusta el valor de pH a 7-9.

Los contenidos en As, Sb, Cd, Cr, Hg o Pb del hidróxido de hierro cargado o de las soluciones se determina mediante espectroscopía de masas (ICP-EM) según la norma DIN 38406-29 (1999) o mediante espectroscopía de emisión óptica (ICP-OES) según la norma EN-ISO 11885 (1998) con el correspondiente plasma acoplado inductivo como

unidad de activación.

La valoración de la resistencia a la abrasión mecánica e hidráulica se realiza según el procedimiento siguiente: Se introdujeron 10 g del granulado que se va analizar, con un tamaño de grano $>0,1$ mm en un matraz Erlenmeyer de 500 ml con 150 ml de agua desmineralizada en una agitadora LabShaker (Modell Kühner, empresa Braun) durante un periodo de 30 minutos con una rotación de 250 revoluciones por minuto. A continuación, se aísla de la suspensión por medio de un tamiz la porción $>0,1$ mm, se seca y se pesa. La relación de peso entre la pesada de salida y la de entrada determina el valor del desgaste por abrasión en %.

La invención se explicará a continuación en detalle mediante los ejemplos siguientes. Los ejemplos deben servir como ilustración del procedimiento y no representan ninguna limitación

Ejemplos

Ejemplo 1

Se dispusieron 237 l de una solución acuosa de sulfato de hierro con una concentración de 150 g/l de FeSO_4 a 24 °C. A continuación se añadieron 113 l de una solución acuosa de NaOH (227 g/l) rápidamente y la suspensión azul clara se oxidó a continuación con 40 l de aire por hora y mol de hierro durante 1,5 h.

La suspensión amarilla obtenida de este modo 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, se produjo una torta de filtrado en forma de una pasta extendible y amasable que se secó sobre chapas en una cabina de secado al aire a 75 °C hasta un contenido de humedad residual del 3 % en peso. El material secado se trituró a continuación a un tamaño de partícula de entre 0,5 y 2 mm. Los trozos duros obtenidos se usaron directamente en un tanque de adsorbente.

El producto estaba constituido por un 100 % de $\alpha\text{-FeOOH}$ con una proporción extremadamente alta de agujas cortas, habiéndose condensado las agujas en aglomerados macroscópicos sólidos. La exploración en el microscopio electrónico de barrido con un aumento, por ejemplo, de 60000:1 determinó unas anchuras de aguja con unas medidas de entre 15 y 35 nm y unas longitudes de las agujas de entre 150 y 350 nm. Las agujas estaban muy aglomeradas.

La superficie específica según BET ascendió a 122 m^2/g . La velocidad de adsorción con respecto a NaAsO_2 con una concentración inicial de 2,3 mg/l (As^{3+}) ascendió a 2,14 $\text{mg}(\text{As}^{3+})/\text{g}(\text{FeOOH})\cdot\text{h}$, con relación a Na_2HAsO_4 con una concentración inicial de 2,7 mg/l (As^{5+}) dio 2,29 $\text{mg}(\text{As}^{5+})/\text{g}(\text{FeOOH})\cdot\text{h}$.

Ejemplo 2 con modificador de gérmenes de cristalización, no según la reivindicación 7

Se dispusieron 800 l de una solución acuosa de sulfato de hierro con una concentración de 150 g/l de FeSO_4 a 29 °C y se añadieron con agitación 147 l de una solución acuosa de NaOH (227 g/l) en 20 minutos. A continuación, a la suspensión azul clara resultante se añadió para reducir el tamaño de partícula de los gérmenes un modificador de gérmenes en forma de una solución acuosa al 57 % de ácido glicólico y se oxidó con 38 l de aire por hora y mol de hierro durante 7 h.

La suspensión marrón oscura obtenida de este modo se separó por filtración mediante una prensa de filtro y el sólido se lavó hasta una conductividad residual del filtrado de 1 mS/cm. La torta de filtrado se secó en una cabina de secado al aire a 70 °C hasta un contenido de humedad residual del 5 % en peso y el producto seco de color marrón-negro muy duro se trituró con un triturador de rodillos a un tamaño de partícula de hasta 2 mm. La porción fina $< 0,2$ mm se separó a través de una criba.

El producto estaba constituido, según un difractograma de rayos X, por un 100 % de $\alpha\text{-FeOOH}$. La exploración en el microscopio electrónico de barrido con un aumento, por ejemplo, de 60000:1 determinó unas anchuras de aguja con unas medidas de entre 15 y 20 nm y unas longitudes de las agujas de entre 50 y 80 nm. Las partículas estaban muy aglomeradas. La superficie específica según BET dio 202 m^2/g . Los granulados obtenidos de este modo se cargaron directamente en un tanque de adsorción sin tratamiento adicional.

Los granulados mostraron un comportamiento de adsorción sobresaliente para los contaminantes presentes en las aguas en circulación y mostraron una alta resistencia a la abrasión, en particular durante el lavado a contracorriente del tanque de adsorbente en el que, como consecuencia del mismo, el granulado formó remolinos violentos. El valor del desgaste por abrasión fue después de 30 minutos del 1 %.

Comportamiento de adsorción: La velocidad de adsorción con respecto a NaAsO_2 con una concentración inicial de 2,4 $\text{mg}(\text{As}^{3+})/\text{l}$ ascendió a 2,14 $\text{mg}(\text{As}^{3+})/\text{g}(\text{FeOOH})\cdot\text{h}$, con relación a Na_2HAsO_4 con una concentración inicial de 2,8 $\text{mg}(\text{As}^{5+})/\text{l}$ dio 2,07 $\text{mg}(\text{As}^{5+})/\text{g}(\text{FeOOH})\cdot\text{h}$.

Ejemplo 3

A una suspensión de α -FeOOH obtenida según el ejemplo 2 se añadieron con agitación, después de una maduración de 2 horas, a 30 °C, 1,3 l de una solución acuosa de NaOH a 300 g/l y simultáneamente se oxidó con 190 l de aire por hora. El producto se procesó como se ha descrito en el ejemplo 2. Se generaron agujas finamente divididas de α -FeOOH puro con una superficie específica según BET de 130 m²/g. La exploración en el microscopio electrónico de barrido con un aumento de 60000:1 determinó unas anchuras de aguja con unas medidas de entre 15 y 20 nm y unas longitudes de las agujas de entre 50 y 90 nm. Las agujas estaban muy aglomeradas. El granulado mostró ser muy estable mecánica e hidráulicamente, siendo el valor del desgaste por abrasión de sólo el 3,9 %.

Comportamiento de adsorción: La velocidad de adsorción con respecto a NaAsO₂ con una concentración inicial de 2,3 mg(As³⁺)/l ascendió a 1,1 mg(As³⁺)/g(FeOOH)·h, con relación a Na₂HAsO₄ con una concentración inicial de 2,8 mg(As⁵⁺)/l dio 1,7 mg(As³⁺)/g(FeOOH)·h.

Ejemplo 4

A 306 l de una solución acuosa de NaOH (45 g/l) se añadieron a 31 °C con agitación rápidamente 43 l de una solución acuosa de FeCl₂ (344 g/l) y a continuación se oxidaron con 60 l de aire por hora y mol de hierro durante 1,5 h. La suspensión amarilla oscura obtenida de este modo se procesó tal como se describe en el ejemplo 1.

El producto estaba constituido, según un difractograma de rayos X, por un 100 % de α -FeOOH. La exploración en el microscopio electrónico de barrido con un aumento de 60000:1 determinó unas anchuras de aguja con unas medidas de entre 15 y 50 nm y unas longitudes de las agujas de entre 100 y 200 nm. Las agujas estaban muy aglomeradas. La superficie específica según BET ascendió a 132 m²/g.

Los granulados obtenidos de este modo se cargaron directamente en un tanque de adsorción sin tratamiento adicional. Los granulados mostraron un comportamiento de adsorción sobresaliente para los contaminantes presentes en el agua y mostraron una alta resistencia a la abrasión, en particular durante el lavado a contracorriente del tanque de adsorbente en el que, como consecuencia del mismo, el granulado formó remolinos violentos. El valor del desgaste por abrasión fue después de 30 minutos solo del 12 %.

Comportamiento de adsorción: La velocidad de adsorción con respecto a NaAsO₂ con una concentración inicial de 2,4 mg(As³⁺)/l ascendió a 2,11 mg(As³⁺)/g(FeOOH)·h, con relación a Na₂HAsO₄ con una concentración inicial de 2,7 mg(As⁵⁺)/l dio 2,03 mg(As⁵⁺)/g(FeOOH)·h.

Ejemplo 5

Se dispusieron 4096 kg de NaOH (en forma de solución con aproximadamente 300 g/l) y se diluyeron con 40 m³ de agua. Se disolvieron 4950 kg de FeSO₄ con agua dando una solución de 48,5 m³, se enfriaron a 15 °C y a continuación se bombearon al recipiente con NaOH durante 1 hora. La suspensión se oxidó a continuación con 1500 m³/h de aire durante aproximadamente 2 h. Aproximadamente 2 m³ de la suspensión de gérmenes se lavaron en una prensa de filtro hasta una conductividad residual del filtrado de 1000 μ S/cm, la torta de filtrado se secó a 75 °C en una cabina de secado y el material secado se trituró a un tamaño de grano < 1,5 mm. La porción fina < 0,2 mm se separó a través de una criba. El material obtenido de este modo tenía una superficie específica según BET de 153 m²/g y estaba constituido por un 100 % de α -FeOOH. La exploración en el microscopio electrónico de barrido con un aumento de 60000:1 determinó unas anchuras de aguja con unas medidas de entre 15 y 35 nm y unas longitudes de las agujas de entre 50 y 100 nm. Las agujas estaban muy aglomeradas.

Comportamiento de adsorción: La velocidad de adsorción con respecto a NaAsO₂ con una concentración inicial de 2,7 mg(As³⁺)/l ascendió a 1,7 mg(As³⁺)/g(FeOOH)·h, con relación a Na₂HAsO₄ con una concentración inicial de 2,8 mg(As⁵⁺)/l dio 1,4 mg(As⁵⁺)/g(FeOOH)·h.

Ejemplo 6

A 1600 g de la suspensión de gérmenes obtenida según el ejemplo 5 (2,7 % de Feo) se añadió con agitación a temperatura ambiente una solución acuosa de FeSO₄ (100 g/l) con una aireación simultánea con 130 l/h de aire hasta un pH de 8. La suspensión de gérmenes se filtró, se lavó y la torta del filtrado se secó a 75 °C y como en el ejemplo 5 se trituró a un tamaño de grano de entre 0,5 y 2 mm. El material obtenido de este modo tenía una superficie específica según BET de 163 m²/g y estaba constituido, según el difractograma de rayos X, por un 100 % de α -FeOOH. La exploración en el microscopio electrónico de barrido con un aumento de 60000:1 determinó que las partículas estaban muy aglomeradas. Comportamiento de adsorción: La velocidad de adsorción con respecto a NaAsO₂ con una concentración inicial de 2,7 mg(As³⁺)/l ascendió a 2,0mg(As³⁺)/g(FeOOH)·h, con relación a Na₂HAsO₄ con una concentración inicial de 2,7 mg(As⁵⁺)/l ascendió a 1,9 mg(As⁵⁺)/g(FeOOH)·h, para KSb(OH)₆ (concentración inicial de 3,0 mg(Sb⁵⁺)/l) ascendió a una adsorción de 2,5 mg(Sb⁵⁺)/g(FeOOH)·h, con relación a Na₂CrO₄ (concentración

inicial $47 \mu\text{g}(\text{Cr}^{6+})/\text{l}$ se adsorbieron $42 \mu\text{g}(\text{Cr}^{6+})/\text{g}(\text{FeOOH})\cdot\text{h}$, para PbCl_2 (concentración inicial $0,94 \text{ mg}(\text{Pb}^{2+})/\text{l}$ se adsorbieron $0,46 \text{ mg}(\text{Pb}^{2+})/\text{g}(\text{FeOOH})\cdot\text{h}$.

Ejemplo 7

- 5 Se dispusieron 6,4 l de una solución acuosa de NaOH (100 g/l) a 29 °C y simultáneamente se alimentó aire con 12,2 l de una solución acuosa de sulfato de hierro (II) (100 g/l) hasta un pH de 9. La suspensión obtenida de este modo se procesó como en el ejemplo 1. El material tenía una superficie específica según BET de $251 \text{ m}^2/\text{g}$ y estaba constituido, según difractograma de rayos X, por un 100 % de $\alpha\text{-FeOOH}$. En el microscopio electrónico de barrido con un aumento se pueden distinguir agujas cortas con forma de colilla, que estaban muy aglomeradas. Comportamiento de desgaste por abrasión: 5 %.
- 10 Comportamiento de adsorción: La velocidad de adsorción con respecto a NaAsO_2 con una concentración inicial de $2,7 \text{ mg}(\text{As}^{3+})/\text{l}$ ascendió a $1,1 \text{ mg}(\text{As}^{3+})/\text{g}(\text{FeOOH})\cdot\text{h}$, con relación a Na_2HAsO_4 con una concentración inicial de $2,7 \text{ mg}(\text{As}^{5+})/\text{l}$ dio $1,0 \text{ mg}(\text{As}^{5+})/\text{g}(\text{FeOOH})\cdot\text{h}$.

Ejemplo 8

- 15 Se dispusieron 3100 kg de NaOH (en forma de solución con 100 g/l) en un recipiente con agitación, y se diluyeron con 31 m^3 de agua fría. La temperatura de esta solución de NaOH era de 26 °C.
- Se disolvieron con agua hasta una solución de 38 m^3 3800 kg de FeSO_4 , se enfriaron a 13-14 °C y, a continuación, se bombearon con agitación en 40 minutos al recipiente de NaOH. La suspensión resultante se oxidó después con agitación con $2500 \text{ m}^3/\text{h}$ de aire en 75 minutos.
- 20 A continuación se añadieron $18,2 \text{ m}^3$ de una solución de FeSO_4 (100 g/l) en 150 l/min con aireación con $1300 \text{ m}^3/\text{h}$ de aire con agitación.
- La suspensión de gérmenes se lavó en una prensa de filtró hasta una conductividad del filtrado $< 1 \text{ mS}/\text{cm}$, la pasta del filtro se comprimió mediante una chapa perforada y se secó en un secador de paso continuo hasta una humedad residual $< 20 \%$ en peso. El material secado de esta manera se trituró a un tamaño de grano $< 2 \text{ m}$. La porción fina $< 0,5 \text{ mm}$ se separó mediante una criba.
- 25 El producto obtenido estaba constituido, según el difractograma de rayos X, por un 100 % de $\alpha\text{-FeOOH}$. La exploración en el microscopio electrónico de barrido con un aumento de 60000:1 determinó unas anchuras de aguja con unas medidas de entre 15 y 35 nm y unas longitudes de las agujas de entre 50 y 300 nm. Las partículas estaban muy aglomeradas. La superficie específica según BET dio $145 \text{ m}^2/\text{g}$. El valor del desgaste por abrasión fue después de 30 minutos de sólo el 5,1 %.

REIVINDICACIONES

1. Aglomerados de oxihidróxido de hierro finamente dividido de la fase α -FeOOH en forma de trozos con un tamaño de grano de 0,2 a 40 μm , presentando el oxihidróxido de hierro finamente dividido una superficie BET de 50 a 500 m^2/g .
- 5 2. Aglomerados según la reivindicación 1, caracterizados porque el α -FeOOH presenta una anchura de aguja de 4 nm a 50 nm.
3. Aparatos por los que circulan medios, caracterizados porque contienen aglomerados según la reivindicación 1 ó 2.
4. Aparatos según la reivindicación 3, caracterizados porque en el caso de aparatos por los que circulan medios, se trata de adsorbentes en continuo.
5. Instalaciones para el tratamiento de aguas que comprenden aparatos según las reivindicaciones 3 ó 4.
- 10 6. Centrales de abastecimiento de aguas que comprenden instalaciones para el tratamiento de aguas según la reivindicación 5.
7. Procedimiento para la fabricación de aglomerados según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque se prepara primeramente una suspensión acuosa de oxihidróxidos de hierro finamente divididos de la fase α -FeOOH en la que se precipitan hidróxidos de hierro (II) a partir de las correspondientes soluciones de sales de hierro (II) con un exceso de hidróxido de sodio y, a continuación, se oxidan, y después se elimina el agua y las sustancias disueltas en ella, en el que
- 15 o
- primeramente se elimina sólo el agua, preferentemente por evaporación, de la suspensión, y el residuo obtenido se vuelve a dispersar en agua, la suspensión obtenida se filtra y el residuo, preferentemente, se lava hasta quedar
- 20 exento de sales, de la torta de filtrado obtenida como residuo se elimina el agua parcial o totalmente y el material obtenido de este modo se tritura en la forma y/o tamaño deseado o se elimina el agua parcialmente para obtener un estado suficientemente sólido y la pasta obtenida de este modo se somete a una conformación y, a continuación, a otro secado obteniendo un estado en forma de trozos
- o bien
- 25 la suspensión se filtra y el residuo pobre en sales se lava, a la torta de filtrado en forma de una pasta sólida a semisólida que se ha obtenido como residuo se elimina el agua totalmente y el material obtenido de este modo se tritura en la forma y/o tamaño deseado o se elimina el agua parcialmente para obtener un estado suficientemente sólido y la pasta obtenida de este modo se somete a una conformación y, a continuación, a otro secado obteniendo un estado en forma de trozos
- 30 y el material obtenido de este modo, dado el caso, se somete a una fragmentación intensa mediante molido o trituración.
8. Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque la oxidación se realiza con aire.
9. Procedimiento según la reivindicación 7 u 8, caracterizado porque la temperatura de precipitación y de oxidación se encuentra entre 15 $^{\circ}\text{C}$ y 45 $^{\circ}\text{C}$.
- 35 10. Uso de los aglomerados según las reivindicaciones 1 ó 2 y los aparatos según las reivindicaciones 3 y 4 para purificar gases.
11. Uso de los aglomerados según las reivindicaciones 1 ó 2 y los aparatos según las reivindicaciones 3 y 4 para purificar líquidos.
- 40 12. Uso de los aglomerados según las reivindicaciones 1 ó 2 y los aparatos según las reivindicaciones 3 y 4 y de las instalaciones para tratamiento de aguas según la reivindicación 5, así como de las centrales de abastecimiento de agua según la reivindicación 6 para el tratamiento de aguas.
- 45 13. Uso de los aglomerados según las reivindicaciones 1 ó 2 y los aparatos según las reivindicaciones 3 y 4 y de las instalaciones para tratamiento de aguas según la reivindicación 5, así como de las centrales de abastecimiento de agua según la reivindicación 6 para eliminar metales pesados, así como compuestos de fósforo, antimonio, berilio, selenio, telurio, así como cianocompuestos a partir de compuestos de fósforo, antimonio, berilio, selenio, telurio, así como cianocompuestos del agua.

14. Uso de los aglomerados según las reivindicaciones 1 ó 2 y los aparatos según las reivindicaciones 3 y 4 y de las instalaciones para tratamiento de aguas según la reivindicación 5, así como de las centrales de abastecimiento de agua según la reivindicación 6 para eliminar compuestos de arsénico del agua.