



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 360 784**

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: **01985693 .9**

96 Fecha de presentación : **12.09.2001**

97 Número de publicación de la solicitud: **1328477**

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

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

30 Prioridad: **26.09.2000 DE 100 47 996**
29.03.2001 DE 101 15 417
18.06.2001 DE 101 29 306

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
09.06.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
09.06.2011

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 2 360 784 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

La presente invención se refiere a un procedimiento para fabricar un agente de adsorción/agente de reacción, caracterizado porque

5 (a) se mezclan oxihidróxido de hierro de la fase α -FeOOH en forma sólida, semisólida o suspendida mediante la adición de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ en suspensión o en forma de gel con contenidos de agua variables, pudiendo generarse el $\text{Fe}(\text{OH})_3$ también in situ a partir de soluciones salinas de $\text{Fe}(\text{III})$ y neutralización, y después

(b1) o bien la suspensión se seca obteniendo un estado sólido y el material sólido, a continuación, se tritura mecánicamente en la forma y/o tamaño deseados, o bien

10 (b2) la suspensión, dado el caso después de un presecado a un estado semisólido, se somete a una conformación mecánica y, a continuación, (adicionalmente) a secado, obteniendo un estado sólido,

15 a los agentes de adsorción/agentes de reacción que pueden obtenerse según el procedimiento mencionado anteriormente como tales, que además están caracterizados porque las agujas del tipo α -FeOOH de capas amorfas están adheridas entre sí; a aparatos que contienen los agentes de adsorción/agentes de reacción mencionados anteriormente, así como al uso de los agentes de adsorción/agentes de reacción y de los aparatos mencionados anteriormente para la purificación de gases y líquidos.

20 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.

25 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.

30 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 en agua de ríos, agua de estanques de jardines y agua de uso agrícola.

35 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).

40 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 cianhídrico, 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, H_2S , SO_x , NO_x .

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.

45 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.

50 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.

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 granulaci3n de una suspensi3n acuosa de caol3n con adici3n de dolomita en forma de polvo en un lecho fluidizado. A continuaci3n, los gr3nulos se calcinan a 900 a 950 3C.

5 Por el documento DE-A 40 34 417 se conoce un procedimiento para fabricar y usar reactivos con alta reactividad para la purificaci3n de gases de escape y agua residual. En dicho documento se describen mezclas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ con aditivos de arcillas, rocas en polvo, polvo vol3til y ceniza vol3til, que se fabrican con forma porosa y tienen una superficie de aproximadamente 200 m²/g.

10 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 adsorci3n selectiva de constituyentes de los medios que hay que purificar, es decir, los verdaderos adsorbentes, deben a3adirse con altas cantidades de 3ridos, para permitir una conformaci3n a gr3nulos. Con ello se reduce en gran medida la capacidad de uni3n con los contaminantes acuosos que hay que eliminar. Adem3s, el procesamiento o la reutilizaci3n posterior del material son problem3ticos, ya que la sustancia extra3a usada como aglutinante debe separarse primeramente de nuevo.

15 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 hidr3xido de hierro distribuido en forma de copos, tiene una circulaci3n horizontal. La desventaja en este procedimiento es el uso del hidr3xido de hierro en copos, ya que debido a la peque3a diferencia de densidad entre el agua y el hidr3xido de hierro, se tiene como resultado que un reactor de este tipo s3lo 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.

20 En el documento JP-A 55 132 633 se describe fango rojo granulado como subproducto de la producci3n de aluminio como adsorbente para ars3nico. 3ste se compone de Fe_2O_3 , Al_2O_3 y SiO_2 . Sobre la estabilidad de los gr3nulos y sobre el procedimiento de granulaci3n no se informa en dicho documento. Otra desventaja de estos adsorbentes es la poca constancia de la composici3n 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 aparici3n de la enfermedad de Alzheimer, debe evitarse especialmente la contaminaci3n con el mismo.

30 En el documento DE-A 19 826 186 se describe un procedimiento para fabricar un agente de adsorci3n que contiene hidr3xido de hierro. Se mezcla una dispersi3n polim3rica con hidr3xido de hierro en agua de forma dispersable. Esta mezcla se seca bien, obteniendo un estado s3lido, y el material s3lido, a continuaci3n, se tritura mec3nicamente en la forma y/o el tama3o deseados o la mezcla, dado el caso despu3s de un presecado, se somete a una conformaci3n y, a continuaci3n, se acaba de secar obteniendo un estado s3lido. Con ello se obtiene un material en el que el hidr3xido de hierro est3 embebido de forma s3lida en el pol3mero y que debe presentar una elevada capacidad de uni3n para los contaminantes incluidos en aguas residuales o gases de escape.

35 La desventaja de este procedimiento es el uso de aglutinantes org3nicos, que cargan adicionalmente el agua que hay que tratar mediante la erosi3n por lavado y/o el desgaste por abracci3n de sustancias org3nicas. Adem3s, no se garantiza una estabilidad con el uso a largo plazo de la combinaci3n de adsorbentes. Adem3s, las bacterias y otros microorganismos pueden usar un aglutinante org3nico como medio de alimentaci3n, de modo que existe un riesgo de colonizaci3n del contacto con microorganismos y la contaminaci3n del medio por los mismos. B3sicamente, la presencia de sustancias auxiliares de otro tipo necesarias para la fabricaci3n de los adsorbentes en el procesamiento, el reciclado o la reutilizaci3n de adsorbentes usados presenta una desventaja, ya que el uso de sustancias puras es menos problem3tico que el uso de mezclas de sustancias como en este caso. As3, por ejemplo, los aglutinantes polim3ricos en la reutilizaci3n de materiales adsorbentes a base de 3xido de hierro como pigmentos para colorear hormig3n tiene la desventaja de que estos aglutinantes pueden impedir la dispersi3n del pigmento en el hormig3n l3quido.

45 En el documento DE-A 4 320 003 se describe un procedimiento para eliminar ars3nico disuelto en agua subterr3nea por medio de hidr3xido de hierro granulado o coloidal. Para el uso de productos de hidr3xido de hierro (II) finos, suspendidos, se recomienda en dicho documento introducir la suspensi3n de hidr3xido de hierro en filtros de lecho s3lido, que est3n rellenos con el material granulado u otros veh3culos con alta porosidad externa o interna. Tamb3n este procedimiento tiene la desventaja de que, debido al adsorbente "sustrato + hidr3xido de hierro", solo se pueden lograr capacidades de carga espec3fica reducidas. Adem3s, existe s3lo una uni3n d3bil entre el sustrato y el hidr3xido de hierro, de modo que en un tratamiento posterior con agua que contiene ars3nico existe el riesgo de descargar hidr3xido de hierro o arseniato de hierro. En esta publicaci3n se menciona tamb3n el uso de hidr3xido de hierro granulado como material adsorbente para un reactor de lecho s3lido. La fabricaci3n del hidr3xido de hierro granulado se realiza mediante un acondicionamiento de congelaci3n (liofilizaci3n) de hidr3xido de hierro obtenido por neutralizaci3n de disoluciones 3cidas de sales de hierro (III) a temperaturas inferiores a 5 3C. Este procedimiento de fabricaci3n consume una gran cantidad de energ3a y genera un agua residual muy cargada con sales. Adem3s, como resultado de este procedimiento de fabricaci3n se obtienen 3nicamente part3culas muy peque3as con una estabilidad mec3nica reducida. Esto provoca, en el caso de usar un reactor de lecho s3lido, que el espectro de part3cula mediante la abracci3n mec3nica de las part3culas se reduzca claramente con el transcurso de la operaci3n, lo que de nuevo tiene la consecuencia de que las part3culas dispersas finamente se descarguen del reactor con el agente de adsorci3n cargado o no cargado. Otra desventaja de este granulado es que la capacidad de adsorci3n frente a compuestos de ars3nico 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. 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 mencionar sólo algunos motivos.

20 25 30 La presente invención se basa, por lo tanto, en el objetivo de proporcionar un agente de adsorción/agente de reacción a base de compuestos de hierro y oxígeno 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.

40 A este respecto, se trata de un oxihidróxido de hierro embebido en un polímero de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, un material que en la fase $\alpha\text{-FeOOH}$, como han demostrado experimentos, presenta una elevada capacidad de unión con contaminantes frecuentemente presentes en aguas de desecho o gases de escape y sin la adición de aglutinantes orgánicos o sustancias de otro tipo inorgánicas con función de aglutinante ya presenta una estabilidad mecánica e hidráulica suficiente.

45 50 Debido a que este material está exento de aglutinantes de otro tipo, presenta frente a adsorbentes del estado de la técnica, además, la ventaja de que en caso necesario después de la separación o eliminación de los contaminantes adsorbidos, puede eliminarse como un todo o usarse para otras aplicaciones, como por ejemplo, después de triturarse para la coloración de hormigón y otros materiales de construcción, así como usos habituales de pigmentos en pinturas, colorantes y barnices o para colorear otros sustratos tales como acolchados de corteza o madera triturada.

55 El material según la invención se obtiene mezclando oxihidróxido de hierro de la fase $\alpha\text{-FeOOH}$ en forma sólida o suspendida mediante la adición de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ en suspensión o en forma de gel con contenidos variables de agua y de esta mezcla, a continuación, se elimina el agua, totalmente o con mantenimiento de una cantidad de agua determinada, por ejemplo, mediante filtración o evaporación, y el material sólido o semisólido, a continuación, se tritura mecánicamente en la forma y/o tamaño deseados, o la dispersión se somete, dado el caso después de un presecado a un estado semisólido, a una conformación mecánica y, a continuación (adicionalmente) a secado con obtención de un estado sólido. A este respecto, el oxihidróxido de hierro se embebe de forma sólida en el polímero de $\text{Fe}(\text{OH})_3$. El $\text{Fe}(\text{OH})_3$ también puede obtenerse in situ a partir de soluciones salinas de $\text{Fe}(\text{III})$ y neutralización. Preferentemente, la base restante en el procedimiento de fabricación del pigmento suspendido se hace reaccionar

con este fin con una cantidad equivalente de sal de Fe (III). El hidróxido de hierro (OH)₃ está, en un estado inicial, preferentemente en forma acuosa-pastosa, pudiendo presentar la pasta cantidades de agua casi discretas, generalmente entre el 10 y el 90 % en peso, preferentemente entre el 40 y el 70 % en peso. También puede usarse hidróxido de hierro Fe(OH)₃ recién preparado, que se ha obtenido por precipitación de la solución de sal de hierro (III). La eliminación de agua mediante evaporación se realiza preferentemente después, si las suspensiones de las que se va a eliminar el agua están ampliamente exentas de sal y/o se han establecido sobre el producto final obtenido unas exigencias menos elevadas sobre la estabilidad mecánica en operación.

De forma alternativa, el agua se elimina mediante filtración. A este respecto, es posible mejorar el comportamiento de filtración de las suspensiones aplicando medidas que mejoran la filtración, tales como las descritas, por ejemplo en Solid-Liquid Filtration and Separation Technology, A. Rushton, A.S., Ward RG., Holdich, 2ª edición 2000, Wiley-VCH, Weinheim y Handbuch der Industriellen Fest/Flüssig-Filtration, H. Gasper, D. Öchsle, E. Pongratz, 2ª edición 2000, Wiley-VCH Weinheim. De este modo, se añaden a las suspensiones, por ejemplo, agentes de floculación.

Los agentes de adsorción/agentes de reacción 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 a temperaturas que se encuentran en el intervalo de 5 a 300 °C. También es posible una liofilización del material.

Los agentes de adsorción/agentes de reacción de acuerdo con la invención tienen, preferentemente, un contenido de agua residual inferior al 20 % en peso.

La trituración del material se realiza, preferentemente, mediante molido dando partículas de un tamaño que se encuentra en el intervalo de entre 0,5 y 20 mm. La conformación mecánica del material semisólido tiene lugar preferentemente en una instalación de granulación o peletización o en una extrusora, pudiendo obtenerse cuerpos moldeados con un tamaño que se encuentra en el intervalo de 0,5 a 20 mm de diámetro o longitud.

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 esfuerzo mecánico o hidráulico.

Sorprende particularmente que los oxihidróxidos de hierro tratados con Fe (OH)₃ 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.

Para el uso de acuerdo con la invención son adecuados los pigmentos de oxihidróxido de hierro de goethita. La preparación de pigmentos de óxido de hierro está en el estado de la técnica; se obtienen mediante reacciones de precipitación y oxidación y de Penniman a partir de soluciones de sal de hierro (II) y el hidróxido de hierro mediante precipitación a partir de soluciones de sal de hierro (III).

El producto posee una superficie BET von 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.

Mediante la mezcla de Fe(OH)₃ con hidróxidos de hierro, se observa en la exploración por medio del microscopio electrónico de barrido la existencia de las partículas de pigmento o germen cristalino en su morfología de partícula conocida, que se mantienen unidas entre sí o están adheridas entre sí por medio del polímero Fe(OH)₃ amorfo.

Los pigmentos de oxihidróxido de hierro amarillos se sintetizan, generalmente, mediante precipitación de hidróxidos o carbonatos de hierro (II) a partir de las soluciones de sales hierro (II) correspondientes tales como, por ejemplo, FeSO₄, FeCl₂, 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 H₂O₂ 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, Na₂CO₃, K₂CO₃, CaO, Ca(OH)₂, CaCO₃, NH₃, NH₄OH, MgO y/o MgCO₃.

Mediante la elección adecuada de las condiciones de precipitación y oxidación se puede obtener una fase α 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. Para controlar los pigmentos precipitados en el sentido de una necesaria alta distribución fina, las

precipitaciones, por ejemplo de α -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 hidroxycarboxílicos, fosfatos, metafosfatos. Los productos obtenidos de este modo se describen en el documento US-A 2 558 302. Tales modificadores de gérmenes cristalinos no impiden un procesamiento posterior, un reciclaje u otro uso 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.

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 agentes de adsorción/agentes de reacción de acuerdo con la invención pueden cargarse bastante más que los del estado de la técnica 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.

Como otro procedimiento para obtener un granulado, se ha probado la eficacia de la granulación de una pasta semilíquida. A este respecto, se forma pellas o barras a partir de una pasta semisólida, por ejemplo usando una chapa perforada sencilla, una prensa de rodillos o una extrusora y éstas se secan bien de manera similar o bien se lleva este extrudado por medio de un esferonizador, adicionalmente, a una forma de bola o de gránulo. Las bolitas o los gránulos todavía húmedos pueden secarse posteriormente hasta un contenido de humedad discrecional. Con ello, los gránulos no se aglutinan, recomendándose un contenido de humedad residual $< 50\%$. Una forma de bola de este tipo puede ser ventajosa para el uso de adsorbentes de lecho sólido debido a la carga mejorada de este modo en recipientes de adsorbentes frente a los gránulos triturados o pellas en forma de barra.

Las cantidades que se usan de acuerdo con la invención de oxihidróxidos de hierro u óxidos de hierro, por una parte, e hidróxido de hierro, por otra, se determinan mediante las exigencias sobre el producto fabricado de acuerdo con la invención con respecto a su estabilidad mecánica y resistencia a la abrasión. Un contenido alto 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.

De modo particularmente preferente, los agentes de adsorción/agentes de reacción 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 agentes de adsorción/agentes de reacción 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 adsorbentes 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.

5 Debido a que los gránulos 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.

10 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.

15 La determinación de la superficie específica de los productos de acuerdo con la invención según BET se realiza mediante procedimientos de gas portador ($\text{He:N}_2=90:10$) según el procedimiento de un punto, de acuerdo con la norma DIN 66131 (1993). Para la medida, la muestra se calienta 1 hora a $140\text{ }^\circ\text{C}$ en una corriente de nitrógeno seca

20 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 NaAsO_2 o Na_2HAsO_4 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 $\text{mg}(\text{As}^{3+/5+})/\text{g}(\text{FeOOH})\cdot\text{h}$ a partir de la diferencia con los iones $\text{As}^{3+/5+}$ remanentes en disolución.

25 La medición de la adsorción de iones Sb^{3+} , Sb^{5+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Cr^{6+} , Cd^{2+} se realiza de acuerdo con la misma muestra y, concretamente, se preparan las concentraciones deseadas mediante la disolución de las cantidades correspondientes de Sb_2O_3 , $\text{KSb}(\text{OH})_6$, PbCl_2 , NaCrO_4 , CdCl_2 en H_2O y se ajusta el valor de pH a 7-9.

30 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.

35 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 $>0,1\text{ mm}$ 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 $>0,1\text{ mm}$, 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 un ejemplo. El ejemplo debe servir como ilustración del procedimiento y no representa ninguna limitación

40 Se añadieron 525 g de una suspensión de un polvo de pigmento de $\alpha\text{-FeOOH}$ en forma de agujas (50 g/l de FeOOH , Bayfer-rox®920, Bayer AG, Leverkusen, Alemania) a 800 g de una solución de FeCl_3 (100 g/l) y mediante la adición de 247 g de una solución acuosa de NaOH (24 %) se formó un hidróxido de hierro sobre el pigmento. La suspensión se filtró a través de un filtro de vacío, la torta del filtrado con una conductividad residual del filtrado de 1 mS/cm se lavó y la torta del filtrado, a continuación, se secó en una cabina de secado a $75\text{ }^\circ\text{C}$. El material muy duro se trituró, a continuación, dando un granulado con unos tamaños de grano de entre 0,2 y 2 mm. La superficie específica según BET ascendió a $64\text{ m}^2/\text{g}$. Mediante la exploración con el microscopio electrónico de barrido, por ejemplo con un aumento de 60000:1, se observó que las agujas del tipo $\alpha\text{-FeOOH}$ de capas amorfas están adheridas entre sí o aglomeradas. La velocidad de adsorción con respecto a una solución acuosa de NaAsO_2 con una concentración inicial de 2,9 mg/l (As^{3+}) ascendió a $1,8\text{ mg}(\text{As}^{3+})/\text{g}(\text{FeOOH})\cdot\text{h}$, con relación a una solución de Na_2HAsO_4 con una concentración inicial de 2,8 mg/l (As^{5+}) ascendió a $1,6\text{ mg}(\text{As}^{5+})/\text{g}(\text{FeOOH})\cdot\text{h}$.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para fabricar un agente de adsorción/agente de reacción, **caracterizado porque**
 - (a) se mezclan oxihidróxidos de hierro de la fase α -FeOOH en forma sólida, semisólida o suspendida mediante la adición de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ en suspensión o en forma de gel con contenidos de agua variables, pudiendo generarse el $\text{Fe}(\text{OH})_3$ también in situ a partir de soluciones salinas de Fe (III) y neutralización, y después
 - (b1) o bien la suspensión se seca obteniendo un estado sólido y el material sólido, a continuación, se tritura mecánicamente a la forma y/o tamaño deseados, o bien
 - (b2) la suspensión, dado el caso después de un presecado a un estado semisólido, se somete a una conformación mecánica y, a continuación, (adicionalmente) a secado, obteniendo un estado sólido,
2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** en la etapa a) como oxihidróxidos de hierro de la fase α -FeOOH se usan pigmentos amarillos de oxihidróxidos de hierro, que se sintetizan mediante precipitación de hidróxidos o carbonatos de hierro (II) a partir de las soluciones de sal de hierro (II) correspondientes en forma pura o como soluciones de decapado en un intervalo de pH ácido o básico y la posterior oxidación a oxihidróxidos de hierro (III).
3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado porque** para precipitar el $\text{Fe}(\text{OH})_3$ se usan sales de Fe^{3+} de la serie de los carbonatos, cloruros, fluoruros, nitratos, sulfatos, sulfitos.
4. Agente de adsorción en forma de trozos, fabricado según uno de los procedimientos según las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** las agujas del tipo α -FeOOH de capas amorfas están adheridas entre sí.
5. Agente de adsorción/agente de reacción en forma de trozos según la reivindicación 4, **caracterizado porque** en el caso del agente de adsorción/agente de reacción en forma de trozos se trata de un cuerpo moldeado.
6. Aparatos a través de los que pueden circular medios, **caracterizados porque** contienen el agente de adsorción/agente de reacción en forma de trozos según las reivindicaciones 4 y 5.
7. Aparatos a través de los que pueden circular medios según la reivindicación 6, **caracterizados porque** en el caso del aparato se trata de un adsorbedor de paso.
8. Instalaciones de tratamiento de aguas que comprenden aparatos según las reivindicaciones 6 ó 7.
9. Centrales de abastecimiento de aguas que comprenden instalaciones de tratamiento de aguas según la reivindicación 8.
10. Uso de los agentes de adsorción/agentes de reacción en forma de trozos según las reivindicaciones 4 y 5 y de los aparatos según las reivindicaciones 6 y 7 para purificar gases o líquidos.
11. Uso de los agentes de adsorción/agentes de reacción en forma de trozos según las reivindicaciones 4 y 5 y de los aparatos según las reivindicaciones 6 y 7 para el tratamiento de aguas.
12. Uso de los agentes de adsorción/agentes de reacción en forma de trozos según las reivindicaciones 4 y 5 y de los aparatos según las reivindicaciones 6 y 7 para eliminar metales pesados, tales como compuestos de fósforo, antimonio, berilio, selenio, telurio, cadmio, cromo así como cianocompuestos del agua.
13. Uso de los agentes de adsorción/agentes de reacción en forma de trozos según las reivindicaciones 4 y 5, de los aparatos según las reivindicaciones 6 y 7, de las instalaciones de tratamiento de aguas según la reivindicación 8, así como de las centrales de abastecimiento de agua según la reivindicación 9 para eliminar compuestos de arsénico del agua.