



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 360 785**

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: **01985694 .7**

96 Fecha de presentación : **14.09.2001**

97 Número de publicación de la solicitud: **1328478**

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**  
**26.09.2000 DE 100 47 997**  
**29.03.2001 DE 101 15 414**

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 y**  
**Kischkewitz, Jürgen**

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 360 785 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 al uso de agentes de adsorción/agentes de reacción en forma de trozos constituidos por partículas de  $\alpha$ -FeOOH que están adheridos entre sí por hidr(óxido) de aluminio, magnesio o titanio.

5 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  
10 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.

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  
15 adsorbente y una contaminación del medio que hay que tratar.

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 agua, este agente se usa en filtros o columnas adsorbentes 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  
20 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, H<sub>2</sub>S, SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>.

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  
30 contaminantes.

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.

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

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.

40 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 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.

45 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)<sub>2</sub> 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 m<sup>2</sup>/g.

50 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.

5 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.

10 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  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2$ . 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.

15 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.

20 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.

25 Básicamente, la presencia de sustancias auxiliares orgánicas 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 pueden impedir la dispersión del pigmento en el hormigón líquido.

30 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 finalmente 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.

35 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.

En el documento GB 1568349 se da a conocer un adsorbente magnético en forma de polvo para la adsorción de suspensiones densas que contienen compuestos de óxido de hierro magnéticos e (hidr)óxidos de titanio

En el documento US 4.459.370 se describen adsorbentes en forma de polvo compuestos por óxido de silicio finamente dividido que están recubiertos con  $\alpha\text{-FeOOH}$  finamente dividido.

5 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.

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 para obtener una estabilidad mecánica suficiente o instalaciones que funcionen con medios de este tipo.

Los agentes de contacto o adsorción/agentes de reacción que están constituidos por partículas de  $\alpha\text{-FeOOH}$ , que están adheridas entre sí por (hidr)óxidos de aluminio, magnesio o titanio, solucionan este complejo objetivo.

A este respecto, se trata de un agente de adsorción/agente de reacción que 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.

Debido a que este material presenta sólo un proporción baja 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, ya que la cantidad de aditivos no representa una desventaja para la coloración.

El agente de adsorción/agente de reacción 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 la matriz de hidróxido u óxido de otro tipo.

La solidificación de las partículas de  $\alpha\text{-FeOOH}$  también puede realizarse in situ: o bien se dispone una suspensión básica de  $\alpha\text{-FeOOH}$ , se añade la sal acuosa de  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$  o la mezcla de las mismas, hasta que se produce un precipitado lo suficientemente insoluble de  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{TiO}(\text{OH})_2$  o precipitan productos secuenciales de maduración o deshidratación de los mismos sobre las partículas de  $\alpha\text{-FeOOH}$ , o, por el contrario, precipitan las partículas suspendidas de  $\alpha\text{-FeOOH}$  en las soluciones de  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$  al añadir una base, tal como, por ejemplo,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$  los precipitados insolubles tales como  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{TiO}(\text{OH})_2$  o sus productos secuenciales de maduración o deshidratación. El óxido de aluminio o (oxi)hidróxido de aluminio también puede precipitar a partir de una suspensión de aluminato (por ejemplo  $\text{NaAlOO}_2$ ) sobre las partículas de  $\alpha\text{-FeOOH}$ .

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 productos 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.

El producto posee una superficie BET von 50 a 500 m<sup>2</sup>/g, preferentemente de 80 a 200 m<sup>2</sup>/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)<sub>3</sub> 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)<sub>3</sub> 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, FeSO<sub>4</sub>, FeCl<sub>2</sub>, 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 bivalente o trivalente se realiza, preferentemente, con aire; a este respecto, es una ventaja una gasificación intensiva. También la oxidación con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 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<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, CaO, Ca(OH)<sub>2</sub>, CaCO<sub>3</sub>, NH<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>OH, MgO y/o MgCO<sub>3</sub>.

Frente al estado de la técnica, en el caso del uso descrito, se trata de una mejora. Los granulados 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 adsorbente.

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 lienas 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 forman 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.

De modo particularmente preferente, los granulados 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 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 residual se enriquezca con material adsorbente expulsado, dado el caso, ya muy cargado con metales pesados.

Debido a que los gránulos 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. 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 °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  $\text{NaAsO}_2$  o  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4$  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  $\text{mg(As}^{3+/5+})/\text{g(FeOOH)·h}$  a partir de la diferencia con los iones  $\text{As}^{3+/5+}$  remanentes en disolución.

La determinación de las cantidades de Hg o Pb absorbidas se realiza de un modo análogo.

Los contenidos en As, 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 un ejemplo. El ejemplo debe servir como ilustración del procedimiento y no representa ninguna limitación

5 A un litro de suspensión de Bayferrox® 920 con un contenido sólido de 50 g/l de FeOOH se añadieron 569 ml de una solución de MgSO<sub>4</sub> (100 g/l), a continuación con agitación se añadieron 173 g de una solución de NaOH al 24 % y se agitó durante 15 min. La suspensión amarilla se lavó sobre un filtro hasta 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 °C hasta una humedad residual < 2 %. El producto se granuló a un tamaño de grano de entre 0,5 y 2 mm y el granulado se uso para la adsorción de arsénico.

10 El producto estaba constituido, según difractograma de rayos X, por  $\alpha$ -FeOOH y Mg(OH)<sub>2</sub>. Mediante la exploración con el microscopio electrónico de barrido, por ejemplo con un aumento de 60000:1, se observó que las agujas del tipo  $\alpha$ -FeOOH de capas amorfas están adheridas entre sí o aglomeradas. La superficie específica según BET dio 43 m<sup>2</sup>/g y se comparó con Bayferrox® 920 (BET de aproximadamente 15 m<sup>2</sup>/g). El valor del desgaste por abrasión después de 30 minutos ascendió a sólo el 11 %

15 La velocidad de adsorción con respecto a una solución acuosa de NaAsO<sub>2</sub> con una concentración inicial de 2,6 mg/l (As<sup>3+</sup>) 1,2 mg(As<sup>3+</sup>)/g(FeOOH)·h, con relación a una solución de Na<sub>2</sub>HAsO<sub>4</sub> con una concentración inicial de 2,7 mg/l (As<sup>5+</sup>) 1,5 mg(As<sup>5+</sup>)/g(FeOOH)·h.

**REIVINDICACIONES**

1. Uso de agentes de adsorción/agentes de reacción en forma de trozos constituidos por partículas de  $\alpha$ -FeOOH que están adheridas entre sí por (hidr)óxidos de aluminio, magnesio o titanio, para la purificación de gases o líquidos.
2. Uso según la reivindicación 1, caracterizado porque la purificación de gases o líquidos es un tratamiento de aguas.
- 5 3. Uso según la reivindicación 2, caracterizado porque el tratamiento de aguas se realiza en una central de abastecimiento de aguas
4. Uso según la reivindicación 2 ó 3, caracterizado porque el tratamiento de aguas comprende la eliminación de metales pesados, así como de compuestos de fósforo, antimonio, berilio, selenio, telurio y cianocompuestos.
- 10 5. Uso según la reivindicación 2 ó 3, caracterizado porque el tratamiento de aguas comprende la eliminación de compuestos de arsénico del agua.