

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 979 383**

51 Int. Cl.:

C01B 25/237 (2006.01)
B01D 15/00 (2006.01)
B01J 20/20 (2006.01)
B01J 20/30 (2006.01)
B01J 20/32 (2006.01)
C02F 1/72 (2013.01)
C02F 1/76 (2013.01)
B01J 20/34 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.09.2018** **PCT/EP2018/076407**
87 Fecha y número de publicación internacional: **04.04.2019** **WO19063765**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.09.2018** **E 18782921 (3)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.03.2024** **EP 3728114**

54 Título: **Procedimiento de eliminación de metales pesados de los líquidos**

30 Prioridad:

29.09.2017 LU 100464

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
25.09.2024

73 Titular/es:

**CPPE CARBON PROCESS & PLANT
ENGINEERING S.A. (100.0%)
Avenue de l'Europe
4802 Rodange, LU**

72 Inventor/es:

STRICKROTH, ALAIN

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

ES 2 979 383 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

Procedimiento de eliminación de metales pesados de los líquidos

Campo técnico

- 5 La presente invención se refiere en general a la eliminación de metales pesados de líquidos y se refiere en particular a un procedimiento para la eliminación de metales pesados de líquidos en un reactor de lecho fijo.

Técnica anterior

El carbón activado (carbón activado o carbones activados) se utiliza ampliamente para diferentes aplicaciones, incluida la eliminación de metales pesados de gases y líquidos. Sin embargo, se ha comprobado que el rendimiento del carbón activado aún puede mejorarse.

- 10 El documento US 7,722,843 desvela un procedimiento para la eliminación de mercurio de una corriente de gases de escape de combustión en un esquema de purificación de gases de escape de combustión que incluye un sistema depurador de gases de escape de combustión que utiliza un líquido acuoso para eliminar los gases ácidos de los gases de escape de combustión. El procedimiento comprende el suministro de un sorbente de mercurio en polvo, la introducción del sorbente de mercurio en polvo en el líquido acuoso del sistema depurador y, tras la introducción del sorbente de mercurio en el líquido acuoso, la separación de al menos parte del sorbente de mercurio del líquido acuoso.

- 15 El documento EP 0333489 A2, EP 1172331 A1 y N. Abdennebi et al., "Removal of aluminium and iron ions from phosphoric acid by precipitation of organo-metallic complex using organophosphorous reagent", JMES, 8(2), también desvelan diferentes procedimientos de eliminación de metales pesados de soluciones de ácido fosfórico mediante el uso de diferentes composiciones sorbentes.

Problema técnico

Es un objeto de la presente invención proporcionar una composición de carbón activado que tenga una actividad mejorada así como un procedimiento más eficiente para la eliminación de metales pesados de un líquido.

- 25 Este objeto se logra por medio de un procedimiento para la eliminación de metales pesados de un líquido que comprende metales pesados, de acuerdo con lo que se reivindica en la reivindicación 1.

Descripción general de la invención

- 30 El objeto de la invención se consigue por medio de un procedimiento para la eliminación de metales pesados de un líquido que comprende ácido fosfórico y metales pesados, en el que se añade ácido clorhídrico al líquido, en el que el líquido y el ácido clorhídrico se ponen en contacto con una mezcla que comprende entre un 30 % vol. y un 60 % vol. de un carbón activado impregnado de azufre, y entre un 5 % vol. y un 40 % vol. de un carbón activado impregnado de hierro y 60 % vol. de un carbón activado impregnado de azufre, entre 30 % vol. y 60 % vol. de un carbón activado impregnado de hierro y entre 5 % vol. y 40 % vol. de un material de relleno, siendo el total de estos tres ingredientes 100% vol., dejar el líquido en contacto con la mezcla, absorber los metales pesados en la mezcla para obtener un líquido con un nivel reducido de metales pesados, evacuar de la mezcla el líquido con un nivel reducido de metales pesados.

- 35 Sorprendentemente, se ha descubierto que el procedimiento de eliminación de metales pesados de un líquido es más eficaz si se utiliza una mezcla de un carbón activado impregnado de azufre y de un carbón activado impregnado de hierro y de un material de relleno. También se ha comprobado que la actividad se regenera más fácilmente si se utiliza entre un 5 y un 40 % vol. de un material de relleno. Como ejemplo demostrativo de ello, una unidad Kombisorbon® (que utiliza un carbón activado solo (es decir, sin material de relleno) se regenera periódicamente (2-4 veces al año) en un emplazamiento industrial. El tiempo de secado tras este periodo de regeneración se reduce en más de un 40 % (28 en lugar de 48 horas) en el caso de un lecho de reactor con una mezcla de carbón activo (80 %) / material de relleno (20 %) en comparación con el carbón activo solo.

- 40 Sorprendentemente, se ha descubierto que la eliminación de metales pesados de un líquido es aún más eficaz si se añade ácido clorhídrico al líquido antes de ponerlo en contacto con la mezcla formada por entre un 30 % vol. y un 60 % vol. de un carbón activado impregnado de azufre, entre un 30 % vol. y un 60 % vol. de un carbón activado impregnado de hierro y entre un 5 % vol. y un 40 % vol. de un material de relleno.

El ácido clorhídrico se añade preferentemente en forma de solución acuosa. La concentración de ácido clorhídrico en esta solución se sitúa preferentemente entre el 5 % y el 38 % p/p.

- 50 Preferentemente, se añaden entre 15 ml/l y 60 ml/l de líquido de solución de ácido clorhídrico.

La concentración de ácido clorhídrico en el líquido se sitúa preferentemente entre el 1 y el 10% p/p.

El líquido es preferentemente un líquido acuoso.

El líquido comprende preferentemente ácido fosfórico. La concentración de ácido fosfórico en el líquido está comprendida preferentemente entre el 10% y el 90% en peso; más preferentemente entre el 20% y el 55% en peso. La concentración de ácido clorhídrico en el líquido se sitúa preferentemente entre 1/40 y 1/20 del ácido fosfórico en el líquido.

En general, la concentración inicial habitual de la solución de ácido fosfórico está comprendida entre 10% en peso y 90% en peso; mientras que la concentración final (tras la adición de la solución de ácido clorhídrico) de la solución de ácido fosfórico está comprendida entre 9% en peso y 85% en peso en función del volumen añadido de solución de ácido clorhídrico.

Se ha descubierto que este procedimiento es particularmente adecuado para la eliminación de metales pesados del ácido fosfórico que se obtiene durante la producción de fertilizantes. De hecho, la roca fosfórica (RP) se utiliza como materia prima en la fabricación de la mayoría de los fertilizantes fosfatados comerciales del mercado. Se produce un ácido fosfórico débil (40-55%) a partir de la reacción de PR con ácido sulfúrico, por medio de un procedimiento húmedo. A continuación, el ácido fosfórico obtenido se utiliza en la producción de una serie de fertilizantes líquidos o sólidos. Durante la reacción del PR con el ácido sulfúrico, los metales pesados contenidos en el PR se disuelven y acaban en el ácido fosfórico.

También puede utilizarse para la eliminación de metales pesados de aguas residuales industriales de la industria del cemento, del refinado del petróleo, de la fabricación de productos químicos, del acabado de metales, de la fabricación de circuitos impresos, de la extracción de petróleo y gas y de residuos peligrosos.

El término metal pesado se refiere a cualquier elemento químico metálico que tiene una densidad relativamente alta y es tóxico o venenoso a bajas concentraciones. Algunos ejemplos de metales pesados son el mercurio (Hg), el cadmio (Cd), el arsénico (As), el cromo (Cr), el talio (Tl) y el plomo (Pb). Un metal pesado tóxico es cualquier metal o metaloide relativamente denso que destaca por su toxicidad potencial, especialmente en contextos medioambientales. El término se aplica especialmente al cadmio, el mercurio, el plomo y el arsénico, que figuran en la lista de la Organización Mundial de la Salud de las 10 sustancias químicas que más preocupan a la población. Otros ejemplos son el manganeso (Mn), el cobalto (Co), el níquel (Ni), el cobre (Cu), el cinc (Zn), el selenio (Se), la plata (Ag) y el antimonio (Sb).

De acuerdo con diversas realizaciones, la mezcla comprende al menos 30% vol., 31% vol., 32% vol., 33% vol., 34% vol., 35% vol., 36% vol., 37% vol., 38% vol., 39% vol., 40% vol., 41% vol., 42% vol., 43% vol., 44%vol., 45%vol., 46%vol., 47%vol., 48%vol., 49%vol., 50%vol., 51%vol., 52%vol., 53%vol., 54%vol., 55%vol., 56%vol., 57%vol., 58%vol. o 59%vol. de un carbón activado impregnado de azufre.

De acuerdo con diversas realizaciones, la mezcla comprende como máximo 60% vol., 59% vol., 58% vol., 57% vol., 56% vol., 55% vol., 54% vol., 53% vol., 52% vol., 51% vol., 50% vol., 49% vol., 48% vol., 47% vol., 46% vol., 45% vol., 44% vol., 43% vol., 42% vol., 41% vol., 40% vol., 39% vol., 38% vol., 37% vol., 36% vol., 35% vol., 34% vol., 33% vol., 32% vol., o 31% vol., de un carbón activado impregnado de azufre.

En una realización preferente, la mezcla comprende entre un 40 % vol. y un 50 % vol. de carbón activado impregnado de azufre.

Preferentemente, el carbón activado impregnado con azufre comprende entre un 5 % y un 20 % en peso de azufre.

De acuerdo con diversas realizaciones, la mezcla comprende al menos 30% vol., 31% vol., 32% vol., 33% vol., 34% vol., 35% vol., 36% vol., 37% vol., 38% vol., 39% vol., 40% vol., 41% vol., 42% vol., 43% vol., 44%vol., 45%vol., 46%vol., 47%vol., 48%vol., 49%vol., 50%vol., 51%vol., 52%vol., 53%vol., 54%vol., 55%vol., 56 %vol., 57%vol., 58%vol. o 59%vol. de un carbón activado impregnado de hierro.

De acuerdo con diversas realizaciones, la mezcla comprende como máximo 60% vol., 59% vol., 58% vol., 57% vol., 56% vol., 55% vol., 54% vol., 53% vol., 52% vol., 51% vol., 50% vol., 49% vol., 48% vol., 47% vol., 46% vol., 45% vol., 44% vol., 43% vol., 42% vol., 41% vol., 40% vol., 39% vol., 38% vol., 37% vol., 36% vol., 35% vol., 34% vol., 33% vol., 32% vol. o 31% vol. de un carbón activado impregnado de hierro.

En una realización preferente, la mezcla comprende entre un 40 % vol. y un 50 % vol. de carbón activado impregnado de hierro.

Preferentemente, el carbón activado impregnado de hierro contiene entre un 10 % y un 30 % en peso de hierro.

El carbón activado es preferentemente extruido y tiene un tamaño de grano de 0,80 - 130 mm. El carbón activado es preferentemente granulado y tiene un tamaño de grano: 0,30 a 4,75 mm. Por tanto, el carbón activado no está en forma de polvo.

En una realización, el carbón activado es preferentemente una mezcla de catalizador granulado y extruido.

El carbón puede producirse a partir de carbones pardos y bituminosos, huesos de frutas, cáscaras de coco, lignito, turba, madera, serrín / virutas de sierra, coque de petróleo, huesos y residuos de papeleras (lignina), polímeros sintéticos tales como PVC, rayón, viscosa, poliacrilonitrilo o fenoles.

El carbón puede activarse por medio de:

- 5
 - un tratamiento físico: calor, vapor, oxígeno, CO₂, aire
 - un tratamiento químico: impregnación con ácido, base fuerte o sales (por ejemplo, ácido sulfúrico, clorhídrico o fosfórico, hidróxido de potasio o de sodio, cloruro de calcio o de cinc)
 - una combinación de tratamiento físico y químico.

El carbón activado puede tener una superficie específica (BET) de 400 a 1800 m²/g y un pH ácido o alcalino.

- 10 De acuerdo con diversas realizaciones, la mezcla comprende al menos 5% vol., 6% vol., 7% vol., 8% vol., 9% vol., 10% vol., 11% vol., 12% vol., 13% vol., 14% vol., 15% vol., 16% vol., 17% vol., 18% vol., 19% vol., 20% vol., 21% vol., 22% vol., 23% vol., 24% vol., 25% vol., 26% vol., 27% vol., 28% vol., 29% vol., 30% vol., 31% vol., 32% vol., 33% vol., 34% vol., 35% vol., 36% vol., 37% vol., 38% vol. o 39% vol., de material de relleno.

- 15 De acuerdo con diversas realizaciones, la mezcla comprende como máximo 40% vol., 39% vol., 38% vol., 37% vol., 36% vol., 35% vol., 34% vol., 33% vol., 32% vol., 31% vol., 30% vol., 29% vol., 28% vol., 27% vol., 26% vol., 25% vol., 24% vol., 23% vol., 22% vol., 21% vol., 20% vol., 19% vol., 18% vol., 17% vol., 16% vol., 15% vol., 14% vol., 13% vol., 12% vol., 11% vol., 10% vol., 9% vol., 8% vol., 7% vol. o 6% vol. de material de relleno.

En una realización preferente, los materiales de relleno están presentes en una cantidad de 5 a 15 %vol.

- 20 Preferentemente, el material de relleno comprende plástico, metales, alúmina, materiales cerámicos o mezcla de los mismos.

De acuerdo con varias realizaciones, el material de relleno tiene una forma elegida entre forma de silla de montar, forma de anillo, forma de bola, forma de toro, forma de prisma o forma irregular.

En particular, pueden utilizarse materiales de relleno hechos de material cerámico, que tengan un volumen libre (es decir, el volumen que no está ocupado por el material cerámico) del 50-79%:

- 25
 - i. Novalox® Sillín : 12,7-76,2 mm
 - ii. Berl silla : 4-50 mm
 - iii. Anillo cilíndrico : 5-200 mm
 - iv. Anillo Pall® : 25-100 mm
 - v. Revestimiento de rejilla de transición
- 30
 - vi. Anillo cilíndrico con 1 barra o 1 cruz: 80-200 mm
 - vii. Bloque de rejilla: 215*145*90 mm

En particular, pueden utilizarse materiales de relleno hechos de metal, con un volumen libre del 95-98%:

- 35
 - i. Anillo cilíndrico. 15-50 mm
 - ii. Anillo Pall®: 15-90 mm
 - iii. VSP®: 25-50 mm
 - iv. Top-Pak®: 15 mm
 - v. Novalox®-M: 15-70 mm
 - vi. Twin-Pak®: 10-15 mm
 - vii. Interpak®: 10-20 mm

- 40 En particular, pueden utilizarse materiales de relleno hechos de plástico, con un volumen libre del 87-97%:

- 45
 - i. Sillín Novalox®: 12,7 - 50,8 mm
 - ii. Anillo Pall®: 15-90 mm
 - iii. VSP®: 25-90 mm
 - iv. Ige®: 40 mm
 - v. Netball®: 45-90 mm

El material de relleno se compone, pues, de partículas distintas e individuales que se añaden al carbón activado para mejorar, para potenciar algunas propiedades del material mezclado. Las partículas de material de relleno suelen tener un tamaño medio de partícula (basado en la dimensión media mayor (en número) de la partícula) superior a 4 mm. Por lo general, su tamaño medio de partícula (basado en la dimensión media mayor (en número) de la partícula) es inferior a 200 mm.

En una realización, la mezcla de carbón activado impregnado con azufre, carbón activado impregnado con hierro y un material de relleno no contiene otros ingredientes sólidos que el carbón activado y el material de relleno. El total de

estos tres ingredientes constituye así el 100% vol. de la mezcla. Huelga decir que la mezcla es una mezcla heterogénea, dado que los componentes tienen partículas de diferentes tamaños, diferentes densidades, etc. La mezcla comprende preferentemente una mezcla de partículas separadas y distintas de relleno y partículas separadas y distintas de catalizador de carbón activado. Esto facilita la separación del carbón activo del relleno cuando es necesario sustituir el carbón activo.

Preferentemente, el líquido se deja en contacto con la composición durante al menos 1h, 2h, 3h o 10h. Preferentemente, el líquido se deja en contacto con la composición durante menos de 20h, 15h, 12h o 10h.

De acuerdo con diversas realizaciones, el líquido comprende al menos 50 mg/l de metales pesados, preferentemente al menos 45 mg/l, más preferentemente al menos 40 mg/l de metales pesados.

Descripción de las realizaciones preferentes

Otros detalles y ventajas de la presente invención se desprenderán de la siguiente descripción detallada de varias realizaciones no limitativas.

La presencia de relleno permitió un lavado más eficaz del carbón activado con eliminación de sulfatos procedentes de la reacción entre SO_x y NO_x con vapores de agua de los gases de combustión de entrada.

La presencia de relleno permitió un secado más rápido tras la regeneración con flujo de agua.

Prueba 1 - Eliminación del líquido - Escala de laboratorio - una sola pasada (con relleno y con HCl)

Durante esta prueba se utilizaron 500 cm³ de una mezcla de 45 % de carbón activado impregnado de azufre, 45 % de carbón activado impregnado de hierro suministrado por Watch-Water y 10 % de un material de relleno plástico.

Antes de iniciar la prueba, se añadió una solución de ácido clorhídrico al 25% en una proporción correspondiente a una trigésima parte del volumen de la solución de ácido fosfórico con una concentración del 50%. Tras la adición, la concentración final de la solución de ácido fosfórico es del 48% en peso. El nivel de metales pesados en una solución de ácido fosfórico se redujo significativamente. 90% de eliminación de cadmio y mercurio y 75% de eliminación de arsénico. Las concentraciones iniciales eran de 39 ppm de cadmio, 0,1 ppm de mercurio y 23 ppm de arsénico.

La presencia de material de relleno permitió una menor obstrucción por sílice procedente de los medios de ácido fosfórico dentro del lecho de carbón activado.

La presencia de material de relleno permitió un lavado más eficaz del carbón activado con una eliminación más fácil de la sílice.

La presencia de ácido clorhídrico aumentó la eficacia de eliminación de los metales pesados.

Prueba 2b - Ejemplo comparativo: Eliminación de líquido - escala de laboratorio - una sola pasada (con relleno sin HCl)

Se utilizaron los mismos materiales y condiciones, salvo que no se añadió ácido clorhídrico.

Se redujo el nivel de metales pesados en una solución de ácido fosfórico: 75% de eliminación de cadmio y mercurio y 65% de eliminación de arsénico.

La adición de ácido clorhídrico al líquido que contiene metales pesados permite de este modo aumentar la eliminación de metales pesados: eliminación del 90% (en lugar del 75%) para el cadmio y el mercurio y eliminación del 75% (en lugar del 65%) para el arsénico.

Prueba 2c - Ejemplo comparativo - Eliminación de líquido - Escala de laboratorio - una sola pasada (catalizador impregnado, sin relleno y sin HCl)

Durante esta prueba se utilizaron 500 cm³ de 100 % de carbón activado impregnado de azufre suministrado por Jacobi Carbons.

El nivel de metales pesados en una solución de ácido fosfórico (As: 23 ppm, Hg: 0,1 ppm y Cd: 39 ppm) se redujo. Sólo se alcanzó una tasa de eliminación del 20% para el cadmio y el mercurio y del 35% para el arsénico.

Prueba 2d - Ejemplo comparativo - Eliminación de líquido - Escala de laboratorio - una sola pasada (catalizador impregnado, sin relleno y sin HCl)

Durante esta prueba se utilizaron 500 cm³ de 100 % de carbón activado impregnado de hierro suministrado por Watch-Water.

El nivel de metales pesados en una solución de ácido fosfórico (As: 23 ppm, Hg: 0,1 ppm y Cd: 39 ppm) se redujo. Sólo se alcanzó una tasa de eliminación del 50% para el cadmio y el mercurio y del 15% para el arsénico.

Prueba 2e - Eliminación de líquido - Escala de laboratorio - una sola pasada (sin relleno y sin HCl)

500 cm³ de una solución acuosa de ácido fosfórico con concentraciones iniciales de 39 ppm para el cadmio, 0,1 ppm para el mercurio y 23 ppm para el arsénico.: durante esta prueba se utilizó un 30 % de carbón activado impregnado con azufre suministrado por Jacobi Carbons, un 30 % de carbón activado impregnado con hierro suministrado por Watch-Water y un 40 % de un material de relleno plástico.

El nivel de metales pesados en una solución de ácido fosfórico se redujo significativamente. 20% de eliminación de cadmio y mercurio y 35% de eliminación de arsénico.

Los experimentos descritos se han realizado con una solución de ácido fosfórico al 50%.

El carbón activado utilizado en las pruebas anteriores tenía una superficie catalítica específica elevada (BET al menos 700 m²/g) con impregnación (tal como Br, Cu, Fe, S, OH ...).

El carbón activado se mezcló con varios tipos de materiales de relleno de diferentes formas (cilindro, bolas, "Sattelkörper", ...) y diferentes materiales (plástico, alúmina, cerámica, ..) en varias proporciones (1/5; 1/3; 1/10; ...). Se probaron diferentes proveedores de carbón activado de empresas como Jacobi, Cabot Carbon, Chemviron, Desotec, Carbotech y ATEC.

Se descubrió que la eliminación de metales pesados de una solución acuosa aumentaba significativamente cuando el carbón activado se mezclaba con material de relleno como se ha descrito anteriormente.

Se descubrió además que la eliminación de metales pesados de una solución acuosa aumentaba aún más cuando el carbón activado se mezclaba con material de relleno y cuando se añadía ácido clorhídrico al líquido antes de ponerlo en contacto con la mezcla de y los materiales de relleno como se ha descrito anteriormente.

Cabe señalar que el carbón activo no contiene:

- a. Cualquier yodo, bromo o un compuesto de ellos,
- b. cualquier repelente al agua,
- c. Cualquier metal catalíticamente activo, tal como el platino, el paladio, el rodio, etc. o,
- d. Cualquier complejo metálico orgánico/ catalíticamente activo basado en metales tales como el platino, el paladio, el rodio, etc.

El carbono activo no se hidrofobiza por medio de compuestos poliméricos hidrófobos tales como politetrafluoroetileno, poliisobutileno, polietileno, polipropileno o politrifluoroetileno.

REIVINDICACIONES

1. El procedimiento para la eliminación de metales pesados de un líquido que contiene ácido fosfórico y metales pesados, en el que se añade ácido clorhídrico al líquido, en el que el líquido y el ácido clorhídrico se ponen en contacto en un adsorbedor de lecho fijo con una mezcla que contiene entre un 30 % vol. y un 60 % vol. de carbón activado impregnado de azufre, entre un 30 % vol. y un 60 % vol. de carbón activado impregnado de hierro y entre un 5 % vol. y un 40 % vol. de material de relleno, de carbón activo impregnado de hierro y entre 5 % vol. y 40 % vol. de un material de relleno, dejando el líquido en contacto con la mezcla, absorbiendo los metales pesados en la mezcla para obtener un líquido con un nivel reducido de metales pesados y evacuando de la mezcla el líquido con un nivel reducido de metales pesados.
2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el ácido clorhídrico se añade en forma de solución.
3. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, en el que la concentración de ácido clorhídrico en la solución está comprendida entre el 5 % y el 38 % en peso.
4. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, en el que la concentración de ácido clorhídrico en el líquido está comprendida entre 1 y 10% p/p.
5. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la concentración de ácido fosfórico en el líquido está comprendida entre el 20% y el 55% p/p.
6. El procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 4 o 5, en el que la concentración de ácido clorhídrico en el líquido está comprendida entre 1/40 y 1/20 del ácido fosfórico en el líquido.
7. El procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que el líquido contiene al menos 40 mg/l de metales pesados.
8. El procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que la mezcla comprende entre un 40 % vol. y un 50 % vol. de carbón activado impregnado de azufre.
9. El procedimiento descrito en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el carbón activado impregnado de azufre contiene entre un 5 % y un 20 % en peso de azufre.
10. El procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que la mezcla comprende entre un 40 % vol. y un 50 % vol. de carbón activado impregnado de hierro.
11. El procedimiento descrito en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el carbón activado impregnado de hierro contiene entre un 10 % y un 30 % en peso de hierro.
12. El procedimiento descrito en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el material de relleno comprende plástico, alúmina o materiales cerámicos o mezclas de los mismos.
13. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el material de relleno comprende un volumen libre de 50% vol y 97 % vol.
14. El procedimiento descrito en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que los materiales de relleno están presentes en una cantidad del 5 al 15 % vol y en el que el material de relleno tiene una forma elegida entre forma de silla de montar, forma de anillo, forma de bola, forma de toroide, forma de prisma o forma irregular.