

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 691 308**

51 Int. Cl.:

C25B 11/03 (2006.01)

C02F 1/461 (2006.01)

C02F 1/463 (2006.01)

C25B 11/04 (2006.01)

C25B 11/12 (2006.01)

C25B 1/04 (2006.01)

C02F 1/66 (2006.01)

C02F 101/10 (2006.01)

C02F 101/14 (2006.01)

C02F 101/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.05.2014 PCT/EP2014/059548**

87 Fecha y número de publicación internacional: **20.11.2014 WO14184106**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.05.2014 E 14722239 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.07.2018 EP 2997179**

54 Título: **Celda electroquímica y su uso**

30 Prioridad:

13.05.2013 EP 13167470

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

26.11.2018

73 Titular/es:

**HÖGANÄS AB (PUBL) (100.0%)
Bruksgatan 35
26383 Höganäs, SE**

72 Inventor/es:

**TANDUKAR, MADAN;
UNGER, KYLE y
ENDLER, PAUL**

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 691 308 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

Celda electroquímica y su uso

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a una celda electroquímica que contiene un ánodo de sacrificio adecuado para la electrocoagulación así como a un procedimiento de electrocoagulación para retirar diversos contaminantes del agua o aguas residuales mediante el uso de la celda electroquímica.

10 Pueden acoplarse varias celdas electroquímicas según la invención a un conjunto de celda electroquímica.

Sumario

15 Una realización de la presente invención proporciona una celda electroquímica que contiene un ánodo de sacrificio y en una realización adicional de la presente invención se proporciona un método para la retirada de contaminantes en el agua a través de electrocoagulación utilizando la celda electroquímica que contiene el ánodo de sacrificio.

20 Determinados aspectos y realizaciones de la invención son especialmente adecuados para la reducción de fluoruro o fluoruro en combinación con metales pesados tales como arsénico o cromo hexavalente.

Antecedentes

25 La electrocoagulación es un método sencillo y eficaz para generar coagulantes de hidróxido de metal en el interior del agua o de aguas residuales mediante la electrooxidación de metales, tales como hierro y aluminio. En la figura 1 se presenta el concepto esquemático y básico de la electrocoagulación. Cuando se hace pasar corriente a través del sistema, se liberan iones de metal del ánodo de sacrificio, mientras que se producen iones hidróxido y gas de hidrógeno en el cátodo. Los iones de metal y los iones hidróxido se combinan fácilmente para formar hidróxidos de metal poliméricos, que son excelentes coagulantes.

30 A continuación se muestran las reacciones que se producen en el ánodo, el cátodo y el líquido a granel con hierro y/o aluminio como material del ánodo;

En el ánodo;

35 Oxidación del metal;
 $\text{Fe(s)} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$
 $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$

40 Oxidación del agua;
 $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{e}^- + 4\text{H}^+$

En el cátodo;

45 Producción de gas de hidrógeno e iones hidróxido;
 $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$
 $4\text{e}^- + 4\text{H}^+ \rightarrow 2\text{H}_2$

En líquido a granel; formación de hidróxidos de metal:

50 $\text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Fe(OH)}_2$
 $\text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{Fe(OH)}_3$

En el caso de un ánodo de aluminio, la oxidación correspondiente del metal será;

55 $\text{Al(s)} \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{e}^-$

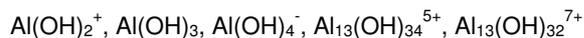
y en líquido a granel, la formación de hidróxido de metal será;

60 $\text{Al}^{3+} + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{Al(OH)}_3$

Dependiendo del pH del líquido a granel, pueden formarse mono y polihidróxidos de los metales de la siguiente manera;

65 Fe(OH)_2^+ , Fe(OH)_2^{2+} , Fe(OH)_2 , Fe(OH)_3 , Fe(OH)_6^{3-} , Fe(OH)_4^- ,

y en el caso de aluminio usado como material del ánodo, son ejemplos de los hidróxidos formados;



5 Los hidróxidos de metal forman floculantes y retiran los contaminantes mediante intercambio iónico, adsorción, neutralización y floculación de barrido. Los cationes de metal neutralizan las cargas de superficie negativas de las partículas coloidales y de los contaminantes. Entonces, las partículas se acercan y se aglomeran bajo la influencia de las fuerzas de van der Waals. Además de diversos tipos de iones, pueden retirarse sustancias orgánicas de forma eficaz en forma de floculos de sedimentos mediante electrocoagulación. Algunos factores tales como la densidad de corriente, el pH, el tipo de electrodo, el tiempo de reacción, etc., desempeñan papeles importantes en la formación de hidróxidos de metal. Generalmente, una mayor densidad de corriente produce más iones de metal en la disolución. Asimismo, la solubilidad de los hidróxidos de metal depende en gran medida del pH de la disolución. El intervalo de pH óptimo para la formación de los floculantes de hidróxido de aluminio y de hierro está entre 5 y 8. Sin embargo, los floculos se solubilizan a valores de pH inferiores o superiores. El pH es igualmente importante para la interacción de floculantes de metal con contaminantes. Por ejemplo, se considera que la retirada de fluoruro por hidróxido de aluminio es un procedimiento de intercambio iónico. El ion fluoruro sustituye un ion hidróxido del hidróxido de aluminio y produce un complejo según la siguiente reacción;



20 En la bibliografía de patentes se dan a conocer varios procedimientos y materiales relacionados con la electrocoagulación para la remediación de agua o aguas residuales.

25 El documento US2012/0055871 se refiere a un método de electrólisis que usa partículas de hierro y una disolución acuosa que contiene hipoclorito de sodio. El método caracterizado porque dicho método utiliza corriente continua, las partículas de hierro del ánodo y la concentración de hipoclorito de sodio de la disolución acuosa es de al menos 1 g/l. El documento se refiere además a un método y a una planta para el pretratamiento de agua en bruto para producir agua que puede tratarse fácilmente para producir agua potable o la denominada agua técnica.

30 El documento US2005/0167285 proporciona un método electroquímico para la retirada de arseniato de agua potable, en el que el arseniato se retira por adsorción a hidróxido de metal, formado mediante oxidación anódica "in situ". La solicitud describe una celda electroquímica dotada de un ánodo de acero suave o placa de aluminio y un cátodo de acero inoxidable con una distancia entre electrodos de 0,5 a 1,5 cm.

35 El documento EP 0595178A1 describe un dispositivo y un procedimiento para el tratamiento electrolítico de aguas residuales. El agua que va a purificarse y tratarse en primer lugar fluye a través de al menos una cámara de ánodo que contiene un ánodo insoluble y luego a través de otra cámara de ánodo que contiene un ánodo permeable soluble. Se añaden partículas de coque antes de que el agua entre en la cámara del ánodo soluble para iniciar un procedimiento de coagulación galvánica. El ánodo de sacrificio poroso puede estar compuesto por limaduras de hierro.

40 El documento US 4014766 da a conocer un procedimiento en el que se someten aguas residuales a electrólisis en una celda electrolítica que tiene un ánodo que comprende un electrodo central insoluble y un cuerpo de trozos de hierro en partículas dispuestos alrededor y en contacto eléctrico con el mismo, mediante lo cual las impurezas en las aguas residuales quedan ocultas dentro de los floculantes de hidróxido de hierro formados mediante disolución electrolítica de los trozos de hierro, y los floculantes que contienen las impurezas se someten al procedimiento de oxidación y después de eso se separan. Puede aplicarse un campo magnético a las aguas residuales así tratadas para fomentar de ese modo la sedimentación de los floculantes. La reducción de iones de cromo hexavalente a iones de cromo trivalente puede llevarse a cabo de manera eficaz en condiciones neutras o alcalinas sin usar condiciones ácidas, que fue el caso cuando se usaron placas de hierro.

50 El documento US2006/0000784 describe un método de tratamiento de agua o aguas residuales para la retirada de contaminantes en un procedimiento en al menos dos etapas que comprende (a) tratar agua, lo que produce un efluente intermedio al menos parcialmente tratado, (b) tratar el efluente intermedio con un metal de sacrificio y que produce iones de dicho metal de sacrificio, y que proporciona efluente tratado de manera muy meticulosa, (c) recuperar los iones de metal de sacrificio generados en la etapa (b) y recircular los iones recuperados en la etapa (a), los iones recuperados y recirculados de la etapa (c) mejoran la eficiencia del tratamiento de la etapa (a) retirando adicionalmente contaminantes del efluente intermedio usando los iones recuperados, lo que da como resultado un efluente intermedio más limpio y, por tanto, se reduce la carga de contaminantes en la etapa (b), el efluente intermedio se trata adicionalmente de manera más meticulosa, y se reduce la demanda de metal de sacrificio en la etapa (b). La etapa (a) puede ser preferiblemente biológica, biológica-abiótica, fisicoquímica o combinaciones de estas etapas. Se supone que se retira una variedad de contaminantes tales como, metales pesados, compuestos orgánicos, sustancias disueltas, sólidos en suspensión, partículas sólidas, nutrientes, amoníaco, nitratos, nitritos, fosfatos, microorganismos, etc.

65 El documento WO 2013/059964 A1 describe un electrodo de gran área de superficie de autoensamblaje que incluye un sustrato de electrodo, partículas magnéticas de electrodo y una fuente de campo magnético. Bajo la influencia de

la fuente de campo magnético, las partículas magnéticas se ensamblan en la superficie del sustrato de electrodo. El electrodo puede usarse como ánodo y/o cátodo en un sistema de electrocoagulación para tratar agua de alimentación contaminada. El documento menciona además que un material adecuado para las partículas magnéticas de electrodo son partículas de hierro.

5 El documento EP0015057A2 describe una invención que proporciona electrodos para electrolizadores de agua que son más baratos que los electrodos que se componen totalmente de partículas sinterizadas y proporciona sobrepotenciales tan buenos o inferiores en la liberación de gases como los electrodos que se componen totalmente de materiales sinterizados. Los electrodos según este documento tienen un sustrato impermeable y eléctricamente
10 conductor, y unida al sustrato, una capa porosa unida de manera metalúrgica de 25-275 μm de grosor compuesta por partículas de níquel, aleación de níquel-hierro, hierro o aleación de hierro-carbono que tienen un diámetro de 2 a 30 μm que se sinterizan a una densidad teórica de desde el 45 hasta el 65%.

15 La electrocoagulación se ha usado durante varios años y ha demostrado ser un método eficiente para la retirada de diversos contaminantes del agua y de aguas residuales. Sin embargo, todavía existe la necesidad de mejorar el procedimiento, especialmente en lo relacionado con la retirada simultánea de múltiples contaminantes incluyendo iones fluoruro y de obtener un procedimiento que tenga una mayor eficiencia energética.

20 **Descripciones de los dibujos**

La figura 1 muestra un dibujo principal de una realización del procedimiento de electrocoagulación según la presente invención.

25 El ánodo se conecta al polo positivo de la fuente de corriente; se liberan cationes desde el ánodo a la disolución y se transportan hasta el cátodo negativo en el que tiene lugar hidrólisis que produce iones hidróxido y gas de hidrógeno, los electrodos se desplazan desde el ánodo a través del circuito exterior hasta el cátodo produciendo la electrólisis de agua y la reducción de cationes. Un ejemplo de reducción de contaminantes de iones de metal es la reducción de iones Cr^{6+} a iones Cr^{3+} , que compete con la hidrólisis.

30 La figura 2a es una vista desde arriba, la figura 2b una vista frontal y la figura 2c una vista lateral de una celda electrolítica que comprende un ánodo y un cátodo en los que las partes de sacrificio de los electrodos consisten en polvo y las partes eléctricamente conductoras que no son de sacrificio son cestas de grafito poroso, que contienen el polvo.

35 (a) es el nivel de agua,

(b) son cestas de grafito poroso,

40 (c) son materiales de varillas de soporte compuestos por PVC u otros materiales adecuados,

(d) son electrodos compuestos por polvo de hierro o polvo de hierro mezclado con polvo de aluminio,

(e) son tiras de cobre conductoras.

45 La figura 3a es una vista desde arriba, la figura 3b una vista frontal y la figura 3c una vista lateral de otra realización de una celda electrolítica de la presente invención en la que las partes de sacrificio del ánodo se componen de varios cuerpos de forma toroidal de polvo de hierro compactado o una mezcla compactada de polvo de hierro y polvo de aluminio. La parte eléctricamente conductora que no es de sacrificio del ánodo es una varilla de grafito en contacto próximo y eléctrico con las superficies interiores de los toroides. El cátodo está construido y consiste en el
50 mismo material que el ánodo.

La celda electrolítica

55 (a) es el nivel de agua,

(b) son varillas de grafito,

(c) son abrazaderas de estabilización compuestas por cobre u otros materiales conductores

60 (d) son varillas de soporte compuestas por PVC u otros materiales adecuados,

(e) son electrodos compuestos por polvo de hierro compactado o mezclas compactadas de polvo de hierro y polvo de aluminio,

65 (f) son tiras de cobre conductoras.

Las figuras 4a-c son dibujos principales de la parte de sacrificio compactada desde diferentes ángulos del ánodo de sacrificio según la invención.

5 La figura 5 es un diagrama que muestra la velocidad de sedimentación y la capacidad de retirada de fluoruro tal como se describe en el ejemplo 4.

La figura 6 muestra la tasa de formación de coagulante y la resistencia en verde en función de la porosidad tal como se describe en el ejemplo 5.

10 La figura 7 muestra el diagrama de flujo de principio del procedimiento de electrocoagulación según el ejemplo 6.

La figura 8 muestra una realización de la presente invención en la que la parte del ánodo que no es de sacrificio está compuesta por plástico tal como polipropileno o PVC, teniendo forma de varilla con una ranura para albergar una barra o varilla eléctricamente conductora que distribuye corriente eléctrica a la(s) parte(s) de sacrificio.

15 La figura 9 muestra una realización de la presente invención en la que la parte del ánodo que no es de sacrificio está compuesta por plástico tal como polipropileno o PVC, teniendo forma de varilla rodeada por un manguito eléctricamente conductor.

20 La figura 10 muestra una realización de la presente invención en la que la parte de sacrificio contiene o consiste en placas de polvo de hierro compactado o una mezcla compactada de polvo de hierro y polvo de aluminio. El tamaño de las placas puede ser de 20-100 cm x 20-100 cm x 0,5-2 cm. La parte del ánodo que no es de sacrificio constituye un colgador conductor.

25 Descripción detallada

La presente invención describe una celda electroquímica, y un conjunto de celda electroquímica, que contiene un ánodo de sacrificio y un cátodo que va a usarse en un procedimiento de electrocoagulación así como un método para reducir la cantidad de contaminantes en agua o aguas residuales mediante el uso de la celda electroquímica en un procedimiento de electrocoagulación.

30 Determinados aspectos y realizaciones de la invención son especialmente adecuados para la reducción de fluoruro o fluoruro en combinación con metales pesados tales como arsénico o cromo hexavalente.

35 Las siguientes ecuaciones proporcionan relaciones teóricas entre características fundamentales del procedimiento de electrocoagulación aplicables al procedimiento de la invención y al dispositivo de la invención.

Consumo de material del ánodo

40 En el procedimiento de electrocoagulación, el ánodo es de sacrificio y pierde masa a lo largo del tiempo. La pérdida de masa del ánodo es una función de carga de carga (corriente eléctrica) y el tipo de electrodo. Puede calcularse la pérdida de masa teórica usando la siguiente ecuación;

$$Mm = IMw*60/zF$$

45 donde, Mm es la pérdida de masa del ánodo por minuto ($g*min^{-1}$), I es la corriente (A), Mw es el peso molecular del metal ($g*mol^{-1}$), z es el número de electrones liberados durante la oxidación del metal (2 ó 3 para Fe y 3 para Al) y F es la constante de Faraday ($96.486 C*mol^{-1}$). Basándose en la ecuación anterior, siempre que se hace pasar un faradio de carga a través del circuito, se disuelven 8,99 g de aluminio y 18,6 g de hierro en la disolución desde el ánodo. La pérdida de masa del ánodo afecta directamente a la retirada de contaminantes.

Consumo de energía, conductividad y rendimiento farádico

55 El consumo de energía depende de la diferencia de tensión aplicada a través de los electrodos, la corriente y el tiempo de reacción. Por otro lado, el tiempo de reacción depende de la concentración de contaminantes. Puede calcularse el consumo de energía por masa de retirada de contaminantes usando la siguiente ecuación;

$$EC = Vltr/Cr$$

60 donde Ec es el consumo de energía total por masa de contaminante retirada ($kWh*g^{-1}$), V es el potencial de celda (V), I es la corriente (A), tr es el tiempo de reacción, y Cr es la masa de contaminante retirada en el tiempo tr. A un potencial de celda aplicado constante, la corriente a través del circuito depende de la conductividad del agua. La mayor parte de las aguas subterráneas y las aguas residuales tienen una alta conductividad suficiente como para garantizar un flujo de corriente suficiente para la reacción. Sin embargo, en algunos casos, la adición de electrolitos secundarios podría ser útil para elevar la conductividad del agua y, así, el flujo de corriente. Los electrolitos secundarios que proporcionan iones cloruro son especialmente útiles ya que los iones cloruro ayudan a retirar

algunos agentes de enmascaramiento que recubren la superficie del ánodo a lo largo del tiempo. Este fenómeno de enmascaramiento puede reducir en gran medida la eficiencia del sistema. Ejemplos de electrolitos secundarios también usados como agentes antienmascaramiento son cloruro de potasio o cloruro de sodio. Puede evaluarse la eficiencia del sistema calculando el rendimiento farádico o el rendimiento de corriente (CE, *current efficiency*), que se define como la razón de consumo de ánodo real (Ma) con respecto al valor teórico (Mt), que puede calcularse según;

$$CE(\%) = Ma \cdot 100 / Mt$$

Puede cuantificarse la pérdida de ánodo real mediante análisis gravimétrico del ánodo seco antes y después de la reacción. En realidad, el rendimiento farádico podría ser mayor del 100% debido a la oxidación espontánea de metal en agua.

Producción de lodos de electrocoagulación

El procedimiento de electrocoagulación produce flóculos que eventualmente se aglomeran y sedimentan en el fondo de la cámara de reacción como lodos. Un hidróxido de metal como $Al(OH)_3$ tiene alta afinidad química y física hacia el agua. Como resultado, los lodos de electrocoagulación tienen un alto contenido de agua aunque tienen buena capacidad de sedimentación. Puede calcularse la masa de lodos producida por minuto ($g \cdot min^{-1}$) considerando la siguiente ecuación;

$$Sm = (60 \cdot I \cdot (Mw/z + 17)) / F$$

También puede cuantificarse la cantidad de lodos producida durante el procedimiento mediante el método gravimétrico al final del procedimiento.

Producción de gas de hidrógeno

La electrólisis de agua en el cátodo produce gas de hidrógeno. El volumen de gas de hidrógeno producido depende del número de electrones suministrados por el cátodo. Según la estequiometría de la reacción, se consumen dos moles de electrones para la producción de un mol de gas de hidrógeno. Puede calcularse el número de moles de electrones (Me^-) liberados por el cátodo durante el tiempo de reacción de tr (s) usando la siguiente ecuación;

$$Me^- = I \cdot tr / F$$

Basándose en lo anterior, puede calcularse el volumen de gas de hidrógeno (V_{H_2}) en ml, producido durante el tiempo de reacción de tr (s) a la temperatura T (K) y la presión P (atm) usando la siguiente ecuación;

$$V_{H_2} = (11.207 \cdot I \cdot tr / 273,15) / (F \cdot P)$$

Esta ecuación calcula el volumen de gas de hidrógeno producido a partir del procedimiento cuando no hay un ion que compita por los electrones en el cátodo. Si están presentes iones que compiten tales como, iones de cromo hexavalente, la producción de gas de hidrógeno será menor que el valor teórico. El gas de hidrógeno es un subproducto útil del procedimiento de electrocoagulación.

La celda electroquímica de la invención contiene un ánodo de sacrificio, en la que el ánodo comprende una parte de sacrificio y una parte eléctricamente conductora que no es de sacrificio, caracterizada porque la parte de sacrificio es polvo de hierro compactado que presenta una porosidad de entre el 20-60% en volumen y preferiblemente de entre el 30-50% en volumen.

Otros intervalos de interés pueden ser del 20-55% en volumen, preferiblemente del 25-55% en volumen y lo más preferiblemente del 30-55% en volumen.

La parte de sacrificio del ánodo de sacrificio contiene polvo de hierro o una mezcla de polvo de hierro y polvo de aluminio y una parte eléctricamente conductora que no es de sacrificio.

El cátodo puede estar compuesto por grafito, metal conductor tal como acero inoxidable o titanio, u otros materiales conductores siempre que el material no libere sustancias perjudiciales en el agua.

En una realización, la parte de sacrificio del electrodo de sacrificio tiene una porosidad del 30-60% en volumen, preferiblemente del 30-40% en volumen y contiene el 10-30% en peso de polvo de aluminio y el 70-90% en peso de polvo de hierro, preferiblemente el 15-25% en peso de polvo de aluminio y el 75-85% en peso de polvo de hierro.

En una realización, los ánodos y cátodos tienen una composición y estructura física sustancialmente idénticas.

La parte que no es de sacrificio puede estar compuesta por cualquier material eléctricamente conductor adecuado preferiblemente en forma de una varilla o barra.

- 5 En una realización de la presente invención, la parte del ánodo que no es de sacrificio está compuesta por plástico tal como polipropileno o PVC, que tiene forma de varilla, con una ranura para albergar una barra o varilla eléctricamente conductora que distribuye corriente eléctrica a la(s) parte(s) de sacrificio. Esta realización puede ser atractiva desde un punto de vista del coste ya que se usa menos material del costoso material eléctricamente conductor.
- 10 En una realización de la presente invención, la parte del ánodo que no es de sacrificio está compuesta por plástico tal como polipropileno o PVC, que tiene forma de varilla rodeada por un manguito eléctricamente conductor. Se distribuye electricidad a la(s) parte(s) de sacrificio a través del manguito conductor que puede estar compuesto por un metal, tal como acero inoxidable. En un aspecto, el manguito sólo está en contacto con la(s) parte(s) de sacrificio por encima del nivel del agua. Este aspecto tiene la ventaja de que la parte conductora no se ve afectada por el agua, impidiendo su corrosión o degradación.
- 15 En una realización, la parte eléctricamente conductora que no es de sacrificio del ánodo está compuesta por grafito.
- En una realización, la parte eléctricamente conductora que no es de sacrificio consiste en una barra o varilla maciza de grafito.
- 20 En una realización, la parte eléctricamente conductora que no es de sacrificio está compuesta por acero inoxidable.
- En una realización, la parte del ánodo que no es de sacrificio está constituida por un elemento de fijación conductor para la parte de sacrificio, tal como un colgador conductor.
- 25 En una realización, el polvo o polvos están contenidos en un recipiente o una cesta porosa, preferiblemente compuesta por grafito o acero inoxidable, que proporciona corriente eléctrica al electrodo de metal en polvo, la cesta de grafito poroso o la cesta de acero inoxidable constituyen por tanto la parte eléctricamente conductora que no es de sacrificio. La cesta de grafito poroso debe tener preferiblemente una porosidad del 30-50% en volumen.
- 30 En una realización, la parte que no es de sacrificio puede contener polímero recubierto con grafito.
- En una realización, la parte de sacrificio del ánodo se compacta para dar una forma toroidal.
- En una realización, la parte de sacrificio del ánodo se compacta para dar una forma de placa.
- 35 En una realización, el toroide se compacta a una presión de compactación de al menos 70 MPa para obtener suficiente resistencia y una porosidad del 20-60% en volumen, preferiblemente del 30-50% en volumen.
- 40 En otra realización de la presente invención, el electrodo de sacrificio contiene o consiste en cuerpos del polvo o polvos compactados que rodean y están en contacto próximo y eléctrico con una barra o varilla de grafito que no es de sacrificio o una barra o varilla de acero inoxidable, preferiblemente una barra o varilla de grafito, que proporciona la corriente eléctrica al electrodo de polvo compactado.
- 45 En una realización preferida, los cuerpos compactados tienen forma de toroide.
- En otra realización preferida de la presente invención, la parte de sacrificio contiene o consiste en placas de polvo de hierro compactado o una mezcla compactada de polvo de hierro y polvo de aluminio.
- 50 En otra realización preferida de la presente invención, la parte de sacrificio contiene o consiste en placas de polvo de hierro compactado o una mezcla compactada de polvo de hierro y polvo de aluminio. El tamaño de las placas puede ser de 20-100 cm x 20-100 cm x 0,5-2 cm. La porosidad de las placas puede ser de hasta el 60% en volumen, preferiblemente de entre el 10-60% en volumen o del 20-50% en volumen y lo más preferiblemente del 30-40% en volumen.
- 55 En principio, no existen limitaciones de peso y tamaño de los cuerpos compactados siempre que sean compatibles con procedimientos de compactación convencionales y puedan manejarse sin disgregarse. Sin embargo, un tamaño preferido de un toroide tiene un diámetro externo de 1-6 cm, un diámetro interno de 0,25-4 cm, una altura de 1-6 cm, un peso de entre 30 y 150 gramos.
- 60 En realizaciones en las que el ánodo de sacrificio está constituido por polvo contenido en una cesta de grafito poroso, las dimensiones preferidas de la cesta son de 20-50 cm de longitud, un diámetro interno de 2-5 cm y un diámetro externo de 3-6 cm, pudiendo contener de 70 a 1.000 g de polvo de hierro o una mezcla de polvo de hierro y polvo de aluminio.
- 65 En una realización, el cátodo está compuesto en principio por el mismo material y se construye en principio de la misma manera que el ánodo de sacrificio, teniendo el ánodo y el cátodo una estructura sustancialmente idéntica. En

este caso, puede invertirse la corriente cuando se consume el ánodo de sacrificio, o se consume en un determinado grado, por tanto el anteriormente cátodo se convierte en un ánodo de sacrificio y la parte eléctricamente conductora que no es de sacrificio restante del anteriormente ánodo se convierte en el cátodo. En estos casos, sólo quedará de los electrodos las varillas de grafito o las cestas de grafito.

- 5 Esta realización tiene las siguientes ventajas:
- Bajo coste y tiempo operativos.
 - 10 – Bajo mantenimiento del sistema.
 - Elimina cualquier incrustación de electrodo durante el funcionamiento. La incrustación de electrodo es un fenómeno de inactivación de electrodo (especialmente, del ánodo) mediante la formación de diversos recubrimientos iónicos sobre la superficie del electrodo. Invertiendo la corriente, (el ánodo pasa a ser el
 - 15 cátodo), puede retirarse el recubrimiento iónico del electrodo.

Procedimiento de electrocoagulación

20 El procedimiento de electrocoagulación según la invención utiliza la celda electrolítica o el conjunto de celda electrolítica descritos. El agua que va a purificarse se pone en contacto con la celda electroquímica o el conjunto de celda electroquímica. El procedimiento podría ser un procedimiento discontinuo o un procedimiento continuo. La diferencia de potencial entre el ánodo y el cátodo será suficiente normalmente para producir una densidad de corriente de entre 15 y 300 A/m². Por debajo de 15 A/m², la reacción puede ser demasiado lenta y por encima de 300 A/m², la formación de lodos y el consumo de energía pueden ser excesivos. Sin embargo, en determinadas

25 aplicaciones pueden preferirse densidades de corriente fuera del intervalo de 15-300 Amp/m². Normalmente, se aplica CC, sin embargo puede usarse CA especialmente cuando el ánodo y el cátodo tienen una estructura sustancialmente idéntica. El uso de CA puede mitigar problemas de incrustación y simplificar los equipos eléctricos.

30 Para impedir la disolución de los flóculos de hidróxido formados, se regula el pH del agua que va a purificarse antes de iniciarse el procedimiento y/o durante el procedimiento, preferiblemente a un valor de entre 5 y 8.

Antes y/o durante el procedimiento, puede añadirse un electrolito para aumentar la conductividad del agua que va a tratarse.

35 En una realización, se trata agua que contiene metales pesados tales como arsénico o cromo hexavalente. En una realización, se trata agua que contiene fluoruro o fluoruro en combinación con metales pesados tales como arsénico o cromo hexavalente. En una realización, se detiene el procedimiento cuando la parte de sacrificio del ánodo de sacrificio se consume al menos parcialmente y se continúa opcionalmente después de la sustitución de la parte de sacrificio del ánodo de sacrificio.

Polvo de hierro

40 Los polvos de hierro adecuados que van a usarse en el ánodo de sacrificio pueden ser polvos de hierro puro atomizados, tales como polvos de hierro atomizados con agua, polvos de hierro reducidos químicamente tales como reducido con CO o reducidos con H₂.

El contenido de Fe del polvo de hierro es de al menos el 90% en peso.

50 Puede elegirse preferiblemente el tamaño de partícula del polvo de hierro de modo que se obtenga una estructura porosa del ánodo de sacrificio cuando está presente el polvo como un polvo suelto contenido en una cesta de grafito poroso o está presente en un cuerpo compactado. Los polvos que tienen un tamaño de partícula demasiado fino son menos adecuados ya que tales polvos tienden a ser menos permeables para los líquidos, por otro lado, las partículas demasiado gruesas tienen menor razón de superficie con respecto a volumen, lo que obstaculiza la liberación de iones positivos al agua que va a tratarse.

55 También puede ser difícil de compactar un polvo de hierro más grueso, para dar cuerpos que tengan suficiente resistencia y porosidad. Un polvo adecuado puede tener una distribución de tamaño de partícula de entre 10 µm y 1 mm y una densidad aparente tal como se mide según la norma ISO 3923-1:2008 de entre 0,8-3,0 g/cm³. El área de superficie específica puede ser de entre 0,1 y 0,5 m²/g tal como se mide según BET.

60 Un polvo de hierro que va a usarse tiene un contenido de Fe de al menos el 90% en peso, preferiblemente al menos el 95% en peso, lo más preferiblemente al menos el 97% en peso. Los elementos restantes en el polvo de hierro son oxígeno a un contenido de hasta el 2,5% en peso y otras impurezas inevitables.

65 La cantidad de oxígeno y otras impurezas inevitables depende de la materia prima usada para la producción del polvo de hierro y del método de producción. Ejemplos de impurezas inevitables son C, S, P, Si, Mn, Cr, Cu, Mo, Ni,

ES 2 691 308 T3

Al a un contenido total inferior al 2% en peso, preferiblemente inferior al 1% en peso y lo más preferiblemente inferior al 0,5% en peso.

5 En una realización preferida la cantidad de partículas inferiores a 45 μm es como máximo del 20% en peso, preferiblemente como máximo del 12% en peso. La cantidad de partículas entre 45 y 150 μm es del 5-50% en peso, preferiblemente del 11-30% en peso. La cantidad de partículas entre 150 y 250 μm es del 5-50% en peso, preferiblemente del 10-35% en peso. La cantidad de partículas entre 250 y 850 μm es del 20-80% en peso, preferiblemente del 30-70% en peso. La cantidad de partículas entre 850 y 1000 μm es del 0-2% en peso.

10 La densidad aparente puede ser de entre 0,8-3,0 g/cm^3 , preferiblemente de entre 0,8 y 2,5 g/cm^3 , lo más preferiblemente de entre 1,2-1,8 g/cm^3 . El área de superficie específica puede ser de entre 0,1 y 0,5 m^2/g tal como se mide según BET.

15 Polvo de aluminio

En realizaciones en las que está contenido polvo de Al en la parte de sacrificio del electrodo, el contenido de Al en el polvo de Al puede ser preferiblemente de entre el 90 y el 99% en peso y la distribución de tamaño de partícula de entre 4,5 y 875 μm .

20 Mezcla de polvo de hierro y polvo de aluminio

Se ha mostrado que la combinación de hierro y aluminio en el ánodo de sacrificio produce un efecto combinado de retirada eficaz de fluoruro y suficiente velocidad de sedimentación de los coagulantes formados.

25 La razón entre polvo de hierro y polvo de aluminio en realizaciones que contienen ambos polvos puede ser como mínimo de 50:50, preferiblemente como mínimo de 60:40, lo más preferiblemente como mínimo de 70:30 para no dar como resultado residuos inaceptablemente altos de iones de aluminio en el agua procesada y una sedimentación prolongada. Por otro lado, la máxima razón entre polvo de hierro y polvo de aluminio en realizaciones que contienen ambos polvos puede ser de 98:2, preferiblemente de 95:5, para lograr una suficiente capacidad de retirada de fluoruro. Por tanto, la razón entre polvo de hierro y polvo de aluminio puede ser de 50:50 a 98:2, preferiblemente de 60:40 a 98:2, y lo más preferiblemente de 70:30 a 95:5. Esto también puede expresarse como que el contenido de polvo de aluminio en la parte de sacrificio del electrodo puede ser del 2-50% en peso, preferiblemente del 2-40% en peso, lo más preferiblemente del 5-30% en peso. Otros intervalos de interés pueden ser el 10-30% en peso o el 15-25% en peso de polvo de aluminio.

35 **Ejemplos**

Los siguientes ejemplos pretenden ilustrar la invención pero no quieren limitar la invención reivindicada.

40 Ejemplo 1

Se produjeron ánodos de sacrificio a partir de polvo de hierro y a partir de mezclas de polvo de hierro y polvo de aluminio. El contenido de Fe del polvo de hierro era de aproximadamente el 97% en peso.

45 La cantidad de partículas de hierro que tenían un tamaño de partícula inferior a 45 μm era del 3,5% en peso, la cantidad de partículas que tenían un tamaño de partícula inferior a 75 μm era del 8%, la cantidad de partículas que tenían un tamaño de partícula superior a 150 μm era del 75% y la cantidad de partículas que tenían un tamaño de partícula superior a 250 μm era del 50%. La densidad aparente del polvo de hierro según las normas ISO era de 1,3 g/cc y el área de superficie específica de entre 0,2 y 0,24 m^2/g , según BET.

50 El polvo de aluminio usado era un polvo de aluminio disponible comercialmente que tenía un tamaño medio de partícula de 462 μm y un contenido de Al del 99% en peso. Se compactaron ánodos con forma de diábolo compuestos por mezclas de polvo de metal de 10 gramos de cada uno tal como se describe en la tabla a continuación, a presiones de compactación de 139 MPa.

55 La tabla 1 muestra las composiciones de los ánodos.

Muestra	% de polvo de hierro	% de polvo de aluminio	Porosidad(%)
Fe	100	0	67%
95Fe	95	5	62%
90Fe	90	10	61%
80Fe	80	20	54%
70Fe	70	30	48%
60Fe	60	40	42%

ES 2 691 308 T3

50Fe	50	50	36%
------	----	----	-----

Tabla 1

Se añadieron fluoruro (NaF) y KCl como electrolito de soporte a agua desionizada. La concentración de fluoruro era de 20 mg/l y la concentración de KCl era de 1 g/l. También se añadieron 0,2 ml de HCl 1 molar para disminuir el pH de la disolución hasta aproximadamente 2,53. Se midió que la conductividad de la disolución era de 4,91 mS/cm con un medidor de conductividad de HACH (HACH HQ14d). Se realizaron pruebas independientes usando ánodos de sacrificio en forma de diábolo de 95Fe, 90Fe, 80Fe y 50Fe. Se usaron barras de acero como cátodos. En todas las pruebas, se aplicó una diferencia de potencial de CC de 28 voltios a través de los electrodos que corresponde a aproximadamente 0,5 A.

Se llevó a cabo cada prueba durante 60 minutos y se tomaron muestras después de diversos periodos de tiempo. No se controló el pH durante la prueba. Se midió la concentración de fluoruro con un espectrofotómetro UV-Vis HACH DR 5000™ y se midió el pH con un pHmetro de HACH convencional.

La siguiente tabla muestra la concentración de fluoruro y el pH en cada tiempo de toma de muestras.

Tiempo [minutos]	95Fe/5Al		90Fe/10Al		80Fe/20Al		50Fe/50Al	
	[F mg/l]	pH	[F mg/l]	pH	[F mg/l]	pH	[F mg/l]	pH
0	19,9	2,4	19,7	2,5	19,7	2,5	19,7	2,5
5	13,2	5,6						
10	9,9	6,4	3,2	5,9	0,5	6,2		
15	11,3	6,9					6,9	5,0
20	13,4	6,8	7,4	8,9	1,1	6,9		
30	9,8	7,2	9,7	8,9	1,4	8,0	0,6	6,4
40	12,3	10,3	6,5	9,8	4,0	8,7		
45							0,8	7,9
50	12,3	10,8	5,3	10,1	5,7	9,2		
60	12,1	10,8	2,9	10,3	6,1	9,5	0,6	8,2

Tabla 2, concentración de fluoruro y pH

Los resultados en la tabla 2 revelaron que un mayor contenido de aluminio en el ánodo aumenta de manera espectacular la tasa de retirada de fluoruro del agua. Sin embargo, también puede lograrse la retirada de fluoruro (disminución de la concentración de fluoruro hasta aproximadamente 1 ppm), del ánodo con menor contenido de aluminio aunque la velocidad de la reacción es más lenta. La retirada de fluoruro de ánodos que contenían más del 80% de aluminio llevó menos de 30 minutos. Sin embargo, puede esperarse que lleve más de 2 horas la retirada completa de fluoruro (inferior a 0,2 ppm) de un ánodo con menor contenido de aluminio. La manipulación del pH de reacción durante la reacción también aumenta significativamente la capacidad de retirada de fluoruro. En el ejemplo presentado, aumentó el pH debido a la formación de iones hidróxido. Debido al aumento del pH, aumenta la concentración de iones hidróxido y desplaza al ion fluoruro del complejo $Al(OH)_{(3-x)}F_x$ formado. Como resultado, resulta beneficioso mantener el pH inferior a 6,5, pero superior a 6,0 (más próximo al punto isoeléctrico del $Al(OH)_3$) durante el procedimiento de electrocoagulación. La manipulación del pH también acorta el tiempo de reacción, lo que es más económico.

A partir de la 2, también puede llegarse a la conclusión de que se obtiene la retirada de fluoruro a pH 6-6,5 de la manera más rápida para el ánodo que contiene aproximadamente el 20% de Al. Por tanto, se cree que una composición de ánodo preferida contiene aproximadamente el 10-30% de Al, preferiblemente el 15-25% de Al.

Ejemplo 2 (que no es según la invención)

Se usaron aguas residuales contaminadas con cromo hexavalente según la tabla 3.

Cr total [mg/l]	3,88
Cr hexavalente [mg/l]	3,39
Cr trivalente [mg/l]	0,48
pH	3,53
Conductividad [$mS \cdot cm^{-1}$]	6,20

Tabla 3, características de las aguas residuales

Se construyó un ánodo de sacrificio mediante llenado con 200 gramos de polvo de hierro según la siguiente tabla 4, en un tubo de plástico poroso conectado a un hilo de cobre aislado. El tubo de plástico poroso tiene una longitud de

11 cm y un diámetro de 3 cm. Se mantuvo constante la distancia entre el ánodo y el cátodo a 3 cm.

Contenido de Fe [% en peso]	>97
Densidad aparente según las normas ISO [g/cm ³]	1,3
Superficie específica BET [g/cm ³]	0,22
Cantidad inferior a 45 µm [% en peso]	3,5
Cantidad inferior a 150 µm [% en peso]	25
Cantidad superior a 250 µm [% en peso]	50
Cantidad superior a 850 µm [% en peso]	0

Tabla 4, características del polvo de hierro

5 Se usó un electrodo de grafito como cátodo. Para la prueba, se diluyeron las aguas residuales dos veces usando agua desionizada y se añadió 1,48 g/l de KCl como electrolito de soporte. Se aplicó una diferencia de potencial de 7,6 V a través de los electrodos y se midió que la corriente (CC) a través del circuito era de 0,24 A. se recogieron muestras de las aguas residuales tratadas y se analizaron. Se ajustó el pH mediante la adición de HCl después de 6,3 horas.

10

La siguiente tabla 5 muestra los resultados de análisis.

Tiempo[horas]	pH	Cr total [mg/l]	Cr(VI)[mg/l]	Cr[III][mg/l]
0	3,5	1938	1695	243
1	4,4	1620	1505	115
2	5,6	1434	1390	44
3	6,2	1229	1170	60
4	6,7	1040	1020	20
5	7,3	960	955	5
6,5	12,3	910	865	54
7,5	1,3	719	304	45
8,6	2,2	667	5,3	415
9,0	5,4			661
9,6	6,0			
10	7,3	0,008	0	0,008

Tabla 5

15

En este ejemplo, se redujeron de manera eficaz los iones Cr⁶⁺ en las aguas residuales a iones Cr³⁺ y se precipitaron posteriormente como flóculos que contienen hidróxido en el procedimiento de electrocoagulación con el ánodo de sacrificio según la presente invención. Durante el procedimiento, el pH objetivo era de entre 6 y 7,5 para obtener una precipitación y reducción de cromo óptimas. Después de 11 horas, se había retirado casi toda la cantidad de Cr⁶⁺ y la concentración de cromo total final era de tan sólo 8 ppb. Puede acortarse el tiempo de reacción aumentando la densidad de corriente y monitorizando y controlando de manera continua el pH. Se midió que el consumo de energía durante el procedimiento era solamente de 18 kWh por m³ correspondiente a 4,87 kWh por kg de cromo total.

20

Ejemplo 3

25

Este ejemplo muestra que puede retirarse de manera satisfactoria fluoruro de agua potable usando un ánodo de sacrificio que contiene del 80 al 90% de Fe y del 10 al 20% de Al siempre que se controle el pH a niveles adecuados. El polvo de hierro y de aluminio usados eran los mismos tal como se describen en el ejemplo 1.

30

Según la composición, se produjeron dos tipos de ánodos de sacrificio tal como se indica a continuación: (1) el 90% de polvo de Fe y el 10% de polvo de Al; (2) el 80% de polvo de Fe y el 20% de polvo de Al. Se compactaron las mezclas de polvo de metal para dar formas toroidales que tenían un diámetro interno de 2 cm, un diámetro externo de 4 cm y una altura de 2 cm a una presión de compactación de 83 MPa. Como partes que no son de sacrificio de los ánodos de sacrificio, se usaron varillas de grafito. Se usó un tipo similar de varillas de grafito como cátodos.

35

En total, se usaron 52 electrodos en forma de toroide para un conjunto de celda electrolítica.

40

El volumen de cada prueba discontinua fue de 105 litros de agua con adiciones conocidas de fluoruro para proporcionar una concentración inicial de fluoruro de 10 mg/litro. Durante el procedimiento, se mantuvo el pH del agua entre 5,9 y 6,6 usando HCl 0,5 M. Para aumentar la conductividad del agua, se añadió disolución de NaCl. Se dividieron las ejecuciones de prueba en dos fases basándose en el tipo del ánodo usado. En la fase 1, se usaron ánodos que contenían el 90% de Fe y el 10% de Al. En la fase 2, se usaron ánodos que contenían el 80% de Fe y el

20% de Al. Se realizaron dos pruebas discontinuas independientes para cada fase. Aparte del tipo de los electrodos usados, se mantuvieron iguales todos los demás parámetros de funcionamiento.

La siguiente tabla 6 muestra los parámetros de funcionamiento.

5

	Fase 1	Fase 2
Razón de hierro con respecto a aluminio	90:10	80:20
Porosidad de electrodo (%)	52	44
Volumen de agua tratado (l)	105	105
Conductividad inicial del agua ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	1.221 ± 86	1.276 ± 29
pH inicial del agua	3,68	4,25
pH final del agua	5,95	6,56
Concentración inicial de fluoruro (mg/l)	$11,3 \pm 0,1$	$11,7 \pm 0,2$
Concentración final de fluoruro (mg/l)	$0,46 \pm 0$	$0,4 \pm 0$
Retirada de fluoruro (%)	96%	97%
Producción de lodos (g/l de agua tratada)	0,64	0,65
Lodos producidos/ F^- retirado (mg de sólidos/mg de F^-)	59,5	57,8
Fe soluble final en el agua tratada (mg/l)	0,53	0,50
Al soluble final en el agua tratada (mg/l)	0,09	0,09
Corriente media (Amp)	$24,6 \pm 4,8$	$29,0 \pm 5,1$
Tensión media (V)	$45,3 \pm 1,0$	$44,2 \pm 1,3$
Densidad de corriente (Amp/m^2)	80,1	94,6
Tiempo de funcionamiento (min)	120	120
Consumo de potencia/l de agua tratada (kWh)	0,02	0,02

Tabla 6, parámetros de funcionamiento y resultados de prueba.

La siguiente tabla 7 muestra la concentración de fluoruro con respecto al tiempo para las dos fases.

10

Tiempo (min)	Fase 1, F^- (mg/l)	Fase 2, F^- (mg/l)
0	$11,3 \pm 0,06$	$11,7 \pm 0,19$
30	$9,3 \pm 0,06$	$6,5 \pm 0,09$
60	$6,5 \pm 0,07$	$2,1 \pm 0,02$
120	$0,46 \pm 0,02$	$0,4 \pm 0,0$

Tabla 7

15

El ejemplo demuestra que puede retirarse de manera eficaz el fluoruro en el agua en el plazo de dos horas de tiempo de procedimiento usando cualquier tipo de ánodo usado en la prueba. Ambos ánodos que contenían el 90 o el 80% de Fe y el 10 o el 20% de Al retiraron fluoruro de manera igualmente eficiente. La densidad de corriente (CC) en la fase 1 y la fase 2 fue de 80,1 y 94,6 A/m^2 , respectivamente. Sin embargo, el consumo de potencia total por volumen unitario de agua fue similar en ambos casos. El residuo de hierro y aluminio en el agua tratada no fue significativo en ninguno de los dos casos.

20

Ejemplo 4

25

En este ejemplo, se usaron ánodos de sacrificio en forma de diábolo con diversos contenidos de hierro y aluminio. El polvo de hierro y de aluminio fue el mismo tal como se describe en el ejemplo 1. Se muestran detalles de la composición del ánodo en la siguiente tabla 8. Se aplicó una tensión de CC de 28-30 V y la corriente era de 0,5-0,6 A. En este ejemplo, se mantuvo constante la concentración inicial de fluoruro en el agua a 20 mg/l y se ejecutó el procedimiento de electrocoagulación con diferentes tipos de ánodo durante 30 minutos. Excepto por la composición de polvos de metal en el ánodo, se mantuvieron constantes todos los demás parámetros en la prueba. El ejemplo demuestra que un mayor contenido de aluminio en el ánodo potencia la retirada de fluoruro. Sin embargo, la velocidad de sedimentación de los floculantes se ve afectada negativamente por un contenido de aluminio aumentado en el ánodo. Se logró una mejor velocidad de sedimentación con un ánodo que tenía un mayor contenido de hierro.

30

35

Se midió la velocidad de sedimentación usando una probeta graduada de 1 litro y se expresó en metros por hora, [m/h].

Fe:Al en el ánodo	Conc. inicial de fluoruro [mg/l]	Conc. final de fluoruro [mg/l]	% de retirada de fluoruro después de 30 min de reacción	Vel. de sedimentación [m/h]

95:5	20	9,8	51	1,02
90:10	20	9,6	52	0,73
80:20	20	1,4	93	0,23
70:30	20	1,2	94	0,03
60:40	20	1,2	94,5	0,01
50:50	20	0,6	97	0,01

La tabla 8 muestra las concentraciones en porcentaje inicial y final de fluoruro, la retirada de fluoruro y la velocidad de sedimentación de los floculantes.

- 5 Para la retirada de fluoruro de agua potable, se desea una mayor velocidad de sedimentación durante un tiempo de procedimiento más corto. En este ejemplo, se logró la totalidad de sedimentación de floculante mediante sedimentación por gravedad. A una razón de Fe con respecto a Al de 50:50, la velocidad de sedimentación disminuyó significativamente, lo que retardó significativamente el tiempo de procedimiento. Basándose en el presente ejemplo, la razón de Fe con respecto a Al en el ánodo de sacrificio debe ser como mínimo de 50:50, preferiblemente como mínimo de 70:30, y lo más preferiblemente como mínimo de 80:20. Por otro lado, para obtener una retirada de fluoruro suficiente, la máxima razón de Fe con respecto a Al en el ánodo de sacrificio debe ser como máximo de 98:2, preferiblemente como máximo de 95:5. Esto también puede expresarse como que el contenido de Al debe estar entre el 2-50% en peso, preferiblemente del 5-30% en peso como máximo.

15 Ejemplo 5

En este ejemplo, se usaron ánodos de sacrificio en forma de diábolo con el mismo contenido de hierro y aluminio pero con diferente porosidad. El polvo de hierro y de aluminio usado era el mismo tal como se describe en el ejemplo 1. Se compactaron las muestras a diversas presiones de compactación dando como resultado diversas porosidades según la siguiente tabla 9.

Se sometieron a prueba los ánodos con respecto a su eficiencia expresada como la tasa de formación de coagulación en mg/min*litro. Se preparó un electrolito con una conductividad de 2,2 mS/cm añadiendo NaCl en agua. Se usaron varillas de grafito macizas como cátodo. Durante la prueba, se mantuvo la corriente a 0,5 A con una diferencia de tensión de aproximadamente 25 V. Durante la prueba, se mezcló de manera continua el electrolito. Se ejecutó la reacción durante 30 minutos en la disolución cuantificada para calcular la tasa de floculante formado.

También se sometieron a prueba los ánodos con respecto a la resistencia, medida en el presente documento como resistencia en verde, GS (*green strength*), según la norma ISO 3995.

Muestra	Presión de compactación [MPa]	Porosidad [%]	Tasa de formación de coagulante [mg/min*litro]	Resistencia en verde [psi]
A	772	25	60,7	9810
B	579	30	64,7	7940
C	205	40	73,5	4190
D	62	53	89,2	1010

Tabla 9

La figura 6 muestra la tasa de formación de coagulante y la resistencia en verde en función de la porosidad. Para obtener una resistencia suficiente del electrodo compactado, se cree que la resistencia en verde debe ser superior a al menos 900 psi, lo que implica que la porosidad máxima debe ser preferiblemente como máximo del 55%. Para obtener una tasa de formación de coagulante suficiente, la porosidad debe ser de al menos el 20%, preferiblemente de al menos el 25 o el 30%.

40 Ejemplo 6 – Prueba de campo

Para verificar la eficiencia del nuevo electrodo y conjunto de electrodo durante el uso continuo, se llevó a cabo una prueba de campo. En esta prueba de campo, se usaron los electrodos tal como se describen en el ejemplo 3, con la excepción de que el diámetro exterior era de 2,5 cm. La cámara de reacción contenía 20 ánodos y 20 cátodos de construcción idéntica. La porosidad de las partes de sacrificio de los electrodos era de aproximadamente el 50% en volumen y consistían en el 10% en peso de polvo de Al y el 90% en peso de polvo de Fe. Cada electrodo consistía en 18 anillos y tenía una varilla de grafito como parte conductora tal como se describe en el ejemplo 3. La figura 7 muestra el diagrama de flujo de principio del procedimiento de electrocoagulación según la invención usado en el ejemplo 6.

Se hizo funcionar el reactor en modo continuo. Se alimentó directamente agua subterránea al reactor sin ningún

5 pretratamiento. Se mantuvieron el pH en el tanque de reacción y el tanque de ajuste del pH a 4,25 y 6,80, respectivamente. Se cambió la polaridad del ánodo y el cátodo cada 12 horas. Se dividió el periodo de funcionamiento completo en cuatro fases distintas para hallar la mejor combinación operativa de suministro de potencia y eficiencia de retirada de fluoruro. Para lograr este objetivo, sólo se cambió la corriente suministrada a la unidad en las diferentes fases y se mantuvieron sin cambios todos los demás parámetros.

La tabla 10 a continuación resume las características del agua y los resultados. El agua influente tenía una concentración de fluoruro de 2,1 mg/l. La conductividad del influente era de 1.411 µS/cm.

10 Prueba 1

15 En la prueba 1, se seleccionó como objetivo una retirada de fluoruro de aproximadamente el 90%. Se mantuvo el suministro de corriente a la unidad en aproximadamente 15 amperios. La tensión correspondiente fue también de aproximadamente 15 V. En la fase 1, la retirada de fluoruro global fue del 85% con una concentración final de fluoruro de 0,3 mg/l en el agua tratada. El consumo de potencia fue de 2,73 kWh por metro cúbico de agua tratada.

Prueba 2

20 En la prueba 2, se seleccionó como objetivo una retirada de fluoruro de aproximadamente el 80%. La única variable en esta fase es el suministro de potencia. Se mantuvo el suministro de corriente a la unidad en aproximadamente 12 amperios, con la tensión correspondiente de 14 V. La retirada de fluoruro global es del 72% con una concentración final de fluoruro de 0,55 mg/l en el agua tratada. El consumo de potencia es de 2,26 kWh por metro cúbico de agua tratada.

25 Prueba 3

30 En la prueba 3, se seleccionó como objetivo una retirada de fluoruro de aproximadamente el 70%. Se cambia el suministro de corriente a la unidad a aproximadamente 10 amperios, con la tensión correspondiente de aproximadamente 14 V. La retirada de fluoruro global es del 78% con una concentración final de fluoruro de 0,47 mg/l en el agua tratada. El consumo de potencia es de 1,77 kWh por metro cúbico de agua tratada.

Prueba 4

35 En la prueba 4, se seleccionó como objetivo una retirada de fluoruro de aproximadamente el 60%. Se cambia el suministro de corriente a la unidad a aproximadamente 7 amperios, con la tensión correspondiente de aproximadamente 10 V. La retirada de fluoruro global es del 76% con una concentración final de fluoruro de 0,51 mg/l en el agua tratada. El consumo de potencia es de 1,46 kWh por metro cúbico de agua tratada.

	Influente	Después de la reacción			
		Prueba 1	Prueba 2	Prueba 3	Prueba 4
pH	8,03	6,82	6,28	6,91	6,21
Fluoruro (mg/l)	2,1	0,30	0,55	0,47	0,51
Conductividad (µS/cm)	1.411	1.824	1.832	1849	1779
% de retirada	-	84,7%	72,3%	77,7%	75,9%
Corriente (Amp)	-	14,9	11,7	10,4	7,4
Tensión (V)	-	14,5	14,4	14,3	9,9
Consumo de potencia (kWh/m ³)	-	2,73	2,26	1,77	1,46

40 Tabla 10

45 Debe indicarse especialmente que el consumo de potencia notificado es notablemente bajo y se cree que el bajo consumo de potencia está provocado por la construcción de los ánodos y especialmente la estructura de la parte de sacrificio del ánodo de sacrificio combinada con el tipo de polvo de hierro usado.

REIVINDICACIONES

1. Celda electroquímica para electrocoagulación que contiene un cátodo y un ánodo de sacrificio que contiene una parte de sacrificio y una parte eléctricamente conductora que no es de sacrificio, caracterizada porque dicha parte de sacrificio tiene una porosidad de entre el 20-60% en volumen y preferiblemente de entre el 30-50% en volumen y se compone de polvo compactado, en la que dicho polvo compactado contiene polvo de hierro que tiene al menos el 90% en peso de hierro, preferiblemente al menos el 95% en peso de hierro y lo más preferiblemente al menos el 97% en peso de hierro.
2. Celda electroquímica para electrocoagulación según la reivindicación 1, caracterizada porque la cantidad de partículas de dicho polvo de hierro inferior a 45 µm es como máximo del 20% en peso, entre 45 µm y 150 µm es del 5-50% en peso, entre 150 µm y 250 µm es del 5-50% en peso, entre 250 µm y 850 µm es del 20-80% en peso, entre 850 µm y 1000 µm es del 0-2% en peso.
3. Celda electroquímica para electrocoagulación según la reivindicación 1, caracterizada porque la cantidad de partículas de dicho polvo de hierro inferior a 45 µm es como máximo del 12% en peso, entre 45 µm y 150 µm es del 11-30% en peso, entre 150 µm y 250 µm es del 10-35% en peso, entre 250 µm y 850 µm es del 30-70% en peso, entre 850 µm y 1000 µm es del 0-2% en peso.
4. Celda electroquímica para electrocoagulación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada porque dicha parte de sacrificio está en forma de placa.
5. Celda electroquímica para electrocoagulación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada porque dicha parte de sacrificio está en forma de un(os) toroide(s).
6. Celda electroquímica para electrocoagulación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada porque dicha parte eléctricamente conductora que no es de sacrificio del ánodo está compuesta por grafito o acero inoxidable.
7. Celda electroquímica para electrocoagulación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada porque dicha parte eléctricamente conductora que no es de sacrificio del ánodo tiene forma de barra o varilla maciza.
8. Celda electroquímica para electrocoagulación según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizada porque dicha parte de sacrificio contiene una mezcla de polvo de hierro y polvo de aluminio.
9. Celda electroquímica para electrocoagulación según la reivindicación 8, caracterizada porque la razón en peso entre polvo de hierro y polvo de aluminio es de 50:50 a 98:2, preferiblemente de 60:40 a 98:2, y lo más preferiblemente de 70:30 a 95:5.
10. Celda electroquímica para electrocoagulación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizada porque el ánodo y el cátodo tienen una estructura idéntica.
11. Método para la retirada de contaminantes del agua mediante electrocoagulación, caracterizado por:
 - proporcionar al menos una célula electroquímica según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10,
 - poner en contacto el agua que va a purificarse con la al menos una célula electroquímica para la electrocoagulación mientras se suministra una diferencia de potencial eléctrico entre el cátodo y el ánodo.
12. Método según la reivindicación 11, caracterizado porque el procedimiento se detiene cuando la parte de sacrificio del ánodo de sacrificio se ha consumido al menos parcialmente y se continúa opcionalmente después de la sustitución de la parte de sacrificio del ánodo de sacrificio.
13. Método según las reivindicaciones 11 ó 12, para la retirada de contaminantes del agua mediante electrocoagulación, en el que cuando el ánodo y cátodo tienen una estructura idéntica, el método comprende además la etapa de;
 - cambiar la polaridad cuando la parte de sacrificio del ánodo de sacrificio se consume al menos parcialmente.
14. Método según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13, en el que antes de, y/o durante, el procedimiento, se ajusta el pH a un valor que impide la disolución de los floculantes de hidróxido formados, preferiblemente a un valor entre 5 y 8.

ES 2 691 308 T3

15. Método según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 14, en el que la diferencia de potencial entre el ánodo y el cátodo es suficiente como para producir una densidad de corriente de entre 15 y 300 A/m².
- 5 16. Método según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 15, en el que el agua contiene metales pesados tales como cromo o arsénico.
17. Método según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 16, en el que el agua contiene fluoruro.

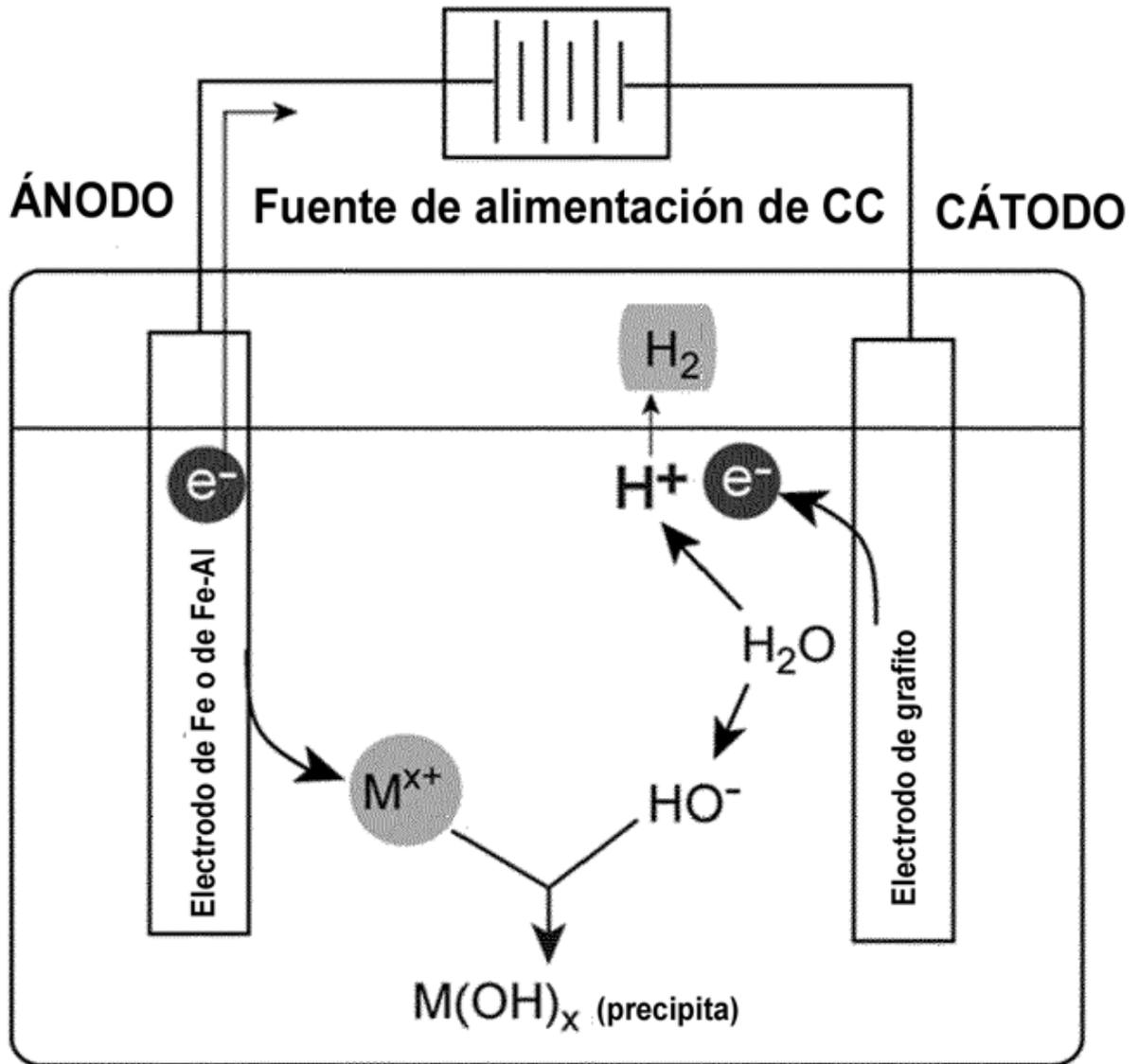


Figura 1. Dibujo principal del procedimiento de electrocoagulación

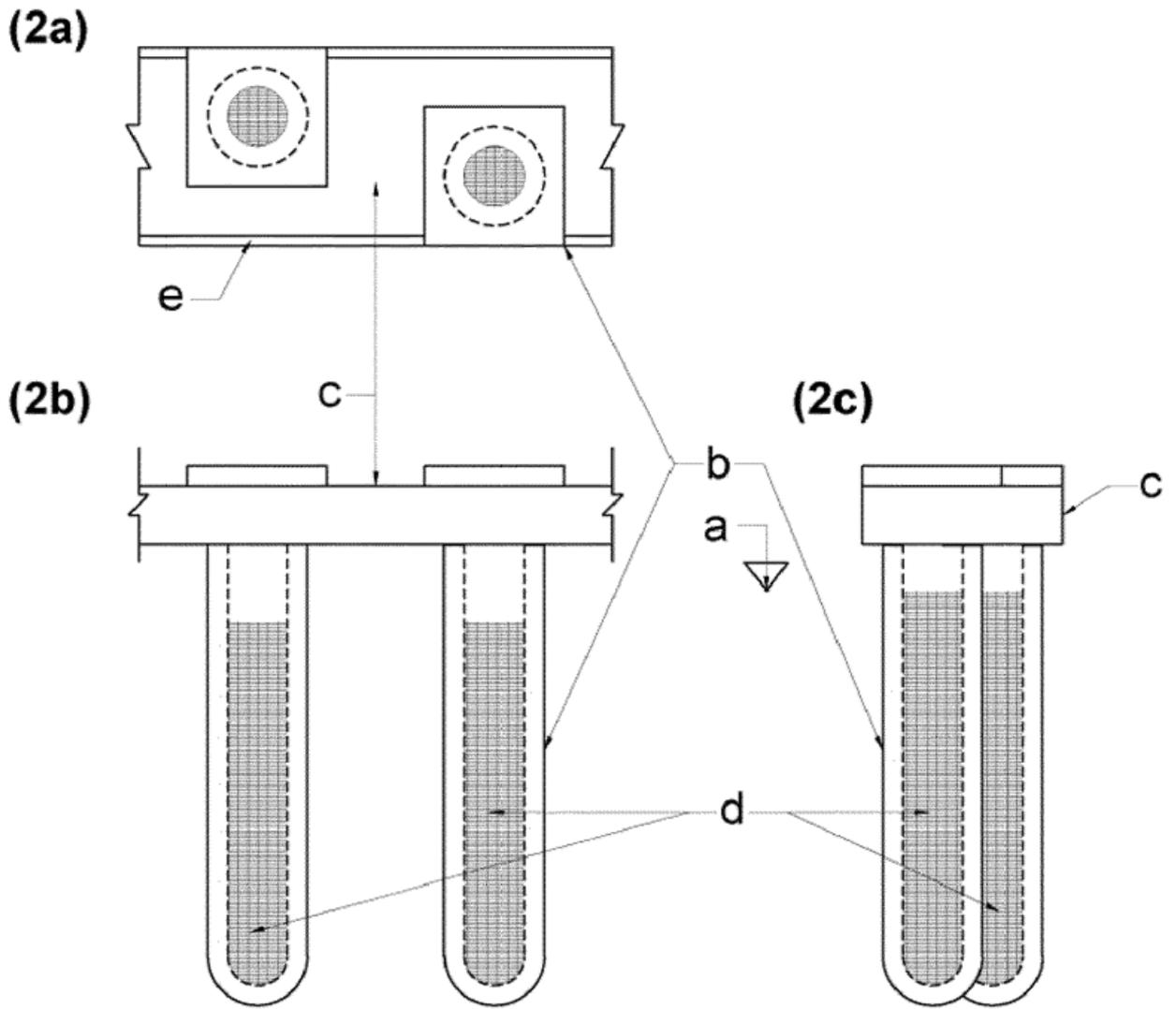
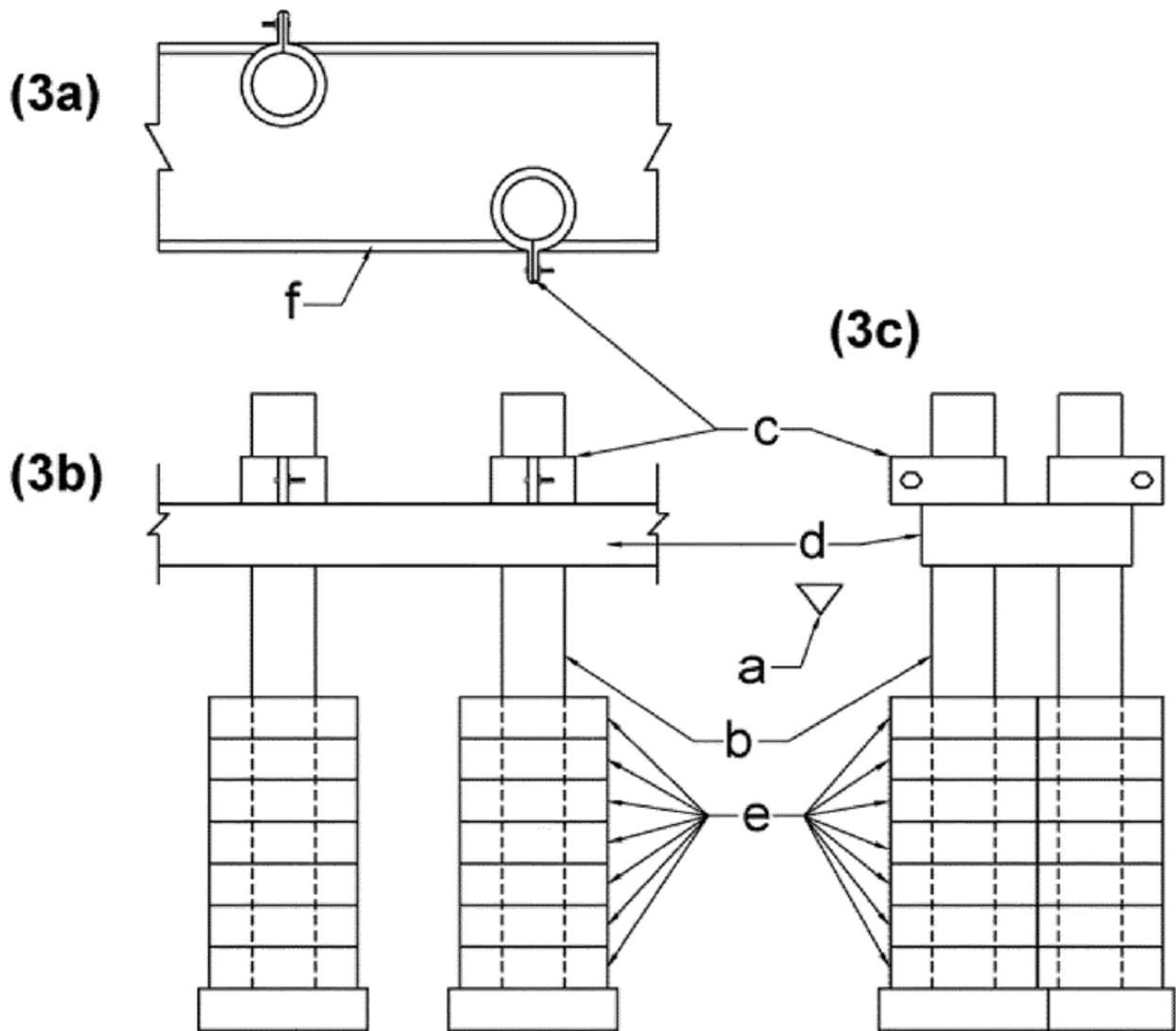
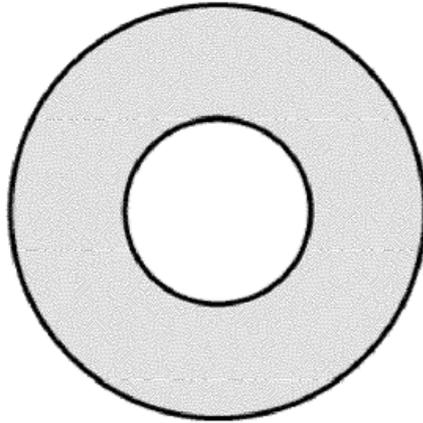


Figura 2. Celda electrolítica según la invención

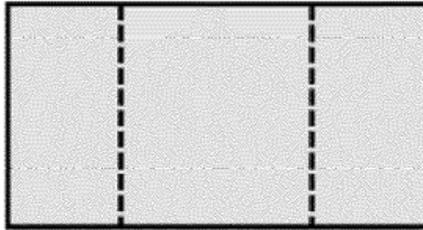


Figuras 3a-c. Celda electrolítica según la invención

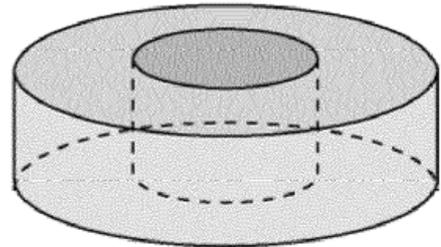
(4a)



(4b)



(4c)



Figuras 4a-c. Parte de sacrificio del ánodo de sacrificio según la invención.

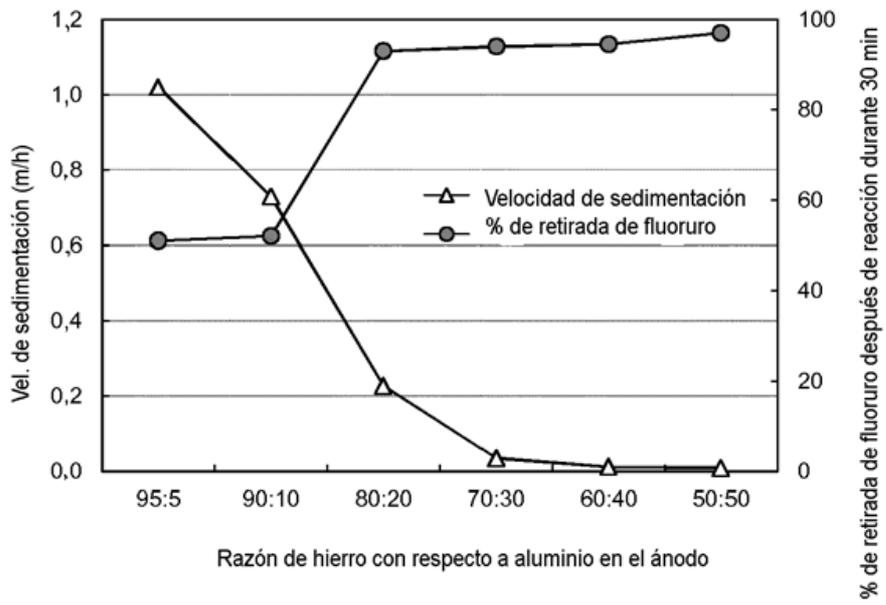


Figura 5. Velocidad de sedimentación y capacidad de retirada de fluoruro en función de la razón de hierro con respecto a aluminio

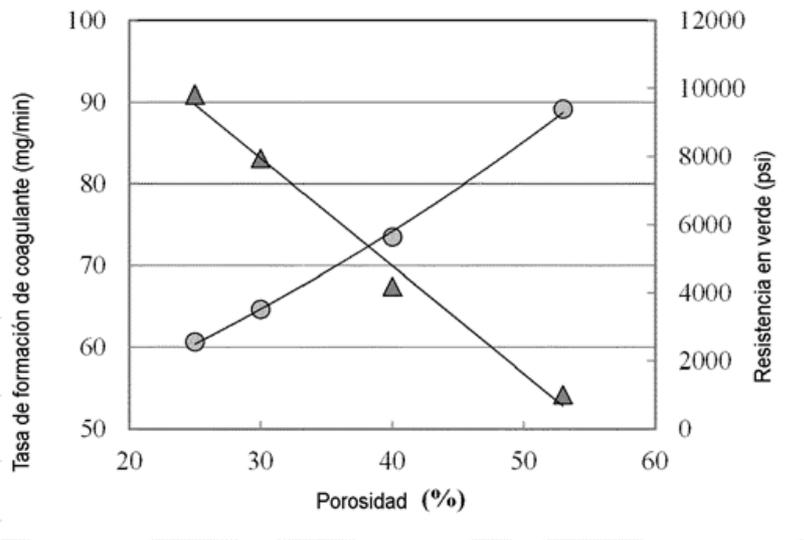


Figura 6. Tasa de formación de coagulante y resistencia en verde en función de la porosidad tal como se describe en el ejemplo 5.

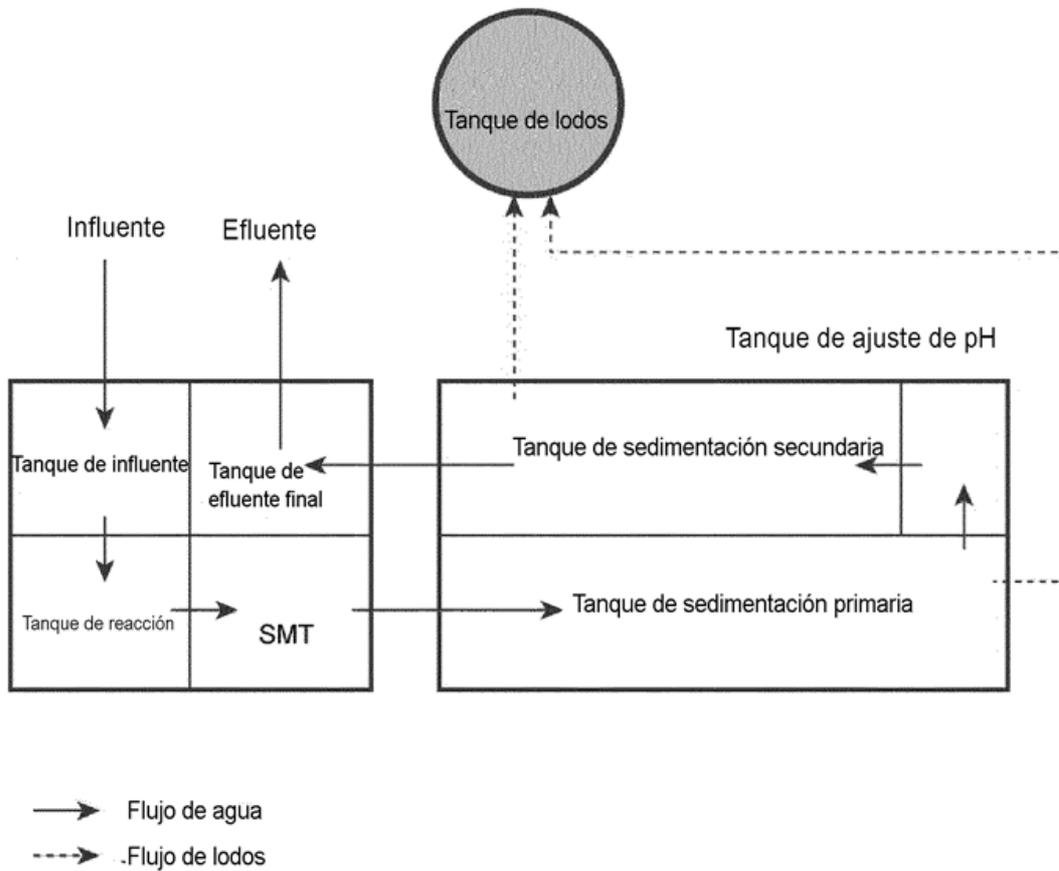


Figura 7. Diagrama de flujo de principio del procedimiento de electrocoagulación según la invención.

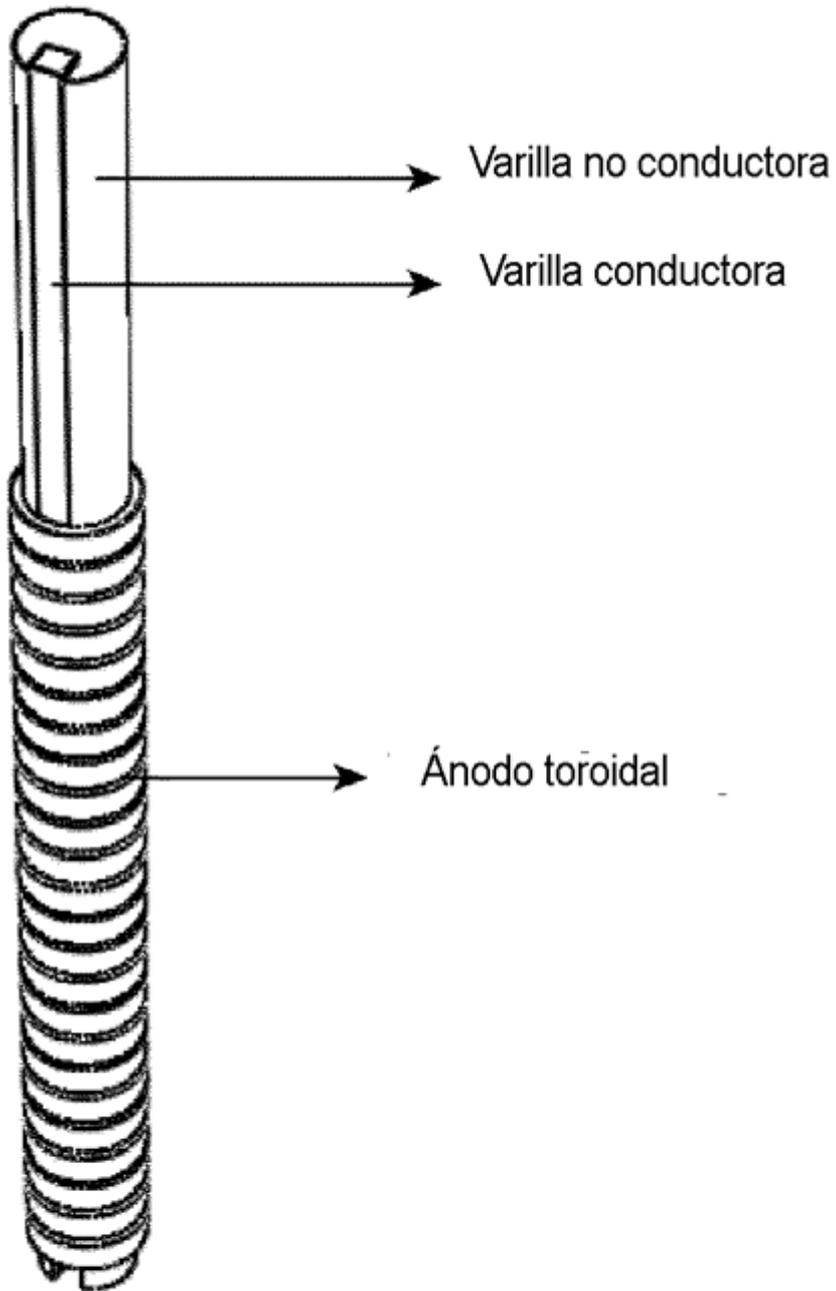


Figura 8

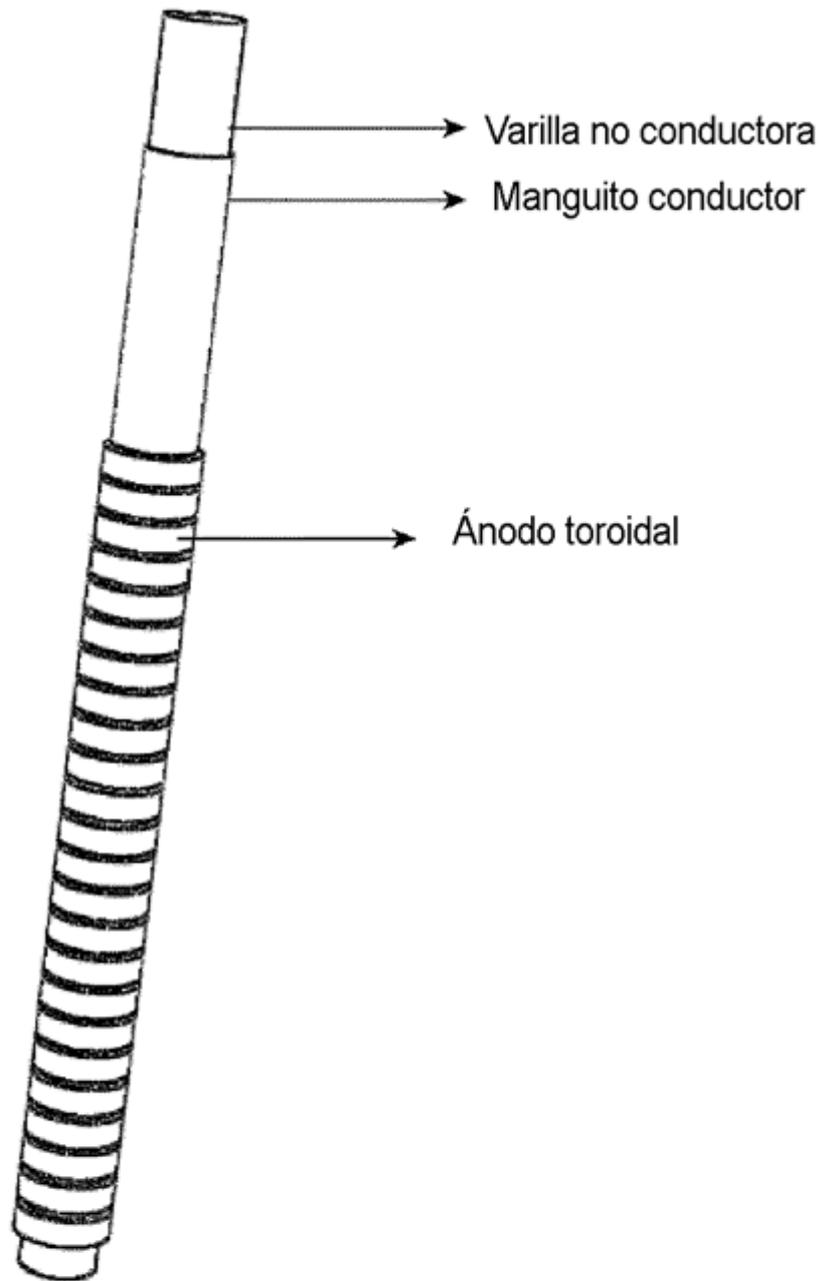


Figura 9

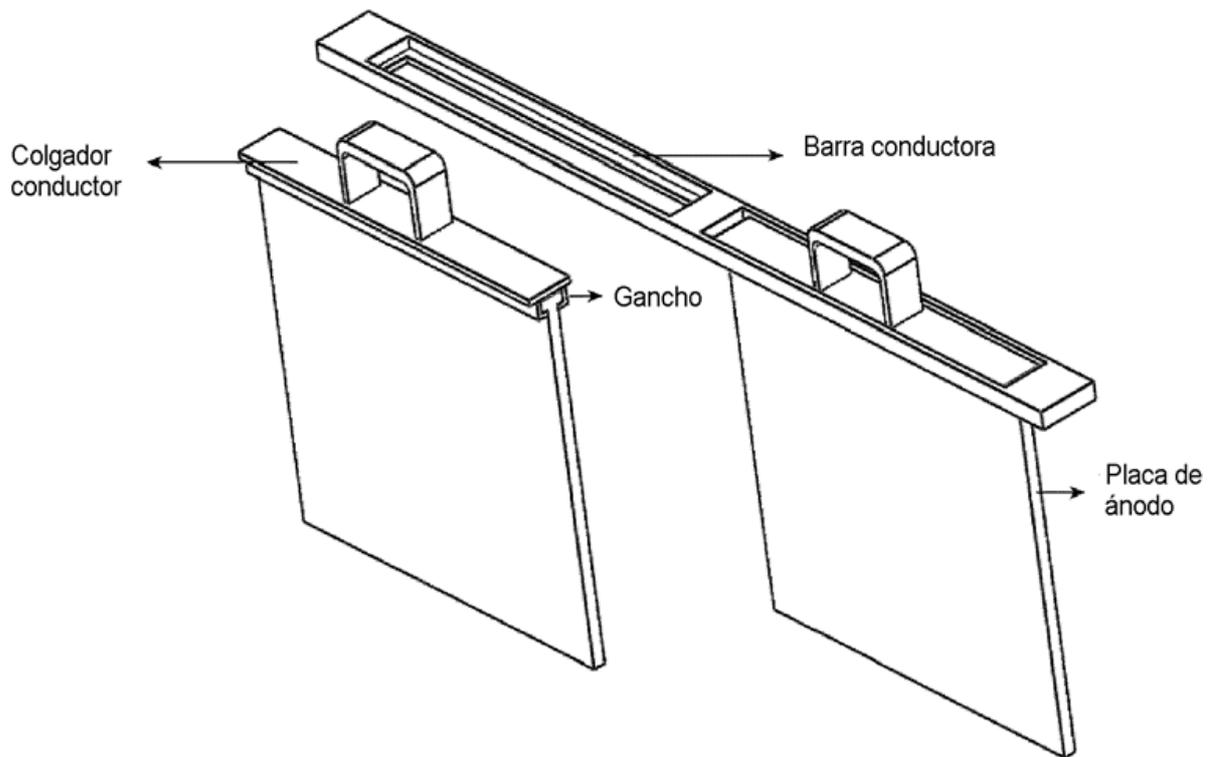


Figura 10