

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 738 703**

51 Int. Cl.:

C02F 1/36 (2006.01)

C02F 1/467 (2006.01)

C02F 101/32 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.01.2015 PCT/IB2015/050464**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.07.2015 WO15110967**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.01.2015 E 15705714 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.05.2019 EP 3097055**

54 Título: **Procedimiento de tratamiento de un líquido que contiene un contaminante orgánico**

30 Prioridad:

21.01.2014 FR 1450489

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

24.01.2020

73 Titular/es:

**ISB WATER (100.0%)
35 rue de Bezons
92000 Nanterre, FR**

72 Inventor/es:

**PROFIT, GRÉGOIRE y
PROFIT, ALEXANDRE**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 738 703 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 tratamiento de un líquido que contiene un contaminante orgánico

5 Campo técnico

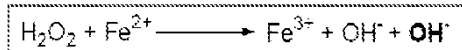
La invención se refiere a un procedimiento de tratamiento de un líquido que contiene un contaminante orgánico.

Estado de la técnica

10 Los procedimientos biológicos se utilizan ampliamente para tratar líquidos que contienen unos compuestos orgánicos. Sin embargo, algunos compuestos orgánicos, denominados "contaminantes orgánicos persistentes" o "POP", son refractarios a la biodegradación y pueden incluso ser tóxicos para los microorganismos utilizados y disminuir la eficacia de estos procedimientos.

15 Para eliminar estos compuestos orgánicos, es posible aplicar unos procedimientos de adsorción o de oxidación química. En particular, los "procedimientos de oxidación avanzada" (o POA), descritos por Glaze *et al.* [Glaze W. H., Kang J.W. Chapin D. H., "The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation". Ozone Sci. Eng. 9 (1987) 335-352] son unos procedimientos de tratamiento de las aguas que trabajan a temperatura y presión ambiente que conducen a la formación, en solución y en cantidad elevada, de oxidantes muy potentes, los radicales hidroxilo (OH[•]). Los procedimientos POA pueden incluir los procedimientos electroquímicos de producción de OH[•] en la superficie de un ánodo a alta sobretensión de oxígeno bajo alta densidad de corriente, por ejemplo los procedimientos de oxidación anódica en presencia de H₂O₂.

25 Los radicales hidroxilo OH[•] son, de manera ventajosa, fuertemente reactivos con los compuestos orgánicos y, por lo tanto, capaces, por oxidación radicalar, de romper unas moléculas de compuestos orgánicos muy estables. Para generar unos radicales hidroxilo, el proceso Fenton consiste, en particular, en una descomposición del peróxido de hidrógeno (H₂O₂) por unos cationes ferrosos, según la reacción siguiente:



30 Este procedimiento necesita, para ser eficaz, el mantenimiento de un pH entre 2,0 y 4,0, con un valor óptimo de pH a 2,8. Clásicamente, debe proporcionarse, por lo tanto, un dispositivo de regulación de pH.

35 La realización de tal regulación del pH es costosa, técnicamente difícil de realizar, y necesita siempre precauciones suplementarias para proteger el material y el medioambiente, y asegurar la seguridad de las personas.

Por otro lado, el proceso Fenton implica una adición de H₂O₂, lo que es costoso y complejo.

40 Además, la reacción del ión Fe³⁺ con OH⁻ conduce a la producción de lodos formados por los hidróxidos Fe(OH)₃.

Además, los cationes ferrosos Fe²⁺ se obtienen clásicamente por adición directa de una sal ferrosa, en particular de FeSO₄, o de otros compuestos sólidos de óxido de hierro (II&III) tales como la hematita, la goethita, y la magnetita. Deben elaborarse entonces unos subsistemas técnicos específicos y complejos.

45 Finalmente, la eficacia del proceso Fenton queda limitada.

Los documentos CN 201 567 249 U y WO 2012/216366 A1 describen unos procedimientos típicos conocidos por el estado de la técnica.

50 Por lo tanto, existe la necesidad de una solución de tratamiento que permite resolver, al menos parcialmente, uno o varios de los problemas antes mencionados.

Resumen de la invención

55 Según la invención, se alcanza este objetivo mediante un procedimiento de tratamiento de un líquido que comprende un contaminante orgánico, siendo dicho procedimiento conforme a la reivindicación 1. Como se verá más en detalle a continuación en la descripción, de manera sorprendente, tal procedimiento permite, de manera simple y eficaz, tratar eficazmente el líquido con un consumo reducido de aditivos, incluso sin la utilización de aditivos.

60 El generador de cavitación de un dispositivo utilizado en el procedimiento de la invención genera unas burbujas que implosionan creando un conjunto de reacciones termodinámicas y químicas complejas. En particular, la implosión corresponde a un aumento local considerable de la temperatura y de las concentraciones. Estas condiciones

extremas locales favorecerían, de manera inexplicada, la generación de los radicales hidroxilo por reacción de los cationes ferrosos Fe^{2+} y del constituyente oxigenado.

5 Un dispositivo de tratamiento utilizado en un procedimiento de la invención puede también comprender una o varias de las características siguientes:

- 10 - el generador de cavitación está configurado de manera que más del 50% en número de las burbujas de cavitación generadas presenta un diámetro comprendido entre 40 μm y 5 mm, preferentemente comprendido entre 20 μm y 2 mm;
- 15 - el generador de cavitación se selecciona del grupo constituido por un reactor pasivo (es decir que la cavitación resulta de una reducción brusca de la presión dentro del líquido por aceleración de este líquido), un generador de ultrasonidos y su combinación;
- 20 - el generador de cavitación no comprende motor. Más preferentemente, no comprende pieza móvil;
- 25 - la cámara de implosión está dispuesta preferentemente a una distancia inferior a 0,5 m, a 0,3 m, a 0,1 m, de manera preferida inmediatamente aguas abajo del generador de cationes ferrosos Fe^{2+} ; preferentemente, la cámara de implosión de las burbujas de cavitación está dispuesta en una región en la que se generan los cationes ferrosos;
- 30 - preferentemente, la cámara de implosión está dispuesta aguas abajo del generador de cationes ferrosos Fe^{2+} ;
- 35 - el generador de cationes ferrosos no necesita ninguna aportación de energía eléctrica para funcionar;
- 40 - el generador de cationes ferrosos comprende, preferentemente está constituido por, una pila de tipo "Daniell" entre el hierro y un primer material conductor eléctricamente que presenta un potencial de electrodos superior al hierro;
- 45 - el primer material conductor eléctricamente se selecciona del grupo constituido por el grafito, el grafeno, los aceros inoxidable, las aleaciones de níquel, la plata, el platino, el oro;
- 50 - preferentemente, el primer material conductor eléctricamente es un grafito, un grafeno, un acero inoxidable o una aleación a base de níquel, en particular un hastelloy o un inconel;
- 55 - la pareja galvánica se obtiene entre dos masas de hierro y de dicho primer material conductor eléctricamente, respectivamente, conectadas eléctricamente la una a la otra por contacto y por medio de dicho líquido a tratar (que constituye un electrolito); las masas son preferentemente monobloque, es decir que no son unos polvos;
- 60 - el generador de cationes ferrosos está dispuesto, preferentemente aguas abajo, a una distancia inferior a 2 metros, preferentemente inferior a 1 metro, preferentemente inferior a 0,5 metros, preferentemente inferior a 0,3 metros, preferentemente inferior a 0,1 metro del generador de cavitación, incluso en contacto con el generador de cavitación;
- 65 - el fluido oxigenado es el aire y/o peróxido de hidrógeno y/o ozono;
- el fluido oxigenado es preferentemente un gas, y/o una solución acuosa de peróxido de hidrógeno;
- la cámara de implosión de las burbujas de cavitación está dispuesta en una región en la que el líquido contiene dicho constituyente oxigenado;
- el dispositivo de inyección está dispuesto aguas arriba del generador de cavitación y/o del generador de cationes ferrosos Fe^{2+} ;
- el dispositivo de inyección está dispuesto preferentemente a una distancia inferior a 0,5 m, inferior a 0,3 m, inferior a 0,1 m, del generador de cavitación y/o del generador de cationes ferrosos Fe^{2+} ;
- el dispositivo de inyección es preferentemente un microburbujeador apto para introducirse en el líquido de las microburbujas del fluido oxigenado que presenta un diámetro inferior a 100 μm , preferentemente inferior a 75 μm , y preferentemente superior a 25 μm , preferentemente superior a 50 μm ;
- el microburbujeador comprende un bloque poroso y un inyector adaptado para inyectar dicho fluido oxigenado, a través del bloque poroso, en el líquido;
- el bloque poroso es un material sinterizado, preferentemente de aleación cobriza, o de acero inoxidable, por ejemplo de PSSTM de la compañía Pall Corporation;
- el caudal de inyección de las microburbujas generadas por el microburbujeador es superior al 0,01% y/o inferior al 1%, inferior al 0,5%, inferior al 0,1% (V/V) con respecto al caudal de líquido a tratar;

- el generador de cavitación y/o la cámara de implosión y/o el generador de cationes ferrosos se incorporan en un reactor hidrodinámico;
- 5 - preferentemente, el reactor hidrodinámico comprende unos primeros canales, preferentemente delimitados internamente por un material dieléctrico, más preferentemente dispuestos en un bloque de dicho material dieléctrico, que desembocan aguas abajo en una cámara intermedia, provocando el paso del líquido en los primeros canales su aceleración y la generación de dichas burbujas, constituyendo dicha cámara intermedia dicha cámara de implosión;
- 10 - preferentemente, y en particular, si la cámara intermedia no está delimitada internamente por el hierro, el reactor hidrodinámico comprende, preferentemente aguas arriba de los primeros canales, unos segundos canales delimitados internamente por hierro;
- 15 - preferentemente, el reactor hidrodinámico comprende una caja constituida, al menos en parte de dicho primer material conductor eléctricamente, a fin de constituir una pareja galvánica con el hierro;
- los primeros canales y/o los segundos canales presentan una sección longitudinal convergente, después divergente;
- 20 - el reactor hidrodinámico comprende uno, preferentemente dos, incluso más de dos módulos de reacción denominados "perfeccionados", estando cada módulo de reacción perfeccionado constituido, desde aguas arriba hacia aguas abajo, por una cámara aguas arriba opcional, comprendiendo un segundo bloque una pluralidad de segundos canales delimitados internamente, al menos parcialmente, de manera preferida totalmente, por hierro, preferentemente en la cámara intermedia, comprendiendo un primer bloque una pluralidad de primeros canales, provocando el paso de líquido en los primeros canales su aceleración y la generación de burbujas de cavitación, y una cámara aguas abajo, provocando el paso del líquido en la cámara aguas abajo su ralentización y la implosión de las burbujas de cavitación;
- 25 - el paso del líquido en dichos segundos canales provoca la aceleración del líquido y la generación de burbujas de cavitación y, preferentemente, los segundos canales de un módulo de reacción perfeccionado desembocan en una cámara intermedia apta para hacer implosionar las burbujas de cavitación generadas en dichos segundos canales;
- 30 - preferentemente, el reactor hidrodinámico comprende varios módulos de reacción perfeccionados sucesivos, de manera que los primeros canales de un primer módulo de reacción perfeccionado desembocan en una cámara aguas abajo que constituye la cámara aguas arriba de un segundo módulo de reacción perfeccionado inmediatamente aguas abajo del primer módulo de reacción perfeccionado;
- 35 - en un modo de realización, el reactor hidrodinámico comprende uno, preferentemente dos, incluso más de dos, módulos de reacción denominados "simplificados", estando cada módulo de reacción simplificado constituido desde aguas arriba hacia aguas abajo, por un bloque que comprende unos canales al menos parcialmente, de manera preferida totalmente, delimitados por hierro y conformados para provocar la generación de burbujas de cavitación, y una cámara de implosión dispuesta aguas abajo de dichos canales y conformada para provocar una implosión de las burbujas de cavitación;
- 40 - la caja delimita al menos parcialmente una cámara intermedia y/o contiene uno, preferentemente todos, los módulos de reacción, eventualmente simplificados;
- 45 - el dispositivo de tratamiento comprende una bomba de circulación que arrastra el líquido a través del microburbujeador y el o los módulos de reacción, eventualmente simplificados;
- 50 - el microburbujeador está dispuesto aguas abajo de la bomba de circulación, a una distancia de la bomba preferentemente inferior a 1 metro, preferentemente inferior a 0,5 metros, preferentemente inferior a 0,3 metros, preferentemente inferior a 0,1 metros.
- 55 Se describe también una instalación de tratamiento de un líquido que contiene un contaminante orgánico, comprendiendo dicha instalación un circuito en el que se insertan una diana y un dispositivo de tratamiento de dicho líquido que sale de dicha diana.
- 60 Una instalación utilizada en un procedimiento según la invención puede también comprender una o varias de las características siguientes:
 - el contaminante orgánico se selecciona del grupo formado por los compuestos orgánicos volátiles, semi-volátiles, los PCB, los pesticidas, los herbicidas, las dioxinas, los furanos, los productos explosivos, y sus productos de degradación, los productos húmicos, los colorantes;
- 65

- el líquido a tratar procede de la producción de petróleo o de gas, de extracción minera, de fractura hidráulica, de un recuento o de un tratamiento de agua, potable o no;

5 - el líquido a tratar presenta una demanda química de oxígeno (DCO) superior a 100 mg/l, superior a 1000 mg/l, superior a 5000 mg/l, superior a 50 000 mg/l, superior a 100 000 mg/l, incluso superior a 300 000 mg/l;

10 - para que el líquido a tratar pueda servir de electrolito entre el primer material conductor eléctricamente y el hierro, la conductividad eléctrica del líquido a tratar es preferentemente superior a 300 μ S/cm, superior a 700 μ S/cm, superior a 1 mS/cm, superior a 100 mS/cm, incluso superior a 300 mS/cm.

- la diana se selecciona del grupo formado por un depósito y un tanque;

15 En un modo de realización, el líquido circula en circuito cerrado en la instalación. La invención se refiere a un procedimiento de tratamiento de un líquido según la invención 1.

Definiciones

20 Los "constituyentes oxigenados" son los constituyentes que contienen oxígeno y capaces de reaccionar con los cationes ferrosos para formar unos radicales hidroxilo.

Por "contaminante orgánico" se entiende un compuesto cuya molécula comprende al menos un átomo de carbono y un átomo de hidrógeno, y que pueden descomponerse bajo la acción de los radicales hidroxilo.

25 Salvo que se indique lo contrario, el hierro es sustancialmente puro.

Las posiciones "aguas arriba" y "aguas abajo" se determinan con respecto al sentido de flujo del líquido durante su tratamiento.

30 Se denomina "diámetro equivalente" de una sección de área A el diámetro de una sección circular de área idéntica A. Para una sección circular, el diámetro equivalente es por lo tanto igual al diámetro.

Se denomina "plano transversal" un plano perpendicular a la dirección principal de flujo del líquido.

35 Por "que contiene uno" o "que comprende uno", se debe de comprender como "que comprende al menos uno", salvo que se indique lo contrario.

Las expresiones "en particular" o "especialmente" son sinónimas y no son limitativas.

Breve descripción de las figuras

40 Otras características y ventajas de la invención aparecerán también a la lectura de la descripción detallada siguiente y al examen de los dibujos anexos, proporcionados con fines ilustrativos y no limitativos. En estos dibujos,

45 - la figura 1 representa esquemáticamente un ejemplo de instalación de tratamiento;

- las figuras 2a y 2b, 4 y 5 representan en corte longitudinal unos ejemplos de reactores hidrodinámicos; y

- la figura 3 representa un microburbujeador.

50 En las diferentes figuras, unos elementos idénticos o análogos se han señalado con las mismas referencias.

Descripción detallada

55 La figura 1 representa una instalación 10 utilizada en un procedimiento según la invención que comprende un circuito 12 cerrado en el que circula un líquido L. El líquido L, preferentemente acuoso, está cargado de un contaminante orgánico a descomponer. El contaminante orgánico se puede seleccionar en particular del grupo constituido por los acetilenos, los alcoholes, los aldehídos, los alcanos, los compuestos aromáticos, los ácidos carboxílicos, los alcenos, en particular los alquenos clorados, las cetonas, los compuestos orgánicos nitrogenados, las olefinas, los fenoles, los compuestos orgánicos sulfurados, y sus mezclas. El líquido puede también contener unos productos medicamentosos. Una diana 16, en este caso un tanque o un depósito de aguas contaminadas, y un dispositivo de tratamiento 20 según la invención se insertan en un conducto 22 del circuito 12.

60 El circuito 12 puede ser abierto, semi-abierto o cerrado, como se representa, con o sin aportación de líquido, con o sin puesta en contacto del líquido con la atmósfera.

65

La diana no está limitada. La diana puede estar especialmente en un edificio industrial, residencial o terciario, por ejemplo, un hospital, una escuela o una estación de depuración.

5 El dispositivo de tratamiento 20 comprende, desde aguas arriba hacia aguas abajo, una bomba 23, un microburbujeador 25, un reactor hidrodinámico 30, y un filtro 32.

La bomba 23 se inserta aguas arriba o aguas abajo del reactor hidrodinámico 30, preferentemente aguas arriba. Permite poner en circulación el líquido L.

10 La figura 2a representa esquemáticamente un ejemplo de reactor hidrodinámico 30 que sirve de generador de cavitación y de generador de cationes ferrosos.

15 A diferencia de los reactores "sonoquímicos" y en particular ultrasónicos, un generador de cavitación hidrodinámico es eficaz no solamente para los pequeños volúmenes de líquido tratados en laboratorio, sino también para unos volúmenes elevados, como los encontrados en la industria. Además, el dispositivo de tratamiento puede funcionar ventajosamente con aportación de energía muy reducida.

20 Por otro lado, ventajosamente, la cavitación hidrodinámica puede producirse muy simplemente, por el paso de un líquido a través de un estrechamiento tal como una placa de agujeros, un Venturi, un orificio o una simple válvula de estrechamiento.

25 El estrechamiento puede también estar en periferia del conducto en el que circula el líquido, como en modos de realización descritos en el documento EP 0983116. Un estrechamiento periférico puede también obtenerse mediante una esfera dispuesta según el eje del conducto en el que circula el líquido.

30 El reactor hidrodinámico representado, de eje longitudinal X, comprende una caja 111 provista de una entrada 112 y de una salida 114. Preferentemente, comprende unas uniones que permiten la conexión de la entrada y/o de la salida a una canalización, por ejemplo una brida provista de orificios de pernos apta para cooperar con una brida correspondiente de dicha canalización, o una parte macho o hembra a enroscar sobre una parte hembra o mancho, respectivamente, de dicha canalización.

35 La caja 111 contiene un primer módulo de reacción que comprende sucesivamente, desde aguas arriba hacia aguas abajo, un primer bloque 116, preferentemente de un material dieléctrico, una cámara intermedia 124 y un segundo bloque 118 que comprende, preferentemente que está constituido por, un ánodo de hierro.

Preferentemente, la caja 111 es de un primer material conductor eléctricamente, preferentemente de acero inoxidable, y está aislado eléctricamente del segundo bloque 118, por ejemplo mediante una junta elastomérica 119.

40 Los primero y segundo bloques se perforan longitudinalmente por primeros y segundos canales, referenciados 120 y 122, respectivamente.

45 Los primeros canales son preferentemente paralelos los unos de los otros, de eje X. Pueden ser rectilíneos o no. El número de primeros canales es preferentemente superior a 3, superior a 5, superior a 10, superior a 20, superior a 30 y/o inferior a 200, inferior a 150, inferior a 100, inferior a 80, preferentemente inferior a 60. La sección transversal de los canales puede ser cualquiera, por ejemplo circular. En un modo de realización, los primeros canales presentan una sección transversal sustancialmente constante sobre toda su longitud.

50 El diámetro interior equivalente de los primeros canales es preferentemente superior a 2 mm, superior a 10 mm, incluso superior a 15 mm o superior a 20 mm y/o inferior a 50 mm, inferior a 40 mm, inferior a 35 mm. Un diámetro interno equivalente a aproximadamente 30 mm es muy adecuado.

La longitud de los primeros canales es preferentemente superior a 20 mm, superior a 30 mm y/o inferior a 50 mm, preferentemente inferior a 40 mm.

55 El material dieléctrico es preferentemente un plástico, por ejemplo un politetrafluoroetileno (PTFE), un nylon, un polipropileno, un policloruro de vinilo (PVC) o una mezcla de estos materiales. Pueden utilizarse también otros materiales dieléctricos, por ejemplo cerámicos. Preferentemente, estos materiales se seleccionan para generar, por la circulación del líquido, una carga eléctrica estática por tribo-electricización.

60 El PTFE es el material dieléctrico preferido. Este material dieléctrico evita en efecto a la materia sólida del líquido adherirse a la superficie del material dieléctrico.

65 Los segundos canales pueden ser rectilíneos o no. En particular, pueden extenderse según el eje longitudinal del dispositivo. El número de segundos canales es preferentemente superior a 2, superior a 3, superior a 5, superior a 10, superior a 20, superior a 30 y/o inferior a 100, inferior a 80, inferior a 60. La sección transversal de los segundos

ES 2 738 703 T3

canales puede ser cualquiera, por ejemplo circular. En un modo de realización, los segundos canales presentan una sección transversal sustancialmente constante sobre toda su longitud.

5 El diámetro interior equivalente de los segundos canales es preferentemente superior a 2 mm, superior a 4 mm, incluso superior a 5 mm y/o inferior a 15 mm, inferior a 13 mm, inferior a 10 mm, inferior a 8 mm, incluso inferior a 7 mm.

10 En un modo de realización, el diámetro interior equivalente de los segundos canales es superior, incluso 1,1, 1,5, 2 o 3 veces superior al de los primeros canales.

La longitud de los segundos canales es preferentemente superior a 20 mm, superior a 30 mm y/o inferior a 50 mm, inferior a 40 mm.

15 Los segundos canales están delimitados por una pared interna de hierro, dispuesta a lo largo de la trayectoria del líquido a fin de crear, por efecto galvánico, por ejemplo, con el primer material conductor eléctricamente de la caja, unos fenómenos de oxidorreducción que permiten generar unos cationes ferrosos que permiten, por reacción con unos constituyentes oxigenados presentes en el líquido, generar unos radicales hidroxilo. El experto en la materia sabe determinar unas parejas de materiales que permiten obtener tal efecto galvánico.

20 Más preferentemente, el segundo bloque está constituido de dicho hierro. Preferentemente, constituye un ánodo sacrificial que, preferentemente, puede sustituirse.

25 Los primeros canales desembocan aguas arriba, hacia la entrada 112, en la cámara aguas arriba 123, por las aberturas "aguas arriba" 120₁, y opcionalmente aguas abajo, en una cámara intermedia 124, preferentemente cilíndrica, por unas aberturas "aguas abajo" 120₂.

La cámara aguas arriba y/o la cámara intermedia son preferentemente comunes a varios primeros canales, incluso comunes al conjunto de los primeros canales.

30 Preferentemente, los primeros canales no desembocan frente a los segundos canales, lo que impide al líquido que sale de un primer canal y que ha atravesado la cámara intermedia, entrar en un segundo canal siguiendo una trayectoria rectilínea.

35 Los segundos canales 122 (preferentemente todos los segundos canales) desembocan aguas arriba en la cámara intermedia 124, por unas aberturas "aguas arriba" 122₁, y hacia la parte aguas abajo, hacia la salida 114, en una cámara aguas abajo 125 por unas aberturas "aguas abajo" 122₂.

40 Preferentemente, la cámara aguas arriba y/o la cámara intermedia y/o la cámara aguas abajo no están delimitadas por hierro susceptible de crear, por efecto galvánico, por ejemplo, con el primer material conductor eléctricamente de la caja, unos fenómenos de oxidorreducción. Una o varias de ellas pueden estar en particular delimitadas por la caja.

El diámetro de la cámara aguas arriba 123 y/o de la cámara intermedia 124 y/o de la cámara aguas abajo puede ser, por ejemplo de 270 mm.

45 Preferentemente, la longitud de la cámara aguas arriba y/o de la cámara intermedia y/o de la cámara aguas abajo, medida según la dirección del flujo, y en el sistema de coordenadas reducidas de EULER, es superior a $0,5 \cdot L_1$ y/o inferior a $2 \cdot 0,5 \cdot L_1$, siendo L_1 la longitud de dichos canales aguas abajo de la cámara considerada.

50 Preferentemente, la cámara aguas arriba y/o la cámara intermedia y/o la cámara aguas abajo presentan un volumen superior a $0,0001 \text{ dm}^3$, superior a $0,001 \text{ dm}^3$, superior a $0,01 \text{ dm}^3$, superior a $0,1 \text{ dm}^3$ y/o inferior a 20 dm^3 , inferior a 10 dm^3 , inferior a 1 dm^3 .

55 La relación S/Σ puede ser superior a 2, superior a 5, superior a 10, superior a 20, superior a 50, superior a 100, incluso superior a 200 y/o inferior a 1000, inferior a 500, inferior a 400, incluso inferior a 300,

- designando S la sección de la cámara considerada (la cámara intermedia o cámara aguas abajo), medida en un plano transversal inmediatamente aguas abajo de la región en la que los canales aguas arriba de dicha cámara desembocan en dicha cámara;

60 - designando Σ la suma de las secciones transversales de dichos canales medidas en un plano transversal inmediatamente aguas arriba de la región en la que desembocan en dicha cámara.

65 Una relación de S/Σ elevada permite ventajosamente la creación de una contrapresión significativa en la desembocadura de dichos canales, muy eficaces para suprimir las burbujas de cavitación generadas en dichos canales.

Para calcular la relación S/Σ , se toma en consideración todos los canales que desembocan en dicha cámara, aguas arriba de dicha cámara.

La relación S'/Σ' ,

5 - designando S' la sección de la cámara considerada (cámara aguas arriba o cámara intermedia), medida en un plano transversal $P_{S'}$ inmediatamente aguas arriba de las aberturas "aguas arriba" de los canales que desembocan en dicha cámara, aguas arriba de dicha cámara;

10 - designando Σ' la suma de las secciones transversales de dichos canales medidas en un plano transversal $P_{\Sigma'}$ inmediatamente aguas abajo de estas aberturas "aguas arriba",

es preferentemente superior a 2, superior a 5, superior a 10, superior a 20, superior a 50, superior a 100, incluso superior a 200 y/o inferior a 1000, inferior a 500, inferior a 400, incluso inferior a 300.

15 Una relación de S'/Σ' elevada permite ventajosamente una aceleración brusca del líquido en dichos canales, lo que es muy eficaz para generar la cavitación.

La cámara intermedia 124 es de sección transversal constante, $S'=S$.

20 Para calcular la relación S'/Σ' , se toma en consideración todos los canales en cuestión.

Si el reactor hidrodinámico comprende varios módulos de reacción, todas las cámaras del reactor hidrodinámico pueden presentar una relación S/Σ y/o S'/Σ' sustancialmente idéntica.

25 El reactor hidrodinámico constituye un generador de cavitación ya que permite una reducción de la sección de paso del líquido capaz de producir una fuerte turbulencia y una caída muy brusca de la presión en el líquido y así crear, por cavitación, unas burbujas, en particular por incremento del diámetro de las microburbujas, pero también, preferentemente, de nuevas burbujas. Para crear la cavitación, pueden considerarse los reactores hidrodinámicos descritos en la patente EP-B2-680 457, en el documento WO 2011 033476, en el documento EP 0983116 o en la solicitud francés depositada bajo el número 13 50513.

30 El reactor hidrodinámico constituye también un generador de cationes ferrosos y de radicales hidroxilo ya que, gracias a su ánodo de hierro, puede generar unos cationes ferrosos aptos para reaccionar con un constituyente oxigenado para crear unos radicales hidroxilo.

35 El dispositivo de tratamiento comprende también un dispositivo de inyección, en el líquido L, de un fluido oxigenado destinado a reaccionar con los cationes ferrosos para generar unos radicales hidroxilo.

40 El fluido oxigenado es preferentemente el aire y/u oxígeno y/u ozono, y/o una solución acuosa de peróxidos de hidrógeno.

Preferentemente, el líquido se acelera aguas arriba de la inyección, por ejemplo mediante un diafragma 156, siendo la reducción de la sección de paso adecuada para asegurar, por efecto Venturi, un caudal de inyección adecuado.

45 Preferentemente, el dispositivo de inyección está dispuesto aguas abajo de la bomba 23, a una distancia del reactor hidrodinámico preferentemente inferior a 1 metro, preferentemente inferior a 0,5 metro, preferentemente inferior a 0,3 metro, preferentemente inferior a 0,1 metro. Preferentemente, está dispuesto inmediatamente aguas arriba del reactor hidrodinámico.

50 El dispositivo de inyección puede tomar en particular la forma de un microburbujeador 25, preferentemente dispuesto aguas arriba del reactor hidrodinámico. El microburbujeador 25 puede ser integrado en la caja 11 o no.

55 Como se representa en la figura 3, el microburbujeador puede comprender un bloque poroso 152, por ejemplo sinterizado, por ejemplo de aleación cobrizada o de acero inoxidable y un inyector 154, estando el bloque poroso en contacto con el líquido L y estando el inyector 152 dispuesto para permitir una inyección de un gas oxigenado O en el circuito 12. La porosidad se determina preferentemente para dimensionar las microburbujas M inyectadas para que presenten un diámetro inferior a 100 μm , preferentemente inferior a 75 μm , y/o preferentemente superior a 25 μm , preferentemente superior a 50 μm .

60 Un dispositivo de tratamiento según la invención puede también comprender unos medios para separar las partículas en suspensión, por ejemplo unos medios de decantación o un filtro 32, preferentemente dispuestos aguas abajo del reactor hidrodinámico. La filtración permite eliminar los productos procedentes de mineralización y/o de la oxidación avanzada. Mejora la calidad de los líquidos, y así protege los equipamientos y limita los riesgos de

ensuciamiento, de enlodado o de corrosión, así como la bio-proliferación de los microorganismos como las algas o las bacterias.

5 El filtro puede seleccionarse en particular del grupo formado por un filtro de cepillo, un filtro de discos, un filtro con medio granular, una membrana de ultrafiltración, una membrana de nanofiltración, especialmente sola o aguas abajo de una membrana de ultrafiltración, un filtro de cartucho, un filtro de bolsa, un filtro de tamiz y una membrana por ósmosis inversa.

Funcionamiento

10

El funcionamiento de la instalación descrita anteriormente es el siguiente:

El líquido L se arrastra por la bomba 23 en el circuito 12.

15 A la salida de la bomba se carga de microburbujas de fluido oxigenado por el microburbujeador 25. En un modo de realización, sólo se inyecta aire por el microburbujeador 25. Ventajosamente, la inyección de fluido oxigenado aumenta considerablemente la generación de radicales hidroxilo.

20 El líquido L penetra en la caja 11 en la que su flujo se modifica a fin de crear un flujo turbulento susceptible de crear localmente la cavitación.

Más precisamente, el líquido a tratar penetra en la caja 11 por la entrada 112 (flecha F representada en la figura 2a), y la cámara aguas arriba 123.

25 El líquido transita entonces por los primeros canales 120 dispuestos en el primer bloque 116.

30 La entrada en los primeros canales se acompaña de una aceleración brusca del líquido y de una disminución de la presión que conducen a la aparición de cavitación. Las condiciones de realización (caudal, presión) se determinan para que la liberación provoque la cavitación. Con un reactor hidrodinámico IONSCALE BUSTER[®], la velocidad del líquido en la entrada del reactor hidrodinámico (en la cámara aguas abajo 123) es preferentemente superior a 2 m/s y/o inferior a 15 m/s, inferior a 12 m/s, inferior a 10 m/s, inferior a 8 m/s, incluso inferior a 6 m/s, incluso inferior a 4 m/s, y la presión en la entrada del reactor hidrodinámico es preferentemente superior a 1 bar y/o inferior a 20 bares, inferior a 10 bares, incluso inferior a 5 bares.

35 El libro "CAVITATION AND BUBBLE DYNAMICS" de Christopher Earls Brennen en las ediciones Oxford University Press, 1995 describe las condiciones que permiten obtener la cavitación hidrodinámica. La cavitación depende de numerosos factores de los cuales los principales son:

- 40 - la tensión del o de los gases disueltos en el líquido;
- la naturaleza y las características fisicoquímicas del o de los gases presentes en el líquido;
- la temperatura del líquido;
- 45 - la presión del líquido;
- la geometría del reactor hidrodinámico;
- el caudal o la velocidad de paso del líquido.

50 La cavitación conduce a la formación de burbujas de cavitación, llenas de gas, al interior del líquido y/o sobre la capa en límite de las paredes del reactor hidrodinámico.

55 Preferentemente, el generador de cavitación está configurado para generar unas burbujas que presentan, más más del 50% en número, un diámetro comprendido entre 25 µm y 2 mm.

60 Ventajosamente, las condiciones mecánicas y termodinámicas locales muy intensas generadas por la cavitación conducen también a una destrucción de algunos microorganismos, patógenos o no, que podrían estar presentes dentro del líquido.

En los primeros canales, el líquido roza el material dieléctrico. La fricción del líquido sobre el material dieléctrico provoca la acumulación de cargas electrostáticas en la superficie de dicho material dieléctrico, generando así un campo electrostático local capaz de favorecer las reacciones siguientes:

- 65 - precipitación fisicoquímica de algunos iones tales como algunos óxidos metálicos, los carbonatos, los sulfatos, o los fosfatos;

- coagulación de algunas partículas coloidales.

5 Gracias a la presencia del efecto electrostático generado por el material dieléctrico y a la coagulación de las partículas coloidales que resultan de ello, el tamaño de los aglomerados de partículas coloidales puede alcanzar un tamaño suficiente para que se retengan eficaz y económicamente en un filtro.

10 El fluido difásico desemboca entonces en la cámara intermedia 124, que constituye una cámara de implosión. En efecto, la entrada en la cámara intermedia 124 conduce a una disminución de la velocidad, a un aumento brusco de la presión, y a una condensación en el interior de las burbujas de cavitación, lo que provoca la implosión de una mayoría de las burbujas de cavitación.

15 Estas implosiones muy bruscas tienen como resultado la formación de ondas de choque que generan a su vez unos fenómenos fisicoquímicos o termodinámicos y mecánicos, como el estallido de toda materia que se encuentra cerca de las burbujas que implosionan.

20 Así, durante la dislocación de las burbujas de cavitación, se alcanzan presiones muy altas y temperaturas locales muy elevadas: la temperatura dentro de las burbujas puede así alcanzar unos valores del orden de 5000°C y la presión alcanzar unos valores del orden de 500 kg/cm² (K.S. Suslick, Science, Vol. 247, 23 de marzo de 1990, p. 1439-1445).

Por otro lado, un proceso de emulsificación, de homogeneización y de dispersión puede obtenerse gracias a la energía cinética generada por las implosiones de las burbujas de cavitación.

25 Estas condiciones de temperatura y de presión activan, en el interior de una burbuja o en el líquido cercano a dicha burbuja, unas reacciones fisicoquímicas y termodinámicas, en particular la producción de radicales hidroxilo y la precipitación de sales inorgánicas, y en particular unos carbonatos, sulfatos y fosfatos.

30 Las condiciones hidrodinámicas que reinan en la cámara intermedia 124 contribuyen también a la coagulación asegurando una mezcla elevada del líquido. Es por lo tanto ventajoso que la cámara intermedia esté aguas abajo del material dieléctrico, que inicia la coagulación.

35 La cámara intermedia 124 separa las aberturas "aguas abajo" de los primeros canales de las aberturas "aguas arriba" de los segundos canales.

El líquido que sale de la cámara intermedia 124 penetra así en los segundos canales 122 del segundo bloque 118. Preferentemente, los segundos canales no son, no obstante, alineados axialmente con los primeros canales a fin de favorecer la turbulencia y la precipitación ulterior.

40 La penetración del líquido en los segundos canales 122 conduce a una aceleración brusca de su velocidad. La región de transición entre la cámara intermedia 124 y los segundos canales 122 constituye por lo tanto una región de aceleración del flujo, y preferentemente de aparición de cavitación.

45 El efecto de "pila" de tipo "Daniell" generado por la pareja electro-galvánica hierro-grafito o hierro-acero inoxidable provoca una liberación de cationes ferrosos Fe²⁺ dentro del líquido, gracias a la reacción electrolítica que se establece espontáneamente entre el ánodo de hierro y los metales menos reductores de la instalación, en este caso el grafito, el grafeno o el acero inoxidable que constituye la caja.

50 De manera sorprendente también, las condiciones creadas por la implosión de las burbujas de cavitación aumentan la generación de radicales hidroxilo, es decir la eficacia de la reacción de los cationes ferrosos con el constituyente oxigenado. Por lo tanto, es ventajoso que la implosión de las burbujas de cavitación se efectúe en una región en la que los cationes ferrosos reaccionan con el constituyente oxigenado.

55 Los inventores han constatado que las implosiones en la cámara intermedia tienen un efecto sobre la generación de radicales hidroxilo, a pesar de que la cámara intermedia esté aguas arriba de los segundos canales en los que se generan los cationes ferrosos.

60 La eficacia del dispositivo de tratamiento permite así obtener unas reacciones de tipo Fenton con una adición limitada de peróxido de hidrógeno, incluso sin adición de peróxido de hidrógeno, generalmente considerado como nefasto para la salud y el medioambiente.

Además, los cationes ferrosos pueden generarse ventajosamente sin aportación de energía eléctrica. En un modo de realización, el dispositivo comprende, no obstante, un generador eléctrico capaz de añadir unos cationes ferrosos en el líquido. La eficacia del tratamiento se encuentra mejorada.

65

Los radicales hidroxilo, muy reactivos, reaccionan entonces con las moléculas de los compuestos orgánicos para disociarlos, y así reducir la contaminación.

5 En un modo de realización, una instalación utilizada en un procedimiento según la invención comprende, aguas abajo, aguas arriba o en derivación del dispositivo utilizado en un procedimiento según la invención, una unidad de tratamiento biológico a fin de reducir aún más la contaminación.

10 A la salida del segundo bloque 118, el líquido penetra en la cámara aguas abajo 125, lo que permite de nuevo hacer implosionar las burbujas de cavitación.

Después de salirse del reactor hidrodinámico, el líquido atraviesa el filtro 32, lo que permite retener, al menos en parte, las partículas mineralizadas por la oxidación avanzada realizada en el reactor hidrodinámico y otros contaminantes particulares que podrían ser nefastos para la instalación. El líquido prosigue después su trayectoria hacia la diana 16.

15 El dispositivo de tratamiento representado en la figura 2a es muy adecuado cuando el líquido a tratar puede atravesarlo varias veces. El líquido que entra en los primeros canales se carga entonces ventajosamente de cationes ferrosos.

20 El dispositivo de tratamiento representado en la figura 2b es un módulo de tratamiento perfeccionado que es una variante del dispositivo de tratamiento representado en la figura 2a en la que los primero y segundo bloques están invertidos. Este modo de realización es preferido ya que, a partir del primer paso del líquido, el líquido que entra en el primer bloque para sufrir la cavitación está ya cargado de cationes ferrosos.

25 El dispositivo de tratamiento puede utilizarse en todas las aplicaciones en las que un líquido comprende un contaminante orgánico, y en particular en las aplicaciones antes mencionadas o descritas en las patentes y solicitudes de patente antes mencionadas.

30 Como aparece claramente ahora, la invención proporciona una solución de tratamiento limitando el recurso de los aditivos químicos, y en particular el peróxido de hidrógeno, el sulfato de hierro y/o la limadura de hierro clásicamente introducida en los procesos Fenton. Esta solución es aplicable sobre un amplio intervalo de pH del líquido a tratar y resultó ser particularmente eficaz.

35 En particular, la caja 111 podría contener varios módulos de reacción perfeccionados, correspondiendo la cámara aguas abajo de un primer módulo de reacción perfeccionado a la cámara aguas arriba de un segundo módulo de reacción perfeccionado, dispuesto inmediatamente aguas abajo del primer módulo de reacción perfeccionado.

40 La figura 4 representa un modo de realización particularmente ventajoso. Según este modo de realización, la caja 111 comprende un módulo de reacción perfeccionado 115 que comprende un segundo bloque 118 y, aguas abajo del segundo bloque 118, un primer bloque 116', de manera preferida sustancialmente idéntico al primer bloque 116. La cámara intermedia 124 sirve de cámara aguas arriba para el primer bloque 116'. Aguas abajo del primer bloque 116', el reactor hidrodinámico comprende una cámara aguas abajo 114'.

45 En este modo de realización, los primeros canales y los segundos canales presentan una sección longitudinal convergente, después divergente, particularmente eficaz.

Este modo de realización ilustra también que el número de segundos bloques puede ser diferente del número de primeros bloques.

50 La figura 5 ilustra otra variante de un reactor hidrodinámico. Este reactor comprende tres módulos de reacción simplificados, comprendiendo cada módulo de reacción simplificado un segundo bloque de hierro, referenciado 118, 118' y 118'', conformándose los segundos canales para crear la cavitación, y una cámara intermedia referenciada 124, 124' y 124'', respectivamente, que constituye una cámara de implosión de las burbujas de cavitación creadas en dichos segundos canales.

55 Por supuesto, la presente invención no está, no obstante, limitada a los modos de realización descritos y representados.

60 En particular, el líquido tratado puede comprender varias fases líquidas, incluso comprender unas partículas sólidas en suspensión.

Además, el número o la forma de los primeros canales pueden ser diferentes de los de los segundos canales, el número de primeros bloques puede ser idéntico o diferente del número de segundos bloques y el número y la forma de las cámaras pueden ser diversos.

65

Los segundos canales pueden constituir unas cámaras de implosión. En un modo de realización, el líquido que sale de los primeros canales entra directamente en los segundos canales, sin transitar por una cámara intermedia. Sin embargo, la presencia de la cámara intermedia es preferible, ya que favorece la implosión de las burbujas de cavitación. Preferentemente, la entrada en los segundos canales conduce a una descompresión (que resulta de la reducción de la sección de paso). Preferentemente, esta descompresión es suficiente para la producción de las burbujas de cavitación, ventajosamente en el mismo sitio en el que se generan los cationes ferrosos.

Los primeros canales no son obligatoriamente de un material dieléctrico. En un modo de realización, los primeros canales están delimitados internamente, al menos parcialmente, de manera preferida totalmente, por hierro.

Nuevos desarrollos

Un ejemplo de utilización de la cavitación hidrodinámicas se representa en el trabajo de: Pandit A.B., Moholkar V.S., publicado en las páginas del "Chemical Engineering Progress", julio de 1996, p. 57-69. Los inventores han constatado sin embargo que los regímenes de cavitación hidrodinámica no son óptimos. En particular, la intensidad de las reacciones químicas se reduce, y el calentamiento del medio aumenta.

El seguimiento de las búsquedas las ha conducido a nuevos perfeccionamientos.

Se describe también un dispositivo de tratamiento de un líquido que comprende un contaminante orgánico, siendo dicho dispositivo utilizable en un procedimiento según la reivindicación 1.

El dispositivo de inyección es apto para introducir, en el líquido, unas microburbujas de un fluido oxigenado que presenta un diámetro inferior a 120 μm , preferentemente inferior a 100 μm y, preferentemente, superior a 25 μm , preferentemente superior a 40 μm , preferentemente superior a 50 μm . Especialmente, en este modo de realización perfeccionado, un dispositivo de tratamiento puede también comprender una o varias de las características opcionales siguientes:

- el dispositivo de inyección está configurado de manera que

- las microburbujas presenten, en media aritmética, un diámetro inferior a 100 μm , y/o preferentemente superior a 40 μm , y/o

- más del 80% en número de las microburbujas inyectadas presentan un diámetro comprendido entre 40 μm y 120 μm , y/o

- la diferencia entre el tamaño máximo de las microburbujas inyectadas y el tamaño mínimo de las microburbujas inyectadas es inferior a 20 μm ;

- el inyector de microburbujas y la válvula de regulación de presión se ajustan de manera que el radio máximo de las burbujas de cavitación es inferior a 0,9 veces el radio crítico de las burbujas de cavitación;

- el generador de cavitación es un reactor hidrodinámico y/o el generador de cationes ferrosos es una pila de tipo "Daniell" entre hierro y un primer material conductor eléctricamente que presenta un potencial de electrodos superior al hierro;

- el cátodo de dicha pila comprende grafito.

El dispositivo de tratamiento del modo de realización perfeccionado puede, por supuesto, comprender una o varias de las características descritas en la parte de la presente descripción que precede el título "nuevos desarrollos".

Durante nuevos desarrollos, los inventores han descubierto en particular que una oscilación de las burbujas que salen del generador de cavitación favorece la generación de radicales hidroxilo. Después, han buscado algunos parámetros que podrían optimizar el efecto positivo de esta oscilación, y si existían unas relaciones entre estos parámetros.

Los inventores han descubierto en primer lugar el interés de inyectar unas microburbujas calibradas.

Preferentemente, las microburbujas inyectadas tienen un tamaño mediano inferior a 100 μm , preferentemente inferior a 70 μm , preferentemente inferior a 50 μm , preferentemente inferior a 40 μm , preferentemente inferior a 30 μm . Para este fin, es preferible que el dispositivo de inyección comprenda un microburbujeador que comprenda un bloque poroso de porosidad adecuada.

La inyección de microburbujas favorece considerablemente la generación de burbujas más grandes en el generador de cavitación, lo que aumenta la duración de oscilación de estas burbujas, y por lo tanto su eficacia para generar radicales hidroxilo.

5 Preferentemente, más del 80%, más del 90%, más del 95%, incluso sustancialmente el 100% en número de las microburbujas inyectadas presentan un diámetro superior a 25 μm , preferentemente comprendido entre 40 μm y 120 μm , preferentemente comprendido entre 50 μm y 100 μm .

10 Preferentemente, el diámetro de las microburbujas inyectadas es sustancialmente constante. Preferentemente, la diferencia entre el tamaño máximo de las microburbujas inyectadas y el tamaño mínimo de las microburbujas inyectadas es inferior a 30 μm , preferentemente inferior a 20 μm .

15 Por otro lado, los inventores han observado que un generador de cavitación hidrodinámica permite una oscilación de las burbujas a una frecuencia más eficaz que aquella obtenida con unos reactores "sonoquímicos".

Los estudios ha demostrado también que un generador de cationes ferrosos Fe^{2+} que utiliza un proceso Fenton, a continuación "generador Fenton", era muy particularmente adecuado.

20 Preferentemente, el generador Fenton comprende un ánodo sacrificial de hierro y, preferentemente, un cátodo de grafito o que comprende grafito, incluso constituido de grafito.

25 El generador Fenton es preferentemente un generador denominado "galvano Fenton" que funciona de manera pasiva, sin inyección de corriente, a diferencia de un generador denominado "electro Fenton" que necesita una inyección de corriente eléctrica mediante un generador eléctrico.

30 En un generador galvano Fenton preferido, la reacción de reducción electroquímica con cátodo grafito ($\text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$) genera, de manera continua e *in situ*, peróxido de hidrógeno (agente oxidante), mientras que las reacciones de oxidación con el ánodo de hierro ($\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$ y $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^-$) produce los agentes coagulantes ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$).

Los agentes coagulantes favorecen la decantación de los contaminantes.

35 La presencia de iones Fe^{2+} permite generar unos radicales hidroxilo (OH^\bullet) por una reacción de Fenton. Los radicales hidroxilo, que presentan un potencial de oxidación muy elevado, reaccionan rápidamente con la mayoría de los contaminantes orgánicos presentes en el líquido tratado.

40 Para optimizar la oscilación de las burbujas, es necesario que el dispositivo de tratamiento comprenda, aguas abajo del generador de cavitación, preferentemente a una distancia inferior a 2 m, preferentemente inferior a 1 m del generador de cavitación, una válvula de regulación de presión denominada "válvula de contrapresión". Por "válvula de regulación de presión" se entiende cualquier dispositivo que permite modificar la presión en el generador de cavitación, y que permite preferentemente un ajuste continuo.

45 La válvula de regulación de presión se ajusta para hacer oscilar las burbujas aguas abajo del generador de cavitación, es decir de manera que su radio varíe periódicamente. Los inventores han descubierto que, cuanto más prolongada sea la oscilación de las burbujas, mejor es la eficacia del tratamiento. Preferentemente, se maximiza la amplitud de la oscilación.

Preferentemente, la válvula de regulación de presión se controla hidráulicamente.

50 La ecuación de Rayleigh – Plesset y el modelo de Van Wijgarden, bien conocidos por el experto en la técnica, permiten modelizar esta oscilación y por lo tanto determinar los parámetros que permiten optimizarlo.

55 El dispositivo de inyección de microburbujas y la válvula de regulación de presión se ajustan de manera que el radio máximo de las burbujas de cavitación obtenidas sea inferior al radio crítico R_c de las burbujas en la salida del generador de cavitación, preferentemente inferior a $0,9 \cdot R_c$.

60 Los inventores han descubierto que el respeto de esta condición permite optimizar las reacciones químicas de los procedimientos de oxidación avanzada que se producen cada vez que el radio de una burbuja disminuye. El dispositivo de tratamiento es así mucho más eficaz que un dispositivo en el que la implosión de las burbujas es brusca, por ejemplo por contacto con un obstáculo.

R_c es el radio a partir del cual una burbuja no implosiona más y sigue creciendo.

65
$$R_c = (\sigma / 2 \alpha_s)^{1/3},$$

- designando α_s el porcentaje de vacío en el medio /líquido + gas), es decir la relación entre el volumen de gas en el medio y el volumen del medio, aguas abajo del dispositivo de inyección y aguas arriba del generador de cavitación, preferentemente inmediatamente aguas abajo del dispositivo de inyección, y

5 - designando σ el número de cavitación del flujo.

R_c , α_s y σ son unos parámetros bien conocidos por el experto en la técnica, que controlan perfectamente.

10 Para un caudal de inyección determinado, es posible evaluar, por medición o modelización, si las condiciones de tratamiento conducirán a una implosión o no de las burbujas. Actuando sobre la válvula de regulación de presión, es así posible determinar el radio crítico.

15 El porcentaje de vacío α_s es el porcentaje del volumen de medio ocupado por microburbujas. Corresponde así a la cantidad de fluido oxigenado inyectado referido al caudal del líquido L a tratar. Depende, cuando el diámetro de las microburbujas es fijo, del número de microburbujas por unidad de volumen de líquido. Para modificar el porcentaje de vacío, basta por lo tanto con aumentar o disminuir el caudal de fluido oxigenado inyectado.

Finalmente, el número de cavitación del flujo σ es igual a $(P_s - P_v) / (0,5 \cdot \rho \cdot U_s^2)$.

20 - designando P_s la presión del líquido L aguas arriba del generador de cavitación, y que puede modificarse actuando sobre la válvula de regulación de presión, en Pa;

- designando P_v la presión de vapor del líquido L, a 15°C, en Pa,

25 - designando U_s la velocidad del líquido L medida inmediatamente aguas arriba del generador de cavitación (o del generador de cavitación más aguas arriba si el dispositivo de tratamiento comprende varios generadores de cavitación), preferentemente a menos de 50 cm, preferentemente medida a menos de 10 cm aguas arriba de dicho generador de cavitación, clásicamente medida en la canalización en la que el dispositivo de tratamiento se inserta;

30 - designando ρ la densidad del líquido en kg/m^3 .

Para modificar el número de cavitación, basta por lo tanto con modificar el ajuste de la válvula de regulación de presión.

35 Se conoce por el documento EP 0983116 (o US 5 937 906) un aparato de cavitación hidrodinámico que podría utilizarse como generador de cavitación en un dispositivo según la presente invención, con la condición de ajustarse específicamente, para favorecer la oscilación de las burbujas. Según este documento, la dislocación preferida parece ser "instantánea", lo que las condiciones recomendadas anteriormente permiten evitar.

40 Los ensayos siguientes ilustran los rendimientos obtenidos con un dispositivo que presenta los nuevos perfeccionamientos. Estos ensayos se han efectuado en las mismas condiciones de flujo, con los mismos parámetros de inyección de microburbujas. En los dos ensayos, se han inyectado unas microburbujas de aire.

45 En los dos ensayos, el dispositivo comprende el mismo dispositivo de inyección de microburbujas, el mismo generador de cavitación, y la misma cámara de implosión de las burbujas que salen del generador de cavitación. En el segundo ensayo, el dispositivo comprende también un generador de cationes ferrosos Fe^{2+} , en forma de un galvano Fenton con ánodos de hierro y cuerpo de grafito, a diferencia del dispositivo utilizado para el primer ensayo.

50 La densidad ρ del líquido L (agua cargada de p-nitrofenol) era de 1000 kg/m^3 .

La velocidad del líquido L medida inmediatamente aguas arriba del generador de cavitación, U_s , era de 10 m/s.

55 El porcentaje de vacío α_s (porcentaje del volumen de medio ocupado por unas microburbujas) de la inyección era del 0,47%.

El radio de microburbujas inyectadas era de 50 μm .

El número de cavitación σ era de 0,75.

60 El generador de cavitación presentaba un venturi cuya proporción era de 0,5.

La tabla siguiente proporciona la concentración de radicales hidroxilo OH^\bullet generados, en función de la diferencia entre la presión del líquido L aguas arriba del generador de cavitación P_s y la presión de vapor P_v , en las condiciones de funcionamiento del generador de cavitación.

65

La concentración en OH° se ha evaluado mediante el porcentaje de degradación de p-nitrofenol PNP, con la hipótesis de que todos los radicales OH° se utilizan para eso, despreciándose las reacciones de N₂.

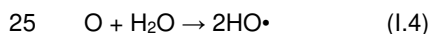
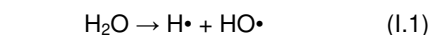
Ps-Pv (MPa)	Concentración OH° (mmol/l) sin ánodo	Concentración OH° (mmol/l) con Fenton Fe/grafito	Factor multiplicador
0,1	0,153	0,510	x 3,3
0,2	0,158	0,606	x 3,8
0,3	0,216	1,029	x 4,8
0,4	0,302	2,014	x 6,7
0,5	0,291	1,532	x 5,3
0,6	0,212	0,885	x 4,2
0,7	0,148	0,494	x 3,3
0,8	0,111	0,370	x 3,3
0,9	0,088	0,295	x 3,3

5 Utilizando el procedimiento de la invención, el dispositivo llega a presentar un poder de oxidación destacable, superior a un factor comprendido entre 3 y 6 con respecto a al de un procedimiento que utiliza un dispositivo desprovisto de generador Fenton, que presenta a su vez unos rendimientos mejorados si se compara con un procedimiento que utiliza un dispositivo desprovisto de dispositivo de inyección de microburbujas.

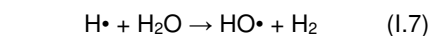
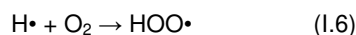
10 Sin estar limitados por esta teoría, los inventores explican los resultados obtenidos de la manera siguiente:

Bajo atmósfera de oxígeno, el fenómeno de cavitación del agua conduce a la formación de radicales hidroxilo HO•, y de peróxido de hidrógeno H₂O₂.

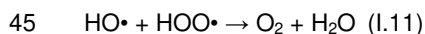
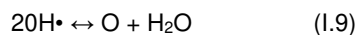
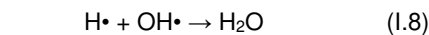
15 El mecanismo comprende una primera etapa de descomposición homolítica de las moléculas de agua y de oxígeno en las burbujas de cavitación bajo el efecto de altas temperaturas desarrolladas. Se forman entonces los radicales HO•, H• y HOO• así como los átomos de oxígeno (O):



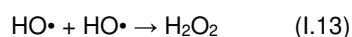
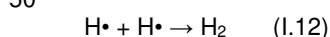
La captura de los radicales H• por los átomos y las moléculas de oxígeno en la burbuja y en la superficie, lleva a un aumento de la concentración de los radicales HO• y HOO•:

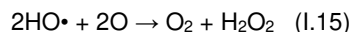
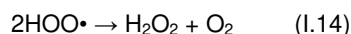


La mayoría de estos radicales se combinará en fase gaseosa, es decir en el interior de la burbuja, para reformar el agua, el oxígeno y los átomos de oxígeno:



Los inventores han estimado que aproximadamente un 10% de los radicales hidroxilo formados se difunden hacia el líquido y aproximadamente un 90% de los radicales hidroxilo formados se combinan en la interfaz de las burbujas de cavitación para formar H₂ y H₂O₂ según las reacciones siguientes:





5 La presencia del generador de cationes ferrosos Fe^{2+} aprovecha el producto de estas reacciones hidroxilos para generar una gran cantidad de nuevos radicales hidroxilo, denominados "secundarios", lo que permite multiplicar la eficacia del tratamiento.

10 Ventajosamente, el generador de cationes ferrosos Fe^{2+} permite también producir unos coagulantes $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$.

Como aparece claramente ahora, la invención propone así una combinación de tres elementos, a saber:

- un inyector de microburbujas,

15 - un generador de cavitación, y

- un generador de cationes ferrosos Fe^{2+} .

20 Estos tres elementos, dispuestos sucesivamente desde aguas arriba hacia aguas abajo, cooperan de manera estrecha para un resultado común, a saber la generación de un gran número de radicales hidroxilo, y finalmente una eficacia de tratamiento máximas.

25 Más precisamente, la inyección de microburbujas permite generar muchas más burbujas oscilantes que produciría la única cavitación del líquido. Las microburbujas actúan en efecto como gérmenes que facilitan la generación de burbujas oscilantes en el generador de cavitación. Las burbujas puestas en oscilación en el generador de cavitación actúan como tantos microrreactores que producen unos radicales hidroxilo a cada oscilación.

La inyección de microburbujas tiene por lo tanto un efecto determinante sobre la producción de radicales hidroxilo.

30 La optimización del radio crítico de las burbujas oscilantes favorece la oscilación, y por lo tanto el número de radicales hidroxilo generados por cada burbuja.

35 Finalmente, la oscilación de las burbujas produce peróxido de hidrógeno. Transformando este peróxido de hidrógeno, el generador de cationes ferrosos decuplica el número de radicales hidroxilo.

40 La combinación de una inyección de microburbujas, de un generador de cavitación parametrado para favorecer la oscilación de las burbujas en salida del generador de cavitación y de un generador de cationes ferrosos Fe^{2+} conduce a unos rendimientos destacables. En particular, permite producir *in situ*, sobre grandes volúmenes de líquido, unos radicales reactivos, con poco o ningún producto químico, con una mineralización muy elevada, incluso total, de los contaminantes y con una cinética de degradación muy rápida.

45 El procedimiento de tratamiento según la invención se puede utilizar especialmente para tratar unos líquidos cargados de materia orgánica, pero también agua de los circuitos primarios de las centrales nucleares, o más generalmente los líquidos acuosos contaminados por unos iones metálicos radioactivos. El procedimiento de tratamiento según la invención permite en efecto precipitar y coagular esta contaminación, después extraerla del líquido.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de tratamiento de un líquido acuoso que contiene un contaminante orgánico, comprendiendo dicho procedimiento una etapa que consiste en tratar dicho líquido en una instalación (10) de tratamiento haciéndole circular en un dispositivo de tratamiento (20) en condiciones termodinámicas adaptadas para generar la cavitación y unos cationes ferrosos, comprendiendo dicha instalación un circuito (12) en el que se inserta una diana (16) y conteniendo dicho dispositivo de tratamiento de dicho líquido que sale de la diana, conteniendo el líquido a tratar un constituyente oxigenado capaz de reaccionar con dichos cationes ferrosos para generar unos radicales hidroxilo,
- comprendiendo dicho dispositivo de tratamiento (20):
- un dispositivo de inyección (25), apto para introducir, en el líquido, unas microburbujas de un fluido oxigenado que presenta un diámetro inferior a 120 μm y superior a 25 μm , conteniendo dicho fluido oxigenado un constituyente oxigenado apto para reaccionar con unos cationes ferrosos Fe^{2+} para generar unos radicales hidroxilo,
 - un generador de cavitación (116) aguas abajo del dispositivo de inyección (25) y apto para generar, por cavitación, unas burbujas dentro de dicho líquido, denominadas "burbujas de cavitación",
 - una cámara de implosión de dichas burbujas de cavitación,
 - una válvula de contrapresión aguas abajo del generador de cavitación (116),
 - un generador de cationes ferrosos Fe^{2+} (118),
- estando la cámara de implosión de las burbujas de cavitación (124) dispuesta en una región en la que el líquido contiene dichos cationes ferrosos, el dispositivo de inyección de microburbujas (25) y estando la válvula de contrapresión ajustada de manera que el radio máximo de las burbujas de cavitación sea inferior al radio crítico de las burbujas de cavitación.
2. Procedimiento de tratamiento según la reivindicación anterior, en el que el dispositivo de inyección está configurado de manera que
- las microburbujas presenten, en media aritmética, un diámetro inferior a 100 μm y superior a 40 μm , y/o
 - más del 80% en número de las microburbujas inyectadas presentan un diámetro comprendido entre 40 μm y 120 μm , y/o
 - la diferencia entre el diámetro máximo de las microburbujas inyectadas y el diámetro mínimo de las microburbujas inyectadas es inferior a 20 μm .
3. Procedimiento de tratamiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que las microburbujas inyectadas presentan un diámetro inferior a 100 μm .
4. Procedimiento de tratamiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el dispositivo de inyección es un microburbujeador (25).
5. Procedimiento de tratamiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el inyector de microburbujas y la válvula de contrapresión se ajustan de manera que el radio máximo de las burbujas de cavitación sea inferior a 0,9 veces el radio crítico de las burbujas de cavitación.
6. Procedimiento de tratamiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el generador de cavitación es un reactor hidrodinámico (30) y/o el generador de cationes ferrosos es una pila de tipo "Daniell" entre hierro y un primer material conductor eléctricamente que presenta un potencial de electrodos superior al hierro.
7. Procedimiento de tratamiento según la reivindicación anterior, en el que el cátodo de dicha pila comprende grafito y/o grafeno.
8. Procedimiento de tratamiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el generador de cavitación y/o el generador de cationes ferrosos se incorporan en un reactor hidrodinámico (30) que comprende
- unos primeros canales (120) que desembocan aguas abajo en una cámara intermedia (124), provocando el paso del líquido en los primeros canales su aceleración y la generación de dichas burbujas, que constituye dicha cámara de implosión;
 - unos segundos canales (122) que desembocan aguas arriba en dicha cámara intermedia, estando los segundos canales delimitados internamente por hierro.

9. Procedimiento de tratamiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el fluido oxigenado es aire y/o peróxido de hidrógeno y/o ozono.
- 5 10. Procedimiento de tratamiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que utiliza un dispositivo de tratamiento que comprende una pluralidad de módulos de reacción denominados "perfeccionados", estando cada módulo perfeccionado (115) constituido, desde aguas arriba hacia aguas abajo, por
- 10 - una cámara aguas arriba (123) opcional,
- un segundo bloque (118) que comprende una pluralidad de segundos canales (122) delimitados internamente, al menos parcialmente, por hierro,
- 15 - opcionalmente, una cámara intermedia (124),
- un primer bloque (116, 116') que comprende una pluralidad de primeros canales (120), provocando el paso del líquido en los primeros canales su aceleración y la generación de burbujas de cavitación, y
- 20 - una cámara aguas abajo (114'), provocando el paso del líquido en la cámara aguas abajo su ralentización y la implosión de las burbujas de cavitación.
11. Procedimiento de tratamiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que utiliza un dispositivo de tratamiento que comprende un módulo de reacción denominado "simplificado" constituido desde aguas arriba hacia aguas abajo, por un bloque (118, 118', 118'') que comprende unos canales al menos parcialmente delimitados por hierro y conformados para provocar la generación de burbujas de cavitación, y una cámara de implosión (124, 124', 124'') dispuesta aguas abajo de dichos canales y conformada para provocar una implosión de dichas burbujas de cavitación generadas en dichos canales al menos parcialmente delimitados por hierro.
- 25
12. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que
- 30 - el contaminante orgánico se selecciona del grupo formado por los compuestos orgánicos volátiles, semi-volátiles los PCB, los pesticidas, los herbicidas, las dioxinas, los furanos, los productos explosivos, y sus productos de degradación, los productos húmicos, los colorantes; y/o
- 35 - el líquido a tratar procede de la producción de petróleo o de gas, de extracción minera, de fractura hidráulica, de un registro o de un tratamiento de agua, potable o no; y/o
- el líquido a tratar presenta una demanda química de oxígeno superior a 100 mg/l.

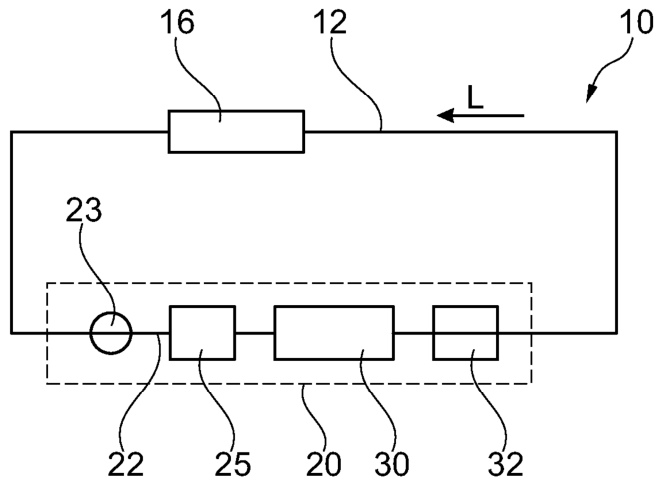


Fig. 1

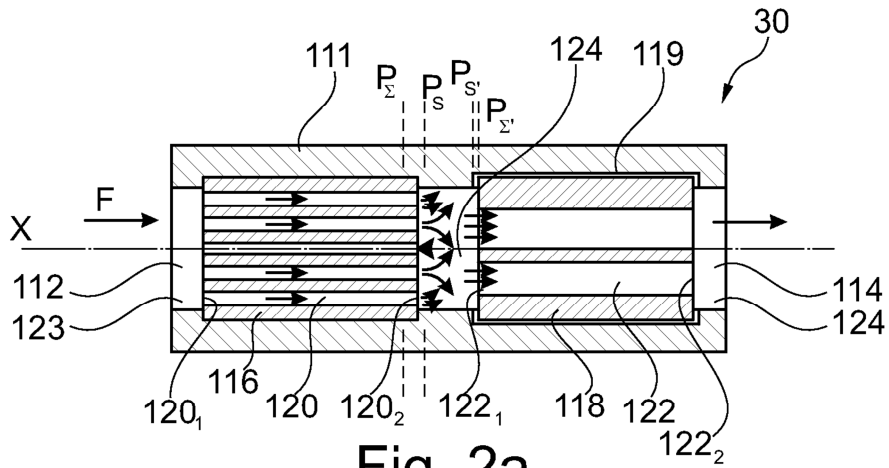


Fig. 2a

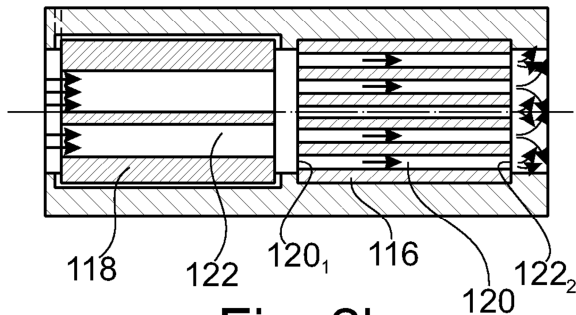


Fig. 2b

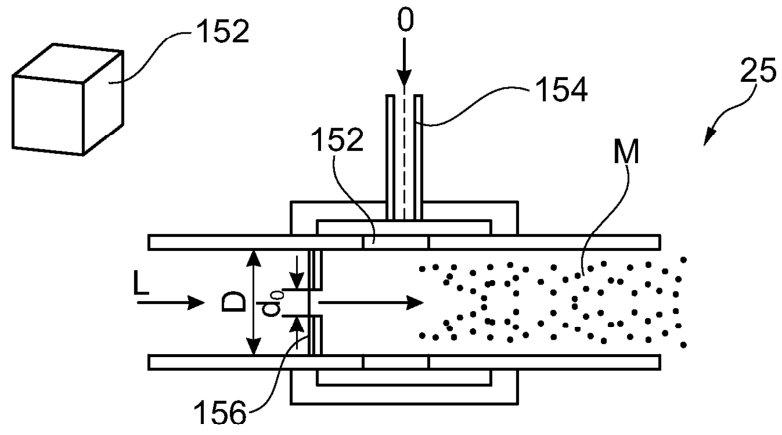


Fig. 3

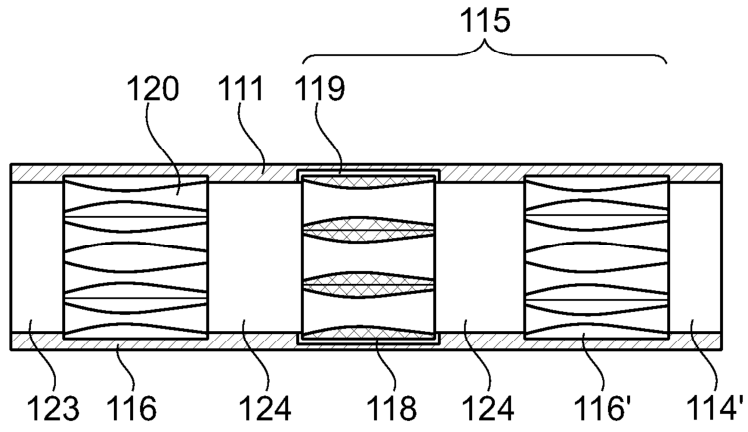


Fig. 4

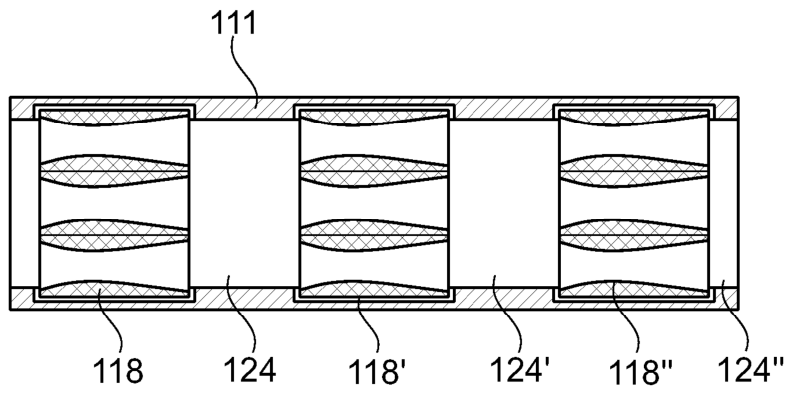


Fig. 5