

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 82 11388

(54) Composition de traitement, son procédé de fabrication et son utilisation pour le traitement des eaux d'égout.

(51) Classification internationale (Int. Cl.³). C 02 F 1/72, 3/02.

(22) Date de dépôt..... 29 juin 1982.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : *Grande-Bretagne, 30 juin 1981, n° 81/20175.*

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 52 du 31-12-1982.

(71) Déposant : Société dite : TIOXIDE GROUP LTD., résidant en Grande-Bretagne.

(72) Invention de : David Eric List.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Beau de Loménie,
55, rue d'Amsterdam, 75008 Paris.

La présente invention concerne une composition de traitement, sa fabrication et son utilisation et, en particulier, des compositions appropriées pour le traitement des eaux d'égouts.

La composition pour le traitement des eaux d'égouts
5 selon l'invention comprend une solution aqueuse de sulfate ferrique et de nitrate ferrique dans un rapport molaire sulfate ferrique/nitrate ferrique de 1:0,5 à 1:3 et, facultativement, jusqu'à 2,5 moles d'acide nitrique par mole de sulfate ferrique.

L'invention concerne également un procédé pour la
10 fabrication d'une composition telle que définie ci-dessus, qui consiste à faire réagir en solution aqueuse l'acide nitrique avec le sulfate ferreux (en l'absence d'acide sulfurique ajouté séparément), la quantité d'acide nitrique étant suffisante pour produire du sulfate ferrique et du nitrate ferrique en solution et la réaction
15 étant effectuée à une température d'au moins 60°C et pas plus de 100°C.

L'invention concerne également un procédé pour le traitement des eaux d'égouts, qui consiste à déceler une déficience apparente ou potentielle en oxygène libre dans une masse d'eau
20 d'égout et à ajouter à l'eau d'égout une composition selon l'invention de manière à réduire la production de sulfures nocifs.

La présente invention concerne une composition qui est éminemment appropriée pour l'utilisation dans le traitement des eaux d'égouts. Les bactéries présentes dans les eaux d'égouts dans
25 des conditions où l'alimentation en oxygène (air) est déficiente tendent à réagir avec les ions sulfates en solution et à produire des sulfures nocifs, tels que le sulfure d'hydrogène gazeux qui peut être une gêne pour les personnes dans le voisinage. Ces conditions peuvent facilement apparaître dans les égouts dits égouts
30 principaux montants à travers lesquels les eaux d'égouts sont pompées et dans les réservoirs de stockage ou dans d'autres égouts, tels que les égouts à gravité, spécialement ceux existant sous les climats chauds.

L'addition d'une composition selon l'invention
35 fournit des nitrates que les bactéries présentes dans l'eau d'égout métabolisent de préférence aux sulfates, et la teneur en sulfures

toxiques dans l'effluent est réduite.

La composition selon l'invention qui est appropriée pour le traitement des eaux d'égouts est une solution aqueuse de sulfate ferrique et de nitrate ferrique dans une gamme particulière de rapports molaires. Le rapport molaire du sulfate ferrique au nitrate ferrique est de 1:0,5 à 1:3, de préférence de 1:0,75 à 1:1,25 et, plus particulièrement, d'environ 1:1.

Si on le désire, la composition peut contenir de l'acide nitrique libre qui peut provenir d'un excès ajouté au début de la fabrication de la composition, ou bien on peut l'ajouter après la préparation de la composition. Les proportions molaires sulfate ferrique/nitrate ferrique/acide nitrique dans la composition selon l'invention peuvent être de 1:0,5:0 à 1:3:2,5. Dans la présente description, on détermine les rapports molaires en utilisant pour le sulfate ferrique, le nitrate ferrique et l'acide nitrique les formules suivantes $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ et HNO_3 , respectivement.

On peut fabriquer la composition selon l'invention en mélangeant le sulfate ferrique, le nitrate ferrique et facultativement l'acide nitrique libre en solution aqueuse dans les proportions désirées, mais on forme de préférence le mélange de sulfate ferrique et de nitrate ferrique in situ en solution aqueuse par l'oxydation du sulfate ferreux.

La source de sulfate ferreux peut être avantageusement le sulfate heptahydraté $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ que l'on obtient comme sous-produit dans la fabrication de pigments de dioxyde de titane dans le procédé dit "au sulfate". Dans ce procédé, on fait digérer une source de dioxyde de titane (telle que l'ilménite ou une scorie) avec l'acide sulfurique concentré et, après dissolution du gâteau produit, on obtient une solution de sulfate de titanyle contenant du fer. Ensuite, on fait cristalliser ce sulfate ferreux heptahydraté et on le sépare.

Le sulfate ferreux heptahydraté obtenu à partir du procédé au sulfate peut contenir en association une faible quantité d'acide sulfurique et, normalement, la quantité de cet acide est inférieure à 2% en poids, par rapport au sulfate heptahydraté. De préférence, la quantité est aussi faible que l'on peut convenablement l'obtenir, mais on peut tolérer sans difficulté dans le procédé pour

la fabrication de la composition des quantités de moins de 0,5% en poids, par exemple d'environ 0,2% en poids, d'acide, par rapport au sulfate ferreux heptahydraté.

- Selon le procédé de l'invention, la réaction avec
- 5 l'acide nitrique est effectuée sans addition d'acide sulfurique. On entend par là qu'il ne doit y avoir que l'acide sulfurique associé avec le sulfate heptahydraté et, comme on l'a déjà indiqué, celui-ci doit seulement être présent au plus en faibles quantités.

- La réaction d'oxydation est ordinairement effectuée
- 10 par addition de sulfate ferreux heptahydraté finement divisé à de l'acide nitrique aqueux ayant une concentration de 20 à 70% en poids en quantité telle qu'il y ait production de sulfate ferrique et de nitrate ferrique. Le mélange de réaction est contenu dans un récipient convenable quelconque qui peut être en acier inoxydable et le
- 15 courant gazeux effluent contenant de l'oxyde nitrique est épuré avant décharge dans l'atmosphère.

- On préfère ajouter le sulfate ferreux heptahydraté à l'acide de manière contrôlée et à un débit tel que le gaz effluent produit contienne encore de l'oxygène pour qu'une épuration appropriée
- 20 du courant gazeux puisse avoir lieu avant la décharge dans l'atmosphère. L'addition de sulfate ferreux heptahydraté est effectuée de manière convenable au moyen d'un dispositif d'alimentation à vis, de manière à obtenir un débit d'addition connu.

- La réaction est effectuée à une température de pas
- 25 moins de 60°C pour éviter la production de nitrososulfate ferreux dans la solution. La température ne doit pas dépasser 100°C, sinon, l'hydrolyse des produits peut avoir lieu. De préférence, la réaction est effectuée dans la gamme de températures de 70 à 85°C et, en particulier, à environ 75°C.

- La température est maintenue par application de
- 30 chaleur au récipient de réaction et le débit d'addition du sulfate ferreux heptahydraté est choisi de telle sorte que la température ne tombe pas au-dessous de 60°C à un instant quelconque.

- La réaction peut être effectuée en continu ou en
- 35 discontinu (ce procédé étant généralement le plus facile à contrôler). Dans le procédé en discontinu, l'addition du sulfate ferreux heptahydraté à l'acide est poursuivie jusqu'à ce que l'on ait ajouté la

quantité désirée, selon la quantité d'acide utilisée. La réaction est terminée lorsque l'on a ajouté la totalité du sulfate ferreux heptahydraté. Lorsque la réaction est terminée, on analyse habituellement le produit pour contrôler la composition du produit et
5 permettre d'effectuer éventuellement tout réglage nécessaire. Par exemple, on peut régler la concentration des composants ferriques dans la solution aqueuse par addition d'eau, ou bien on peut ajouter de l'acide nitrique en quantités comprises dans la gamme précédemment indiquée.

10 De manière caractéristique, la composition d'emploi a, par exemple, une teneur totale en sulfate ferrique et nitrate ferrique comprise entre 25 et 60% en poids et, plus particulièrement, de 30 à 45% en poids. La composition peut être diluée avant son utilisation dans le traitement des eaux d'égouts.

15 Le traitement des eaux d'égouts par la composition selon l'invention est un moyen intéressant pour maintenir "en vie" les eaux d'égouts et garantit que les bactéries restent actives pendant le déplacement des eaux d'égouts vers les installation de traitement et pendant le stockage dans des réservoirs de stockage
20 lorsqu'il existe un défaut en oxygène disponible.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois en limiter la portée.

EXEMPLE 1

On place 250 cm³ d'acide nitrique (à 60% en poids)
25 et 400 cm³ d'eau dans un b cher en verre et on chauffe le mélange à 75 C au moyen d'une plaque chaude. On place le b cher dans une hotte pendant le chauffage et la réaction ultérieure. On ajoute 675 g de sulfate ferreux heptahydraté du commerce par petites portions, tandis que l'on ajoute l'acide, l'addition du sulfate heptahydraté s'effectuant en une durée de 45 min et la température étant
30 maintenue pendant l'addition entre 75 et 80 C.

A la fin de l'addition, on obtient une solution aqueuse de sulfate ferrique et de nitrate ferrique. La solution contient le sulfate ferrique et le nitrate ferrique dans un rapport
35 molaire de 1:1.

Le produit ainsi obtenu est éminemment approprié pour le traitement des eaux d'égouts.

EXEMPLE 2

On répète la réaction effectuée à l'exemple 1, mais en utilisant 156 cm³ de l'acide nitrique et 475 cm³ d'eau avec la même quantité de sulfate ferreux heptahydraté du commerce. Le produit obtenu est une solution aqueuse de sulfate ferrique et de nitrate ferrique dans le rapport molaire de 1:0,6. Ce produit est éminemment approprié pour le traitement des eaux d'égouts.

EXEMPLE 3

On répète l'expérience décrite à l'exemple 1, mais en utilisant 300 cm³ d'acide nitrique ayant une concentration de 60% en poids et 360 cm³ d'eau. On utilise à nouveau 675 g de sulfate ferreux heptahydraté du commerce. Le produit obtenu est une solution contenant du sulfate ferrique, du nitrate ferrique et de l'acide nitrique dans les proportions molaires 1:1:0,75. Ce produit est également éminemment approprié pour le traitement des eaux d'égouts.

Il est entendu que l'invention n'est pas limitée aux modes de réalisation préférés décrits ci-dessus à titre d'illustration et que l'homme de l'art peut apporter diverses modifications et divers changements sans toutefois s'écarter du cadre et de l'esprit de l'invention.

RE V E N D I C A T I O N S

1 - Composition pour le traitement des eaux d'égouts, caractérisée en ce qu'elle consiste en une solution aqueuse de sulfate ferrique et de nitrate ferrique dans un rapport molaire de 1:0,5 à 1:3 et facultativement jusqu'à 2,5 moles d'acide nitrique par mole de sulfate ferrique.

2 - Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le rapport molaire du sulfate ferrique au nitrate ferrique est de 1:0,75 à 1:1,25 et de préférence de 1:1.

3 - Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que la quantité totale de sulfate ferrique et de nitrate ferrique est de 25 à 60% en poids de la composition, et de préférence de 30 à 45% en poids de la composition.

4 - Procédé pour la fabrication d'une composition selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on fait réagir une solution aqueuse d'acide nitrique avec le sulfate ferreux (sans addition séparée d'acide sulfurique), la quantité d'acide nitrique étant suffisante pour produire du sulfate ferrique et du nitrate ferrique en solution et la réaction étant effectuée à une température d'au moins 60°C et pas plus de 100°C.

5 - Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que l'acide sulfurique éventuellement associé avec le sulfate ferreux est présent en quantité de moins de 0,5% en poids d'acide, par rapport au sulfate ferreux.

6 - Procédé selon la revendication 4 ou 5, caractérisé en ce que le sulfate ferreux est du sulfate ferreux heptahydraté solide finement divisé et on l'ajoute à de l'acide nitrique aqueux ayant une concentration de 20 à 70% en poids.

7 - Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que le sulfate ferreux heptahydraté est ajouté à l'acide nitrique à une vitesse telle que le gaz effluent produit contienne encore de l'oxygène pour que l'épuration appropriée du courant gazeux puisse avoir lieu avant la décharge dans l'atmosphère.

8 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 à 7, caractérisé en ce que la réaction est effectuée à une tempé-

rature de 70 à 85°C.

5 9 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 à 8, caractérisé en ce que l'on ajoute de l'eau ou une quantité supplémentaire d'acide nitrique après la fin de la réaction pour ajuster comme on le désire la concentration des composants ferriques.

10 10 - Procédé pour le traitement des eaux d'égouts, caractérisé en ce que l'on décèle une déficience apparente ou potentielle en oxygène libre dans une masse d'eaux d'égouts et on ajoute ensuite à l'eau d'égout une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5.

11 - Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que l'on dilue ladite composition par l'eau avant son utilisation.