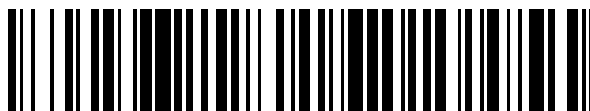


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 774 289**

51 Int. Cl.:

| | | | |
|--------------------|-----------|--------------------|-----------|
| C09C 1/24 | (2006.01) | C02F 103/34 | (2006.01) |
| C01G 49/06 | (2006.01) | | |
| B01J 10/00 | (2006.01) | | |
| B01D 53/00 | (2006.01) | | |
| B01D 53/56 | (2006.01) | | |
| B01J 8/00 | (2006.01) | | |
| B01D 53/78 | (2006.01) | | |
| C02F 1/58 | (2006.01) | | |
| C09D 17/00 | (2006.01) | | |
| C02F 101/16 | (2006.01) | | |

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.11.2013 PCT/CN2013/086804**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **14.05.2015 WO15066905**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.11.2013 E 13896932 (4)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.01.2020 EP 3066158**

54 Título: **Producción de pigmento de óxido de hierro rojo**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.07.2020

73 Titular/es:
LANXESS DEUTSCHLAND GMBH (100.0%)
Kennedyplatz 1
50569 Köln, DE

72 Inventor/es:
CZAPLIK, WALDEMAR;
KISCHKEWITZ, JÜRGEN;
OEHLERT, WOLFGANG;
LI, HUAJUN;
HOLTMANN, UDO;
KETTELER, GUIDO;
BLANKEMEYER-MENGE, BIRGIT y
BARDOUN, ALFRED

74 Agente/Representante:
VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 774 289 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

Producción de pigmento de óxido de hierro rojo

5 La presente invención se refiere a un proceso mejorado para la producción de pigmentos de óxido de hierro rojos mediante el proceso de Penniman con nitrato (también denominado proceso de nitrato o proceso de rojo directo).

10 Los óxidos de hierro se emplean en muchas áreas de la industria. Se utilizan, por ejemplo, como pigmentos de color en cerámica, materiales de construcción, plásticos, tintas, pinturas y papel, sirven como base para diversos catalizadores o materiales de soporte, y son capaces de adsorber o absorber contaminantes. Los óxidos de hierro magnéticos encuentran aplicaciones en medios de memoria magnética, tóner o ferrofluidos, o en aplicaciones médicas tales como, por ejemplo, como agentes de contraste para tomografía por resonancia magnética.

15 Los óxidos de hierro se pueden obtener mediante reacciones de precipitación acuosa e hidrólisis de sales de hierro (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH Weinheim 2006, Capítulo 3,1 .1. Iron Oxide Pigments, pág. 61-67). Los pigmentos de óxido de hierro a través del proceso de precipitación se producen a partir de soluciones de sales de hierro y compuestos alcalinos en presencia de aire. A través del control dirigido de la reacción, también es posible de este modo preparar partículas de goetita, magnetita y magemita finamente divididas. Los pigmentos rojos producidos mediante este proceso, sin embargo, presentan una saturación de color comparativamente baja y, por lo tanto, se emplean principalmente en la industria de los materiales de construcción.

25 Sin embargo, la preparación acuosa de hematita finamente dividida, correspondiente a la modificación de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, es mucho más complicada. Como resultado de la utilización de una etapa de maduración, también es posible producir hematita mediante precipitación acuosa directa con la adición de un óxido de hierro finamente dividido en la modificación de magemita, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, o modificación de lepidocrocita, $\gamma\text{-FeOOH}$, como material del núcleo [documentos US 5.421.878; EP0645437; WO 2009/100767].

30 Un método adicional para la producción de pigmentos de óxido de hierro rojo es el proceso Penniman (documentos US 1.327.061; US 1.368.748; US 2.937.927; EP 1106577A; US 6.503.315). En ese proceso, los pigmentos de óxido de hierro se preparan disolviendo y oxidando el hierro metálico con la adición de una sal de hierro y un núcleo de óxido de hierro. De acuerdo con lo anterior, en SHEN, Qing; SUN, Fengzhi; Wujijian Gongye 1997, (6), 5-6 (CH), Wujijian Gongye Bianjib, (CA 128:218378n) se divulga un proceso en el que el ácido nítrico diluido actúa a una temperatura elevada sobre el hierro. Esto produce una suspensión nuclear de hematita. Esta suspensión se construye de una manera convencional para formar una suspensión de pigmento rojo y el pigmento se aísla de esta suspensión, si se desea, de una manera que es habitual *per se*. Sin embargo, la saturación de color de los pigmentos rojos producidos mediante este proceso es comparativamente baja, similar a la saturación de color de un producto comercial de calidad 130 y, por lo tanto, estos pigmentos se usan principalmente en la industria de los materiales de construcción. El documento EP 1106577A divulga una variante del proceso de Penniman, que abarca la exposición de hierro a ácido nítrico diluido a temperatura elevada con el fin de producir núcleos, es decir, óxidos de hierro finamente divididos que tienen un tamaño de partícula de menos de o igual a 100 nm. La reacción del hierro con ácido nítrico es una reacción compleja y, dependiendo de las condiciones experimentales, puede dar lugar bien a la pasivación del hierro y, por lo tanto, hasta el punto muerto de reacción, o a la disolución del hierro con la formación de nitrato de hierro disuelto. Ambas rutas de reacción son indeseables y la producción de hematita finamente dividida se lleva a cabo solo en ciertas condiciones. El documento EP 1106577A describe tales condiciones para la producción de hematita finamente dividida. El hierro se lleva a reacción con ácido nítrico diluido a temperaturas de entre 90 y 99 °C. El documento WO 2013/045608 describe un proceso de producción de pigmentos de óxido de hierro rojos en el que se ha mejorado la etapa de reacción de la producción de los núcleos, es decir, hematita finamente dividida que tiene un tamaño de partícula de menos de o igual a 100 nm.

50 Estos procesos inherentemente eficientes, que permiten la producción directa de óxidos de hierro rojos de alta calidad con una gran variación en los valores de color, sufren sin embargo los siguientes inconvenientes:

1. Emisión de óxidos de nitrógeno de la fórmula NO_m , en la que el nitrógeno puede tener diferentes números de oxidación entre +1 y +5. Los óxidos de nitrógeno pueden ser tóxicos (siendo ejemplos los gases nitrosos NO , NO_2 y N_2O_4 , también identificados en general como " NO_x "); generan contaminación, destruyen la capa de ozono de la atmósfera con irradiación UV y son gases invernadero. El monóxido de dinitrógeno es específicamente un gas de efecto invernadero más fuerte que el dióxido de carbono en un factor de aproximadamente 300. Es más, ahora se considera que el monóxido de dinitrógeno es el asesino más potente del ozono. En el caso del proceso de Penniman con ácido nítrico, los gases nitrosos NO y NO_2 y el monóxido de dinitrógeno también se forman en cantidades significativas.

2. El proceso de Penniman con ácido nítrico da lugar a aguas residuales que contienen nitrógeno, que contienen cantidades significativas de nitratos, nitritos y compuestos de amonio.

65 3. El proceso de Penniman con ácido nítrico requiere mucha energía, ya que implica tener que calentar grandes volúmenes de soluciones acuosas hasta temperaturas de 60 °C a 120 °C mediante suministro de energía

externa. Adicionalmente, como resultado de la introducción de gases que contienen oxígeno como agentes oxidantes en la mezcla de reacción, se elimina la energía de la mezcla de reacción (arrastré con vapor) y debe suministrarse de nuevo en forma de calor.

- 5 Por tanto, el objetivo era proporcionar un proceso eficiente y respetuoso con el medio ambiente para la producción de pigmentos de óxido de hierro rojos que evite las desventajas indicadas anteriormente, con, por una parte, la producción de pigmentos de óxido de hierro rojos con un amplio espectro de color con un rendimiento elevado y, por otra parte, se minimizan la fracción de subproductos que contienen nitrógeno emitidos al medio ambiente.
- 10 Ahora se ha descubierto un proceso de producción de pigmentos de óxido de hierro rojos que logra este objetivo. Se divulga además un aparato en el que este proceso puede llevarse a cabo a escala industrial.

El proceso de la invención comprende al menos las etapas de:

- 15 a) preparar una solución de nitrato de hierro (II) por reacción del hierro con ácido nítrico, de modo que se produce una primera corriente que contiene óxido de nitrógeno, y, opcionalmente, después separar cualquier hierro sin reaccionar de la solución de nitrato de hierro (II) preparada de este modo, en donde en la etapa a) se hacen reaccionar de 0,4 a 10 moles de hierro por mol de ácido nítrico a una temperatura de 60 ° o menos, preferiblemente de 10 a 60 °C, para dar una solución de nitrato de hierro (II);
- 20 b) preparar una suspensión acuosa de núcleo de hematita por reacción del hierro con ácido nítrico, produciendo de este modo una segunda corriente que contiene óxido de nitrógeno y, opcionalmente, separar después cualquier hierro sin reaccionar de la suspensión de núcleos de hematita preparado de este modo, en donde en la etapa b) la temperatura de reacción durante la exposición del hierro al ácido nítrico es de al menos 90 °C, preferiblemente de 90 a 99 °C;
- 25 c) preparar una suspensión acuosa de pigmento de hematita mediante
- I. hacer reaccionar la suspensión acuosa de núcleo de hematita de la etapa b) con la solución de nitrato de hierro (II) de la etapa a) y al menos un precipitante alcalino en presencia de al menos un gas que contiene oxígeno, y/o mediante
- 30 II. hacer reaccionar la suspensión acuosa de núcleo de hematita de la etapa b) con la solución de nitrato de hierro (II) de la etapa a), hierro y al menos un gas que contiene oxígeno,
- de modo que se produce una tercera corriente que contiene óxido de nitrógeno.
- d) aislar el pigmento de hematita presente en la suspensión acuosa de pigmento de hematita de la fase acuosa,
- 35 e) oxidar la segunda corriente que contiene óxido de nitrógeno de la etapa b), de modo que se produce una segunda corriente oxidada que contiene óxido de nitrógeno oxidado.
- f) poner en contacto la primera corriente que contiene óxido de nitrógeno y/o la tercera corriente que contiene óxido de nitrógeno y/o la segunda corriente oxidada corriente óxido de nitrógeno de la etapa e) con una fase de lavado acuosa, produciendo de este modo una corriente de gas purificada previamente y una fase lavado
- 40 enriquecida con ácido nítrico.
- g) Eliminar el monóxido de dinitrógeno y/o los gases nitrosos de la corriente de gas purificada previamente de la etapa f) mediante calentamiento hasta una temperatura de 200 a 1.400 °C, opcionalmente en presencia de al menos un catalizador, preferentemente de 250 a 500 °C en la presencia de al menos un catalizador y/o de 800 a 1.400 °C en ausencia de un catalizador, produciéndose de esta manera una corriente de gas purificado y que
- 45 comprende además una o más de las etapas de
- i) devolver la fase de lavado enriquecida con ácido nítrico formada en la etapa f) a la etapa a), b) y/o c), y
- j) utilizar opcionalmente la corriente de gas purificada calentada de la etapa g) para precalentar la corriente de gas purificada previamente a partir de la etapa f), formar una corriente de gas purificada previamente
- 50 precalentada y un gas residual purificado enfriado.

En una realización preferida, el proceso de la invención comprende, además de las etapas a) a g), la etapa de

- 55 h) eliminar al menos los compuestos de amonio y/o los compuestos de nitrito y/o los compuestos de nitratos, muy especialmente al menos los compuestos de amonio, los compuestos de nitrato y los compuestos de nitrito, de la fase acuosa de la etapa d), por medio de métodos conocidos *per se* por el experto, de modo que se produce un agua residual purificada y, opcionalmente, un agua residual enriquecida con sales.

60 En este punto cabe destacar que el alcance de la invención abarca todas las combinaciones posibles y deseadas de esos componentes, los intervalos de valores y/o parámetros del proceso que se indican anteriormente y se exponen a continuación, ya sea en general o especificados en intervalos de preferencia.

65 El hierro usado habitualmente comprende hierro en forma de alambre, láminas, clavos, nódulos o limaduras gruesas. Las piezas individuales en este caso son de cualquier forma deseada y habitualmente tienen un espesor (medido, por ejemplo, como el diámetro de un alambre o el espesor de una lámina) de aproximadamente 0,1 milímetros hasta aproximadamente 10 milímetros. El tamaño de los haces de alambres o de láminas que se utilizan en el proceso

normalmente viene determinado por los aspectos de la viabilidad. Por lo tanto, debe ser posible cargar el reactor con este material de partida sin dificultades, generalmente a través de una boca. Dicho hierro se genera, entre otras formas, como chatarra, o como un subproducto en la industria del procesamiento de metales, siendo ejemplos las láminas metálicas perforadas.

5 El hierro usado en el proceso de la invención generalmente tiene un contenido de hierro de > 90 %. Las impurezas que se producen en este hierro son metales habitualmente externos, tales como manganeso, cromo, silicio, níquel, cobre, por ejemplo, y otros elementos. No obstante, también se puede usar sin desventajas hierro con una alta pureza.

10 El ácido nítrico utilizado en las etapas a) y b) en el proceso de la invención tiene preferentemente concentraciones de 10 a 67 % en peso de HNO_3 , preferentemente de 20 a 67 % en peso de HNO_3 . En las etapas b) y/o c), además del ácido nítrico, también es posible usar otro ácido, tal como ácido clorhídrico o ácido sulfúrico, por ejemplo. Preferentemente en estas etapas del proceso no se usa más ácido aparte del ácido nítrico. Esto tiene la ventaja de que la suspensión de núcleo de hematita que se obtiene mediante el proceso de la invención y la hematita tienen un contenido de azufre y un contenido de cloro muy bajos. Esto es una ventaja para su uso en los catalizadores, ya que para ciertas reacciones el azufre y el cloro constituyen venenos del catalizador conocidos.

20 Las soluciones de nitrato de hierro (II) normalmente tienen concentraciones de 50 a 300 g/l $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ (cifra sobre la base de sólido anhidro). Además del $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$, las soluciones de nitrato de hierro (II) pueden incluir también cantidades de 0 a 50 g/l de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$. No obstante, una cantidad muy baja de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ es ventajosa. Los óxidos de nitrógeno para los fines de la presente invención son compuestos de nitrógeno-oxígeno de la fórmula general NO_y . Este grupo incluye los gases nitrosos (también llamados NO_x) de la fórmula general NO_m , en la que el nitrógeno puede tener diferentes números de oxidación entre +1 y +5. Ejemplos de los mismos son NO (monóxido de nitrógeno, m = 1, número de oxidación +2), NO_2 (dióxido de nitrógeno, m = 2, número de oxidación +4), y N_2O_5 (m=2,5, número de oxidación +5. El NO_2 está en un equilibrio dependiente de la temperatura y la presión con su dímero N_2O_4 (ambos con el número de oxidación +IV). Más adelante, NO_2 hará referencia al propio NO_2 y a su dímero N_2O_4 . El N_2O (monóxido de dinitrógeno, gas de la risa, m=0,5, número de oxidación +1) también pertenece al grupo de los óxidos de nitrógeno de la fórmula general NO_y , pero no se cuenta como uno de los gases nitrosos.

30 La primera corriente que contiene óxido de nitrógeno de las etapas a), o la tercera corriente que contiene óxido de nitrógeno de la etapa c) del proceso de la invención contienen normalmente de 1 a 200 g/m^3 de gases nitrosos (calculado como g/m^3 de NO_2) y/o de 0,5 a 50 g/m^3 de N_2O . La cantidad de gases nitrosos y de monóxido de dinitrógeno en estas corrientes puede fluctuar dentro de amplios intervalos. La etapa a) del proceso de la invención generalmente produce pequeñas cantidades de gases nitrosos y de monóxido de dinitrógeno, que habitualmente se acumulan por encima de la mezcla de reacción en el reactor, ya que estos reactores están cerrados habitualmente. La introducción de aire o gases inertes, tales como nitrógeno, también denominado aire externo, en el reactor por succión o soplado produce la primera corriente que contiene óxido de nitrógeno.

40 En la etapa b) del proceso de la invención, en general, de acuerdo con el régimen de reacción, se producen cantidades significativamente mayores de gases nitrosos y de monóxido de dinitrógeno que en el caso de la etapa a), y, asimismo, estas cantidades se acumulan sobre la mezcla de reacción en el reactor si estos reactores están cerrados, o se son forzados a las líneas conectadas al reactor si los reactores están abiertos, cuando se exceden las presiones admisibles, por ejemplo. A través de la introducción de aire o de gases inertes, por ejemplo nitrógeno, también llamado aire extraño, en el reactor mediante succión o soplado, se pueden generar corrientes con niveles definidos de gases nitrosos y de monóxido de dinitrógeno. Por tanto, la cantidad de gases nitrosos y de monóxido de dinitrógeno en estas corrientes depende de la cantidad de estos gases formados durante la reacción y de la cantidad de aire extraño introducida en el aparato y de la duración de la alimentación de aire extraño, y, por consiguiente, puede ajustarse a los niveles deseados ventajosos para las etapas adicionales del proceso. Puede ser ventajoso combinar la primera y la segunda corrientes que contienen óxido de nitrógeno después de la salida de los reactores, o introducir la primera corriente de gas que contiene óxido de nitrógeno como sustituto para el aire ajeno en el reactor de la etapa b). Las primera y segunda corrientes, que contienen óxido de nitrógeno resultantes, normalmente contienen de 1 a 50 g/m^3 de gases nitrosos (calculado como g/m^3 de NO_2) y/o de 1 a 50 g/m^3 de monóxido de dinitrógeno.

55 La segunda corriente que contiene óxido de nitrógeno de la etapa b) del proceso de la invención normalmente tiene una concentración de 1 a 2000 g/m^3 de gases nitrosos (calculado como g/m^3 de NO_2), y de 0,5 a 2000 g/m^3 de monóxido de dinitrógeno. Como resultado de la introducción de al menos un gas que contiene oxígeno en el reactor durante la reacción, se genera la segunda corriente que contiene óxido de nitrógeno. La cantidad de gases nitrosos y de monóxido de dinitrógeno puede, en consecuencia, también ajustarse a través del caudal de al menos un gas que contiene oxígeno.

60 La segunda corriente oxidada que contiene óxido de nitrógeno obtenida después de la etapa e) contiene normalmente no más de 50 %, preferentemente menos de 30 %, más preferentemente menos de 15 % de la fracción original de monóxido de nitrógeno, es decir, la fracción presente antes de la etapa f).

- La suspensión de núcleo hematita acuosa preparada en la etapa b) tiene normalmente concentraciones de 50 a 300 g/l de hematita, preferentemente de 80 a 150 g/l de hematita. Los núcleos de hematita preparados de acuerdo con la etapa b) y presentes en la suspensión acuosa de núcleo de hematita tienen un tamaño de partícula, por ejemplo, de menos de o igual a 100 nm y/o un área de superficie específica BET de 40 m²/g a 150 m²/gramo. Esta hematita (α-Fe₂O₃) también puede contener fracciones de otras fases, por ejemplo, de goetita (α-FeOOH) y/o de ferrihidrita (5 Fe₂O₃·9 H₂O).
- El al menos un precipitante alcalino e la etapa c) en la variante I es, por ejemplo, NaOH, KOH, Na₂CO₃, K₂CO₃, NH₃ o NH₄OH, u otros hidróxidos o carbonatos de metales alcalinos o de metales alcalinotérreos, o cualquier mezcla deseada de los mismos. Se da preferencia al uso de hidróxidos de metales alcalinos o carbonatos de metales alcalinos, de forma especialmente preferente al uso de NaOH.
- El al menos un gas que contiene oxígeno de la etapa c) en la variante I. o II es, por ejemplo, aire, oxígeno, NO, NO₂, O₃, o mezclas de los gases indicados. Se prefiere aire.
- El aislamiento del pigmento de hematita presente en la suspensión acuosa de pigmento de hematita de la fase acuosa de acuerdo con la etapa d) se lleva a cabo, preferentemente, mediante sedimentación, filtración o centrifugación. La fase acuosa retirada incluye, entre otros componentes, compuestos de nitrato, compuestos de nitrito y compuestos de amonio, y, por lo tanto, normalmente tiene un contenido total de nitrógeno de 0,2 a 10 g/l de nitrógeno, preferentemente de 0,2 a 5 g/l de nitrógeno (calculado en cada caso con nitrógeno elemental).
- El pigmento de óxido de hierro rojo obtenido por el procedimiento de la invención, también denominado alternativamente pigmento de hematita en relación con esta invención, contiene, preferentemente, de 80 a 100 % en peso de α-Fe₂O₃, la red cristalina del α-Fe₂O₃ que contiene de 0 a 10 % en peso de agua de cristalización. La hematita obtenido, mediante el proceso de la invención tiene un amplio espectro de colores. El color de la hematita está influenciado por el tamaño de partícula, la distribución del tamaño de partícula, la cantidad de agua de cristalización y/o la incorporación de átomos extraños. Los valores del color se miden mediante métodos conocidos por el experto.
- La fase de lavado acuosa es normalmente agua o ácido nítrico diluido, preferentemente ácido nítrico diluido, más preferentemente ácido nítrico que se transporta en circulación.
- La fase de lavado enriquecida en ácido nítrico tiene normalmente un contenido de HNO₃ de 1 a 67 % en peso, preferentemente de 5 a 67 % en peso.
- Los catalizadores son, preferentemente alternativamente, catalizadores para la descomposición de gases nitrosos y/o para la descomposición de monóxido de dinitrógeno. Los ejemplos de catalizadores son carbonos activados, gel de sílice, tamices moleculares, catalizadores de vanadio-cinc o catalizadores de cromo-cinc.
- La corriente de gas prelavada tiene normalmente una temperatura de 20 a 90 °C, preferentemente de 30 a 80 °C, y preferentemente comprende no más de 50 %, más preferentemente menos de 30 %, muy preferentemente menos de 15 % de la fracción original de gases nitrosos (calculada como NO₂), es decir la fracción presente antes de la etapa f).
- La corriente de gas precalentada prelavada tiene normalmente una temperatura de 250 a 500 °C, más preferentemente de 300 a 450 °C, y entre 0,5 y 20 g/m³ de gases nitrosos (calculado como g/m³ de NO₂), preferentemente de 0,5 a 20 g/m³ de gases nitrosos (calculado como g/m³ de NO₂), y/o de 1 a 40 g/m³ de NO₂. El gas residual purificado tiene normalmente una temperatura de 150 a 1500 °C, preferentemente de 150 a 500 °C. El gas residual purificado tiene normalmente de 0,001 a 0,3 g/m³ de gases nitrosos (calculado como g/m³ de N₂O), preferentemente de 0,005 a 0,3 g/m³ de gases nitrosos (calculado como g/m³ de N₂O), y/o 0001 a 0,3 g/m³ de N₂O, preferentemente de 0,005 a 0,3 g/m³ de N₂O.
- El gas residual purificado enfriado tiene normalmente una temperatura de 80 a 450 °C, preferentemente de 150 a 350 °C. El gas residual purificado enfriado tiene normalmente de 0,001 a 0,3 g/m³ de gases nitrosos (calculado como g/m³ de N₂O), preferentemente de 0,005 a 0,3 g/m³ de gases nitrosos (calculado como g/m³ de N₂O), y/o 0001 a 0,3 g/m³ de N₂O, preferentemente de 0,005 a 0,3 g/m³ de N₂O.
- El agua residual purificada contiene solo pequeñas cantidades residuales de compuestos de nitrógeno disueltos. El agua residual purificada tiene normalmente un contenido de nitrógeno total de no más de 0,2 g/l de nitrógeno, preferentemente no más de 0,1 g/l de nitrógeno, más preferentemente de no más de 0,02 g/l de nitrógeno (calculado en cada caso en nitrógeno elemental).
- El agua residual enriquecida con sal comprende normalmente sales que no se han eliminado en las etapas de purificación precedentes. El agua residual enriquecida con sal comprende preferentemente sulfato. Las etapas a) y/o b) pueden tener lugar mediante cualquier método conocido por el experto para la reacción del hierro con ácido nítrico.

En la etapa a), de 0,4 a 10 moles de hierro por mol de ácido nítrico se hacen reaccionar a una temperatura de 60 °C o menos, preferentemente de 10 a 60 °C, para dar una solución de nitrato de hierro (II). Si se utiliza un exceso de hierro, la solución de nitrato de hierro (II) puede aislarse fácilmente del hierro sin reaccionar. En el siguiente lote, opcionalmente, se añaden más hierro y/o más ácido nítrico.

Las etapas b) y c) del proceso de la invención pueden tener lugar mediante cualquier método conocido por el experto. Las etapas b) y c) se llevan a cabo, preferentemente, de acuerdo con los procesos de los documentos EP 106577A 1 o WO 2013/045608.

Esto se logra, mediante el uso de la etapa b) del proceso de la invención para generar una suspensión de núcleo de hematita, siendo la temperatura de reacción en la exposición del hierro al ácido nítrico de al menos 90 °C, preferentemente de 90 a 99 °C.

En otra realización no inventiva de la etapa b), se genera una suspensión de núcleo de hematita acuosa, teniendo el ácido nítrico una concentración de 2 a 6 % en peso de HNO₃ y usándose en una proporción de la relación molar de hierro y ácido nítrico (HNO₃) de 1,5 a 16. En una realización preferida adicional de la etapa b), se genera una suspensión acuosa de núcleo de hematita, teniendo el ácido nítrico una concentración de 2 a 15 % en peso de HNO₃. En una realización preferida adicional de la etapa b), se usa hierro y ácido nítrico (HNO₃) en una relación de la reacción molar de 1,0 a 16.

En una realización preferida adicional de la etapa b), se prepara una suspensión de núcleo de hematita acuosa, teniendo los núcleos de hematita presentes en la suspensión de núcleo de hematita acuosa un tamaño de partícula de menos de o igual a 100 nm y un área de superficie específica BET de 40 m²/g a 150 m²/g, medida de acuerdo con DIN 66131, comprendiendo la preparación al menos las etapas de:

- i) proporcionar una mezcla de hierro y de agua que tiene una temperatura de 60 a 120 °C,
- ii) añadir ácido nítrico a la mezcla de la etapa i), y
- iii) opcionalmente separar después cualquier hierro sin reaccionar de la suspensión de núcleo de hematita acuosa preparada de este modo.

En una realización preferida adicional, en la etapa ii), se añade el ácido nítrico a la mezcla de la etapa i) a una velocidad tal que la mezcla de reacción se calienta preferentemente hasta por lo menos 15 °C en menos de 120 minutos después del final de la adición de ácido nítrico, incluso sin aporte externo de calor. Asimismo, preferentemente, la mezcla de reacción en la etapa ii) alcanza una temperatura máxima de 105 a 160 °C. Del mismo modo, preferentemente, las etapas i) y ii) se llevan a cabo en un recipiente a presión. Asimismo, preferentemente, después del final de la adición de ácido nítrico en la etapa ii), se espera un descenso de la temperatura de reacción a menos de 100 °C antes de la etapa iii).

En una realización preferida de la variante I. de la etapa c), la temperatura durante la reacción es de 70 a 100 °C, preferentemente de 75 a 90 °C. La solución de nitrato de hierro (II) de la etapa a) y al menos un precipitante alcalino se dosifican, y la mezcla de reacción se oxida con al menos un gas que contiene oxígeno, preferentemente con de 0,2 a 100 litros de al menos un gas que contiene oxígeno, preferentemente aire, por hora y por litro de la suspensión, hasta que el pigmento de óxido de hierro rojo logra el tono de color deseado.

En una realización preferida de la variante II. de la etapa c), la suspensión de pigmento de hematita se prepara mediante la reacción de la suspensión de núcleo de hematita con hierro y solución de nitrato de hierro (a) a temperaturas de 70 a 100 °C, preferentemente de 75 a 90 °C, y mediante oxidación con de 0,2 a 100 litros de al menos un gas que contiene oxígeno, preferentemente aire, por hora y por litro de la suspensión, hasta que el pigmento de óxido de hierro rojo logra el tono de color deseado.

En una realización preferida de la variante II. de la etapa c), la suspensión de núcleo de hematita acuosa de la etapa b) se hace reaccionar con la solución de nitrato de hierro (II) de la etapa a) y hierro, al menos un gas que contiene oxígeno y al menos una sal sulfato, como, por ejemplo, sulfato de hierro (II) y/o un sulfato de metal alcalino o de metal alcalinotérreo, preferentemente sulfato de hierro (II) y/o sulfato sódico, para dar el pigmento de óxido de hierro rojo. La temperatura en la reacción es de 70 a 100 °C, preferentemente de 75 a 90 °C. Utilizado como al menos un gas que contiene oxígeno es, preferentemente, aire, siendo la cantidad preferentemente de 0,2 a 50 l de aire por hora y por litro de suspensión hasta que el pigmento de óxido de hierro rojo alcanza el tono de color deseado.

En una realización preferida de de la etapa c), la suspensión de núcleo de hematita acuosa de la etapa b) se hace reaccionar con la solución de nitrato de hierro (II) de la etapa a), al menos con un precipitante alcalino, hierro, al menos un gas que contiene oxígeno y, opcionalmente, al menos una sal sulfato, como, por ejemplo, sulfato de hierro (II) y/o un sulfato de metal alcalino o un sulfato de metal alcalinotérreo, preferentemente sulfato de hierro (II) y/o sulfato sódico, para dar el pigmento de óxido de hierro rojo. La temperatura en la reacción es de 70 a 100 °C,

- preferentemente de 75 a 90 °C. El al menos un precipitante alcalino se añade, más preferentemente, al final de la reacción, como, por ejemplo, a una concentración residual de iones de hierro (II) de menos de o igual a 10 g/l, muy preferentemente a una concentración residual de iones de hierro (II) los iones de menos de o igual a 5 g/l, a la mezcla de reacción, continuándose el suministro del gas que contiene oxígeno. El gas que contiene oxígeno
5 utilizado preferentemente comprende aire, siendo la cantidad, preferentemente, de 0,2 a 50 l de aire por hora y por litro de suspensión hasta que el pigmento de óxido de hierro rojo alcanza el tono de color deseado.
- El suministro del al menos un gas que contiene oxígeno se puede iniciar, en todas las realizaciones preferidas, ya sea durante la fase de calentamiento de la mezcla de reacción compuesta por la suspensión de núcleo de hematita
10 de la etapa b), la solución de nitrato de hierro (II) de la etapa a) y hierro, o después del final de la fase de calentamiento.
- La al menos una sal sulfato, por ejemplo, sulfato de hierro (II) y/o un sulfato de metal alcalino o un sulfato de metal alcalinotérreo, preferentemente sulfato de hierro (II) y/o sulfato de sodio, puede, en todas las realizaciones preferidas, usarse en forma de una solución, suspensión o sólido. En este caso, el sólido está en forma del compuesto anhidro o de diferentes modificaciones que contienen agua de cristalización. El sulfato de hierro (II) se usa preferentemente en forma de la solución acuosa o en forma de sulfato de hierro (II) heptahidrato o suspensiones de los mismos.
15
- En otra realización preferida de la etapa c), la al menos una sal de sulfato, por ejemplo sulfato de hierro (II) y/o un sulfato de metal alcalino o un sulfato de metal alcalinotérreo, preferentemente sulfato de hierro (II) y/o sulfato de sodio, se añade a la mezcla de reacción antes y/o después del comienzo del suministro del gas que contiene oxígeno. Esto tiene la ventaja de que se tiene que usar menos solución de nitrato de hierro (II) y que se acelera la sedimentación del pigmento de hematita, formado durante la reacción, a partir de la suspensión de pigmento de hematita. Esto facilita el posterior aislamiento del pigmento de hematita en la etapa d) del proceso de la invención.
20
- En la etapa d) del proceso de la invención, el aislamiento del pigmento de óxido de hierro rojo presente en la suspensión se lleva a cabo, de preferencia, mediante filtración y/o sedimentación y/o centrifugación. Asimismo, preferentemente, la torta de filtración se lava y posteriormente la torta de filtración se seca. Asimismo, preferentemente, antes del aislamiento del pigmento de óxido de hierro rojo de la fase acuosa, se llevan a cabo una o más etapas de cribado, más preferentemente con diferentes tamaños de malla y con un tamaño de malla descendente. Esto tiene la ventaja de que, por este medio, se eliminan de la suspensión de pigmento de hematita sustancias extrañas, por ejemplo, piezas de metal, que, de otro modo, contaminarían el pigmento de hematita.
30
- Para el aislamiento del pigmento de hematita de la fase acuosa, es posible llevar a cabo todos los métodos conocidos para el experto, por ejemplo, sedimentación con la posterior eliminación de la fase acuosa, o filtración usando prensas de filtro, como, por ejemplo, usando prensas de filtro de membrana.
35
- En una realización preferida de la etapa d), al menos una sal sulfato, por ejemplo sulfato de hierro (II) y/o un sulfato de metal alcalino o un sulfato de metal alcalinotérreo, preferentemente sulfato de hierro (II) y/o sulfato de sodio, se pueden añadir a la suspensión de pigmento de hematita durante o antes del cribado y/o durante o antes del aislamiento. Esto tiene la ventaja de que se acelera la sedimentación del pigmento de hematita de la suspensión de pigmento de hematita. Esto facilita el posterior aislamiento del pigmento de óxido de hierro rojo en la etapa d) del proceso de la invención.
40
- Posteriormente, opcionalmente, hay al menos un lavado de la torta de filtración o sedimento aislado de este modo. Después del aislamiento y/o la depuración, opcionalmente, se seca el pigmento de de óxido de hierro rojo aislado de esta manera, por ejemplo, con secadores de filtro, secadores de cinta, secadores de amasado, secadores ultrarrápidos de espín, armarios de secado o secadores de pulverización. El secado se realiza, preferentemente, utilizando secadores de cinta, secadores de placa, secadores de amasado y/o secadores de pulverización.
45
- La oxidación de la segunda corriente que contiene óxido de nitrógeno de la etapa b), en la etapa e) se lleva a cabo, por ejemplo, poniendo en contacto la segunda corriente que contiene óxido de nitrógeno con al menos un agente oxidante, opcionalmente en presencia de uno o más catalizadores y/o de radiación de alta energía, por ejemplo, radiación UV. Los agentes oxidantes son, normalmente, aire, oxígeno, ozono o peróxido de hidrógeno, preferentemente aire.
50
- La oxidación se lleva a cabo, por ejemplo, a una temperatura de 20 a 300 °C.
- La oxidación se lleva a cabo, por ejemplo, a una presión de 0,08 MPa a 2 MPa (de 0,8 a 20 bares). Preferentemente, la oxidación se lleva a cabo a presiones entre 0,08 MPa y 1 MPa (0,8 a 10 bares). Normalmente, la oxidación se acelera mediante presión más alta. Una de las reacciones durante la oxidación de la segunda corriente que contiene óxido de nitrógeno es la oxidación de NO a NO₂.
60
- En la etapa f), la primera corriente que contiene óxido de nitrógeno y, cuando la etapa c) se ha llevado a cabo de acuerdo con la variante II., así como la tercera corriente que contiene óxido de nitrógeno, y también la segunda
65

corriente oxidada que contiene óxido de nitrógeno de la etapa e) se ponen en contacto con una fase acuosa de lavado con el fin de producir una corriente de gas prelavada y una fase de lavado enriquecida con ácido nítrico. En esta operación, en particular, el NO₂ se elimina de las corrientes que contienen óxido de nitrógeno de las etapas a) y c) o de la corriente oxidada que contiene óxido de nitrógeno de la etapa e).

5 A través de la reacción del NO₂ con la fase de lavado acuosa se forma ácido nítrico y, por tanto, la concentración de HNO₃ en la fase acuosa de lavado se eleva continuamente durante la depuración de la corriente que contiene NO₂ hasta que se alcanza una concentración final deseada. La concentración de HNO₃ final es, preferentemente, de 10 a 67 % en peso, más preferentemente de 20 a 67 % en peso. Cuando se alcanza la concentración final deseada de HNO₃, el ácido nítrico formado se retira del circuito de depuración y se sustituye por agua o por el ácido nítrico por debajo de la concentración final deseada de HNO₃.

15 La corriente de gas prelavada obtenida de acuerdo con la etapa f) del proceso de la invención contiene, por ejemplo, no más de 50 %, preferentemente menos de 30 %, más preferentemente menos de 15 % de la fracción original de NO₂ presente antes de la etapa f). El NO presente en las corrientes utilizadas en la etapa f) se disuelve en la fase acuosa a mucho menos de una medida de NO₂, pero el contenido de NO se altera incluso durante la depuración en parte por las reacciones de equilibrio o de oxidación. El N₂O es soluble en la fase acuosa en un grado significativamente menor que el NO₂. La influencia de la depuración sobre la concentración de N₂O de la corriente de gas es normalmente solo ligera.

20 La etapa g) se lleva a cabo preferentemente en presencia de uno o más catalizadores. Los procesos correspondientes son suficientemente bien conocidos para el experto como los procesos DeNO_x o los demás procesos de SCR (Reducción Catalítica Selectiva) o NSCR (Reducción Catalítica No Selectiva). El proceso para la descomposición térmica del monóxido de dinitrógeno también se conoce bajo el nombre de proceso DeN₂O®.

25 La corriente de gas prelavado aquí normalmente se pone en contacto con amoníaco o con un compuesto químico que se descompone para formar amoníaco, por ejemplo, urea, en presencia de uno o más catalizadores, que pueden opcionalmente haberse aplicado a al menos un soporte. Los catalizadores comprenden normalmente dióxido de titanio, pentóxido de vanadio y óxido de tungsteno y/o zeolitas y/u e platino y/o otros óxidos metálicos. Los gases nitrosos y el amoníaco reaccionan aquí en una reacción de comproporciónación para formar nitrógeno y agua, o para formar nitrógeno, dióxido de carbono y agua, si se utiliza urea en lugar de amoníaco. Al mismo tiempo, dependiendo del catalizador utilizado, el monóxido de dinitrógeno se divide térmicamente en nitrógeno y oxígeno (catálisis de la descomposición). No obstante, el monóxido de dinitrógeno puede también dividirse térmicamente antes o después de la eliminación de los otros óxidos de nitrógeno, sin catalizador. Para este propósito, el monóxido de dinitrógeno se puede calentar directa o indirectamente hasta la temperatura requerida. El calentamiento directo se lleva a cabo mediante combustión de combustibles carbonosos, por ejemplo, gas natural o gasolina, en presencia del gas residual que contiene monóxido de dinitrógeno. En este caso, el dióxido de carbono y de nitrógeno se forman directamente. La etapa g) se lleva a cabo preferentemente en una etapa y en presencia de al menos un catalizador y en presencia de amoníaco o de al menos un compuesto químico que se descompone para formar amoníaco, por ejemplo, urea. La corriente de gas prelavada de la etapa f) se eleva en esta etapa a una temperatura de 250 a 500 °C, más preferentemente a 300 a 450 °C.

45 En otra realización, la etapa g) se lleva a cabo en dos etapas. En ese caso, la corriente de gas prelavada de la etapa f) es

- i) calienta a una temperatura de 250 a 500 °C, más preferentemente a 300 a 450 °C, y posteriormente
- ii) calienta a una temperatura de 800 a 1.400 °C.

50 En este caso, en la primera etapa, hay a reacción de catalítica DeNO_x, en la que los óxidos de nitrógeno, tales como el monóxido de nitrógeno y el dióxido de nitrógeno, se descomponen y, en la segunda etapa, hay una descomposición térmica sin catalizar del monóxido de dinitrógeno.

55 En la etapa h) del procedimiento de la invención, normalmente los compuestos que contienen hierro, por ejemplo sales de hierro, especialmente sales de hierro (II) y/o los compuestos que contienen nitrógeno, por ejemplo compuestos de amonio, compuestos de nitrato o compuestos de nitrito, y/o los compuestos que contienen azufre, por ejemplo compuestos sulfato, se eliminan de la fase acuosa de la etapa d), por ejemplo mediante precipitación oxidativa y/o desnitrificación y/o coagulación y/o floculación y/o sedimentación y/o filtración y/o ultrafiltración y/u ósmosis inversa. Las aguas residuales limpiadas pueden usarse de nuevo para operaciones químicas en los reactores o para otras etapas, por ejemplo, como agua de lavado para operaciones de filtración.

60 A estos efectos, las aguas residuales de la etapa d) del proceso de la invención se desnitrifican, y/o someten a al menos una etapa de coagulación, y/o someten a al menos una etapa de floculación, y/o someten a al menos una etapa sedimentación, y/o someten a al menos una etapa de filtrado, y/o someten a al menos una etapa de ultrafiltración, y/o se limpian adicionalmente mediante al menos una etapa de ósmosis inversa.

La eliminación de los compuestos de amonio, compuestos de nitrito y compuestos de nitrato de la fase acuosa de la etapa d) puede tener lugar mediante diversos métodos, como, por ejemplo, por medio de desnitrificación biológica o mediante el proceso conocido como el proceso Anammox.

5 En el caso de la desnitrificación biológica, los compuestos de nitrato disueltos en las aguas residuales se reducen a nitrógeno molecular en condiciones anaeróbicas, es decir, con exclusión de oxígeno, por medio de microorganismos específicos. Una variante específica de la desnitrificación biológica es el proceso Anammox, en el que los microorganismos captan el carbono requerido para la desnitrificación, en forma de dióxido de carbono. En otros procesos, se debe proporcionar los microorganismos otras fuentes de carbono, por ejemplo, alcoholes tales como metanol o etanol.

10 Los compuestos de amonio y los compuestos de nitrito disueltos en las aguas residuales pueden, además, oxidarse a compuestos de nitrato (nitrificación) en condiciones aerobias, es decir, en presencia de oxígeno, por medio de microorganismos específicos. Las etapas de nitrificación (aerobia) y desnitrificación (anaerobia) se pueden combinar. Para tal efecto, se pueden llevar a cabo una tras otra, en cuyo caso la nitrificación puede tener lugar después de la desnitrificación, y/o la desnitrificación puede tener lugar después de la nitrificación. En realizaciones preferidas, las etapas de nitrificación y desnitrificación se realizan de forma múltiple en sucesión. Esto tiene la ventaja de que, como resultado, la cantidad de compuestos de nitrógeno disueltos en el agua residual puede reducirse aún más.

20 Esto es seguido preferentemente de al menos una coagulación y al menos una floculación. En este caso, los sólidos en suspensión en las aguas residuales se agregan preferentemente en partículas más grandes y se eliminan mediante floculación. En la etapa de floculación, se añaden a las aguas residuales productos químicos que estimulan la floculación de las partículas coaguladas de antemano; ejemplos de tales productos químicos son polímeros orgánicos o inorgánicos. En estas etapas, los iones de hierro presentes en las aguas residuales también se eliminan por precipitación.

25 Esto es seguido preferentemente de al menos una sedimentación, en la que las partículas que han floculado se depositan en la parte inferior de la suspensión y se pueden eliminar forma continua o discontinua. El lodo separado fuera de esta manera se puede prensar, secar y después enviar para la reutilización de residuos.

30 A esto le sigue, preferentemente, al menos una filtración. En este caso, la fase acuosa de las aguas residuales tratadas de esta forma, se filtran a través de una o más etapas. A esto le sigue, preferentemente, al menos una ultrafiltración, en la que las membranas específicas separan partículas en el intervalo de 0,1 a 0001 μm , por ejemplo, sustancias de alto peso molecular, sustancias coloidales, sustancias poliméricas, de la fase acuosa.

35 A esto le sigue, preferentemente, al menos una ósmosis inversa. Aquí, los iones o moléculas más grandes son retenidas en las membranas semipermeables, de manera que solamente el agua en forma casi pura pasa a través de la membrana semipermeable. En el proceso de la invención, la ósmosis inversa separa preferentemente sales de las aguas residuales, por ejemplo, fosfatos, cloruros y/o sulfatos, que después de la ósmosis inversa se encuentran en las aguas residuales enriquecidas con sales. En una realización preferida, si la etapa c) y/o la etapa d) se lleva/llevan a cabo usando sales de sulfato, las aguas residuales enriquecidas con sal se devuelven a la etapa c) y/o a la etapa d). Esto tiene la ventaja de que el sulfato presente en el proceso se reutiliza en gran medida y no hay necesidad de introducir sulfato como materia prima externa en el proceso.

40 Las aguas residuales limpiadas en la etapa h) del proceso de la invención se pueden reutilizar para las operaciones químicas en los reactores o para otras etapas, por ejemplo, como agua de lavado para operaciones de filtración. Como alternativa a la limpieza de aguas residuales, las aguas residuales de la etapa d), que contienen los compuestos de amonio, los compuestos de nitrito y los compuestos de nitrato indicados, se pueden utilizar, solas o en una mezcla, como fertilizante, opcionalmente con otros componentes adecuados y/o después de la concentración por ósmosis inversa o evaporación.

45 En una realización adicional preferida del proceso de la invención, en la etapa j), la corriente de gas prelavada calentada obtenida después de la etapa g), con temperaturas normalmente de 200 a 1400 $^{\circ}\text{C}$, preferentemente de 250 a 500 $^{\circ}\text{C}$, si la etapa g) se ha llevado a cabo en presencia de al menos un catalizador, o preferentemente de 800 a 1.400 $^{\circ}\text{C}$, si la etapa g) se ha llevado a cabo en ausencia de un catalizador, se utiliza para precalentar la corriente de gas prelavada de la etapa f).

50 La divulgación abarca además un aparato adecuado para implementar el proceso de la invención. Este aparato se explica en más detalle a continuación, utilizando las figuras:

La Figura 1 muestra la representación de un aparato de la invención sencillo que tiene tres reactores, una unidad de oxidación, un depurador, un calentador y una unidad de limpieza de gas residual.

65 La figura 2 muestra la representación de un aparato de la invención que, en comparación con la figura 1, además, tiene un depurador adicional, un intercambiador de calor y una unidad de limpieza de aguas residuales.

La Figura 2a muestra la representación de un aparato de la invención que, en contraposición con la figura 2 tiene

un medio de aislamiento separado 34 entre el reactor 3 y la unidad de limpieza de aguas residuales 10.

La figura 3 muestra un ejemplo de realización de un reactor 1.

La figura 4 muestra un ejemplo de realización de un reactor 2.

La figura 5 muestra un ejemplo de realización de un reactor 3.

5 La figura 6 muestra un ejemplo de realización de un medio de aislamiento 34.

Las figuras 7 y 7a muestran ejemplos de realización de una unidad de oxidación 5.

Las figuras 8 y 8a muestran ejemplos de realizaciones de un depurador de 4 o 6.

La figura 9 muestra un ejemplo de realización de un intercambiador de calor 7.

10 La figura 10 muestra un ejemplo de realización de un calentador 8.

Las figuras 11, 11a y 11 b muestran ejemplos de realizaciones de una unidad de limpieza de gas residual 9.

La figura 12 muestra un ejemplo de realización de unidad de limpieza de gas residual 10.

Las designaciones en las figuras son las siguientes:

15

| | |
|--------------------------------------|---|
| A | gas que contiene oxígeno |
| AQ-1 | aguas residuales de la preparación de la suspensión de pigmento de hematita |
| AQ-2 | aguas residuales limpiadas obtenidas de la desnitrificación biológica de las aguas residuales AQ-1 |
| AQ-3 | aguas residuales limpiadas obtenidas después de la coagulación, floculación y/o sedimentación de las aguas residuales AQ-2 |
| AQ-4 | aguas residuales enriquecidas con sal |
| AQ-EX | aguas residuales limpiadas |
| Fe | hierro |
| AQ-Fe(NO ₃) ₂ | solución de nitrato de hierro (II) |
| P-Fe ₂ O ₃ | pigmento |
| S-Fe ₂ O ₃ | suspensión de núcleo de hematita PAQ- suspensión de pigmento de hematita Fe ₂ O ₃ |
| G-1 | gas residual limpio |
| G-EX | gas residual limpio enfriado |
| H ₂ O | Agua |
| HNO ₃ | Ácido nítrico |
| L-1 a L-x | Líneas 1 a x |
| NOX-1 | Primera corriente que contiene óxido de nitrógeno (gas residual de la preparación de la solución de nitrato de hierro (II) |
| NOX-2 | Segunda corriente que contiene óxido de nitrógeno (gas residual de la preparación de la suspensión de núcleo de hematita) |
| NOX-2-OX | segunda corriente que contiene óxido de nitrógeno oxidada (gas residual oxidado de la preparación de la suspensión de núcleo de hematita) |
| NOX-3 | tercera corriente que contiene óxido de nitrógeno (gas residual de la suspensión de pigmento de hematita) |
| NOX-4 | corriente de gas prelavada (gas residual resultante de la depuración de NOX-1, NOX-2-OX y NOX-3) |
| NOX-5 | corriente de gas prelavada precalentada (gas residual procedentes del precalentamiento de NOX-4) |
| NOX-6 | corriente de gas prelavada calentada (gas residual procedentes del calentamiento de NOX-4 o NOX-5) |
| NOX-7 | NOX-6 enriquecida con U |
| OXM | agente oxidante |
| U | amoníaco o urea |
| WP | fase de lavado acuosa |
| WP-1 | WP fase de lavado enriquecida con HNO ₃ |
| 1 | reactor para la preparación de la solución de nitrato de hierro (II) |
| 11 | recipiente de reacción |
| 12 | mezclador |
| 13 | unidad de enfriamiento |
| 111 | Entrada para hierro, HNO ₃ y H ₂ O |
| 112 | Salida para NOX-1 1 13 salida para la solución de nitrato de hierro (II) |
| 2 | reactor para preparar la suspensión de núcleo de hematita |
| 21 | recipiente de reacción |
| 22 | mezclador |
| 23 | unidad de enfriamiento |
| 24 | calentador |
| 211 | Entrada para hierro, HNO ₃ y H ₂ O |
| 212 | Salida para NOX-2 |
| 213 | salida para la suspensión de núcleo de hematita |
| 3 | reactor para preparar la suspensión de pigmento de hematita |

| | |
|------|---|
| 31 | recipiente de reacción |
| 32 | mezclador |
| 33 | calentador |
| 34 | Medios de aislamiento |
| 311 | entrada para la solución de nitrato de hierro (II), suspensión de núcleo de hematita, gas que contiene oxígeno y agua |
| 312 | Salida para NOX-3 |
| 313 | salida para la suspensión de pigmento de hematita |
| 341 | entrada para la suspensión de pigmento de hematita |
| 342 | Ensamblaje de aislamiento |
| 343 | salida para el pigmento de hematita |
| 344 | salida para las aguas residuales AQ-1 |
| 4 | depurador |
| 41 | columna de frotación |
| 42 | válvula |
| 411 | Entrada para NOX-1, NOX-3 y/o NOX-2-OX |
| 412 | Entrada para la fase acuosa de lavado WP |
| 413 | Salida para NOX-4 |
| 414 | salida para la fase de lavado enriquecida con HNO ₃ WP-1 |
| 5 | unidad de oxidación |
| 51 | Entrada para NOX-2 |
| 52 | salida para NOX-2-OX |
| 53 | Unidad de irradiación |
| 54 | catalizador de oxidación |
| 55 | entrada para agente oxidante |
| 56 | recipiente de oxidación |
| 6 | depurador |
| 61 | columna de frotación |
| 62 | válvula |
| 611 | NOX-1, NOX-3 y/o NOX-2-OX |
| 612 | Entrada para la fase acuosa de lavado WP |
| 613 | Salida para NOX-4 |
| 614 | salida para la fase de lavado enriquecida con HNO ₃ WP-1 |
| 7 | intercambiador de calor |
| 71 | entrada para NOX-4 |
| 72 | Salida para NOX-5 |
| 73 | entrada para G-1 |
| 74 | salida para G-EX |
| 8 | calentador |
| 81 | Entrada para NOX-4 o NOX-5 |
| 82 | Salida para NOX-6 |
| 83 | cámara de calentamiento |
| 84 | elemento de calentamiento |
| 9 | unidad de limpieza de gas residual |
| 91 | evaporador |
| 92 | reactor |
| 911 | entrada para NOX-6 |
| 912 | entrada para U |
| 913 | distribuidor de líquidos |
| 914 | Salida para NOX-7 |
| 921 | Entrada para NOX-6 o NOX-7 |
| 922 | catalizador |
| 923 | catalizador |
| 924 | salida para G-1 |
| 10 | unidad de limpieza de aguas residuales |
| 101 | unidad para la desnitrificación biológica |
| 102 | unidad para coagulación/floculación/sedimentación |
| 103 | unidad de filtración/ultrafiltración/ósmosis inversa |
| 1011 | entrada para AQ-1 |
| 1012 | salida para AQ-2 |
| 1021 | entrada para AQ-2 |
| 1022 | salida para AQ-3 |
| 1031 | entrada para AQ-3 |
| 1032 | salida para AQ-EX |

Una realización del aparato comprende al menos

- al menos un reactor (1), y
- al menos un reactor (2), al menos un reactor (3),
- al menos un depurador (4), preferentemente dos depuradores (4 y 6), en los que

5 (a) el al menos un reactor (1) comunica a través de al menos una línea (L-3a) con el al menos un depurador (4) o (6), y
 (b) el al menos un reactor (3) comunica a través de al menos una línea (L-3b) con el al menos un depurador (4) o (6), y
 10 (c) el al menos un reactor (2) se comunica a través de al menos una línea (L-4) con al menos una unidad de oxidación (5) y la al menos una unidad de oxidación (5) se comunica a través de al menos una línea (L-5) con el al menos un depurador (4) o (6), y

- al menos una unidad de limpieza de gas residual (9), y al menos un calentador (8), la al menos una unidad de limpieza de gas residual (9) que se comunica a través de al menos una línea (L-8) con al menos un calentador (8) y el al menos un calentador (8) que se comunica a través de al menos una línea (L-7) con el al menos un depurador (4) o (6) en donde
- el al menos un depurador (4) o (6) se comunica con al menos uno de los reactores (1) (2) o (3), de modo que una fase de lavado acuosa del al menos un depurador (4) o (6) puede devolverse a al menos uno de los reactores (1) (2) o (3).

Además del aparato descrito anteriormente, una realización alternativa del aparato comprende al menos una unidad de limpieza de aguas residuales (10) que se comunica a través de al menos una línea (L-10) con al menos un reactor (3) o con al menos un medio de aislamiento (34).

Además de uno de los aparatos descritos anteriormente, una realización alternativa del aparato comprende al menos un intercambiador de calor (7), preferentemente un intercambiador de calor (7) que se comunica a través de al menos una línea (L-6a), con el al menos un depurador (4), a través de al menos una línea (L-6b) con el al menos un depurador (6), a través de al menos una línea (L-7) con el al menos un calentador (8) y a través de al menos una línea (L-9) con la al menos una unidad de limpieza de gas residual (9).

Además de uno de los aparatos descritos anteriormente, una realización alternativa del aparato comprende al menos un medio de aislamiento (34), preferentemente un medio de filtración (34), que se comunica a través de al menos una línea (L-6a), con la al menos una unidad de limpieza de aguas residuales (10) y a través de al menos una línea (L-32) con el al menos un depurador (6), a través de al menos una línea (L-7) con al menos un reactor (3).

A continuación, se describen con detalle los aparatos individuales y las etapas del proceso llevadas a cabo en los mismos.

Cabe señalar en este punto que la divulgación abarca todas las combinaciones deseadas y posibles de las realizaciones del aparato que se dan a continuación, incluyendo los intervalos de preferencia del mismo, en combinación con cualquier combinación del proceso anterior de la invención y realizaciones preferidas del mismo.

En el al menos un reactor **1**, en la etapa a), una solución de nitrato de hierro (II) se prepara por reacción del hierro con ácido nítrico, produciendo una primera corriente que contiene óxido de nitrógeno.

Como al menos un reactor **1**, es posible utilizar los reactores del tipo conocidos por el experto para tales tipos de reacciones. Los reactores **1** para la reacción del hierro con ácido nítrico para dar la solución de nitrato de hierro (II) acuosa comprenden normalmente recipientes de reacción hechos de materiales que son resistentes a las materias primas de hierro y de ácido nítrico y también a los productos de reacción de nitrato de hierro y óxidos de nitrógeno. Los reactores simples pueden ser, por ejemplo, recipientes que tienen paredes o baldosas y se fijan a la tierra. Los reactores también abarcan, por ejemplo, recipientes de reacción hechos de vidrio, de plásticos resistentes a ácido nítrico, tales como politetrafluoroetileno (PTFE), por ejemplo, de acero, de acero esmaltado, de acero recubierto de plástico o recubierto de barniz, y de acero inoxidable con el número de material 1.44.01, por ejemplo, Los recipientes de reacción son, preferentemente, recipientes hechos de acero inoxidable, acero esmaltado, más preferentemente de acero inoxidable con el número de material 1.44.01. Los recipientes de reacción pueden estar abiertos o cerrados. En realizaciones preferidas, los recipientes de reacción están cerrados. Los recipientes de reacción están diseñados normalmente para temperaturas de entre 0 y 150 °C y para presiones de 0,05 MPa (0,05 megapascuales corresponde a 0,5 bares) a 1,5 MPa (1,5 megapascuales corresponde a 15 bares).

Una realización preferida de un reactor **1** se muestra en la Figura 3. El reactor **1** tiene al menos recipiente de reacción **11**, un mezclador **12**, una unidad de refrigeración **13**, una entrada **111** para HNO₃ y hierro, una salida **112** para la primera corriente que contiene óxido de nitrógeno **NOX-1**, y la salida **113** para la solución de nitrato de hierro (II) **AQ-Fe(NO₃)₂**. En una realización alternativa, una entrada **111** y/o salida **112** y/o salida **113** en el recipiente de reacción **11** también pueden estar diseñadas de tal manera que se realizan por la misma abertura, por una entrada

para cada reactante y/o producto individual, o por cualquier combinación deseada de los mismos. En la realización preferida de acuerdo con la Figura 3, el mezclador **12** y la unidad de refrigeración **13** se comunican a través de una línea **L-11**, en la que la solución de nitrato de hierro (II) circula, con el recipiente de reacción **11**. En otra realización preferida, el mezclador **12** puede también tomar la forma de un mezclador mecánico, por ejemplo, un mezclador de propulsión en el recipiente de reacción **11**. En una realización preferida adicional, la unidad de refrigeración **13** puede realizarse directamente en el recipiente de reacción **11**, por ejemplo, como camisa de refrigeración, o como bobina de refrigeración.

A continuación, se describe en el texto la implementación de la etapa a) del proceso de la invención, a modo de ejemplo en un reactor **1**. Para llevar a cabo la etapa a) del proceso de la invención, se introducen las materias primas de hierro, agua y HNO_3 en el recipiente de reacción **11** a través de la entrada **111**. Cuando se pone en contacto la fase líquida con el hierro, se inicia una reacción exotérmica. Por lo general, el hierro y el agua se cargan en el reactor. El ácido nítrico se puede añadir rápidamente, si la reacción exotérmica lo permite, o durante un período de hasta 10 horas. La temperatura de reacción aquí se mantiene en o por debajo de $60\text{ }^\circ\text{C}$ por medio del medio de refrigeración **13**. Al mismo tiempo, la fase líquida se mezcla por medio del mezclador **12**, y se produce una distribución uniforme de la fase líquida alrededor del hierro. El mezclador **12** sirve para generar turbulencias en la fase líquida de la mezcla de reacción, y es normalmente una bomba, que transporta la solución de nitrato de hierro (II) **AQ-Fe(NO₃)₂** en circulación, o un agitador mecánico, que mezcla el líquido fase con un propulsor, por ejemplo. El grado de conversión está determinado por la cantidad de HNO_3 en relación con el hierro. La solución de nitrato de hierro (II) **AQ-Fe(NO₃)₂** preparada de este modo se almacena temporalmente en un almacenamiento opcional o recipiente de sedimentación (no mostrado en la Figura 1 o 2) y/o se transporta directamente en al menos un reactor **3**, preferentemente a través una línea **L-1** que se comunica con la entrada **311**.

En el reactor **2**, en la etapa b), se prepara una suspensión de núcleo de hematita acuosa por reacción del hierro con ácido nítrico, produciendo una segunda corriente que contiene óxido de nitrógeno.

Como al menos un reactor **2**, es posible utilizar los reactores del tipo conocidos por el experto para tales tipos de reacciones. Los reactores **2** normalmente comprenden uno o más recipientes de reacción hechos de materiales que son resistentes a las materias primas. Los recipientes de reacción simples pueden ser contenedores que tienen paredes o baldosas, por ejemplo, y se fijan a la tierra. Los reactores son, por ejemplo, también recipientes hechos de vidrio, plásticos resistentes al ácido nítrico, tales como politetrafluoroetileno (PTFE), por ejemplo, acero, por ejemplo acero esmaltado, acero recubierto de plástico o recubierto de barniz o de acero inoxidable con el número de material 1.44.01, por ejemplo. Los recipientes de reacción pueden estar abiertos o cerrados. En realizaciones preferidas de la invención, los recipientes de reacción están cerrados. Los recipientes de reacción están diseñados normalmente para temperaturas de entre 0 y $150\text{ }^\circ\text{C}$ y para presiones de $0,05\text{ MPa}$ ($0,05$ megapascuales corresponde a $0,5$ bares) a $1,5\text{ MPa}$ (1 megapascuales corresponde a 15 bares).

Una realización preferida de un reactor **2** se muestra en la Figura 4. El reactor **2** tiene al menos recipiente de reacción **21**, un mezclador **22**, una unidad de refrigeración **23**, un calentador **24**, una entrada **211** para Fe y HNO_3 , una salida **212** para una segunda corriente que contiene óxido de nitrógeno **NOX -2**, y también una salida **213** de la suspensión de núcleo de hematita **S-Fe₂O₃**. En una realización alternativa, la entrada **211** y/o la salida **212** y/o la salida **213** también puede estar diseñadas de tal manera que se realizan por la misma abertura, por una entrada salida para cada reactivo o producto individual, o por cualquier combinación deseada de los mismos. En la realización preferida de acuerdo con la Figura 4, el mezclador **22**, la unidad de refrigeración **23** y el calentador **24** se comunican a través de una línea **L-21**, en la que circula la suspensión de núcleo de hematita, con el recipiente de reacción **21**. En una realización preferida adicional, el mezclador **22** puede también realizarse en forma de un mezclador mecánico, por ejemplo, como mezclador de propulsión en el recipiente de reacción **11**. En una realización preferida adicional, la unidad de refrigeración **23** y/o el calentador **24** pueden realizarse directamente en el recipiente de reacción **11**, por ejemplo como camisa de refrigeración y/o camisa de calentamiento, o mediante introducción directa de vapor o como un cartucho de refrigeración o cartucho de calentamiento, o mediante la introducción directa de agua fría o caliente. A continuación en el presente documento se describe la implementación de la etapa b) del proceso de la invención, a modo de ejemplo en un reactor **2**. Para llevar a cabo la etapa b) del proceso de la invención, se introducen las materias primas de hierro, agua y HNO_3 en el recipiente de reacción **21** a través de la entrada **211**. Aquí, la reacción se lleva a cabo como se ha observado anteriormente en la etapa b). Por medio del calentador **24**, la mezcla de reacción que consiste en hierro agua se calienta a la temperatura de reacción deseada (en este sentido, véanse las observaciones en la etapa b) del proceso de la invención). Cuando se ha alcanzado la temperatura de inicio deseada, se añade HNO_3 de la manera descrita en la etapa b), iniciando una reacción exotérmica que provoca un aumento adicional de la temperatura de la mezcla de reacción. En otra realización preferida, al mismo tiempo, la fase líquida se mezcla por medio del mezclador **22**, produciendo una distribución uniforme de la fase líquida alrededor del hierro. El mezclador **22** sirve para generar turbulencias en la fase líquida de la mezcla de reacción, y es normalmente una bomba, que transporta la suspensión de núcleo de hematita **S-(Fe₂O₃)** en circulación, o un agitador mecánico, que mezcla el líquido fase con un propulsor, por ejemplo. El grado de conversión se determina por la cantidad de HNO_3 en relación con el hierro, y por el perfil de temperatura durante la reacción. Durante el curso de la reacción, hay una disminución constante de la concentración de HNO_3 . La suspensión de núcleo de hematita **S-(Fe₂O₃)** preparada de este modo se almacena temporalmente en un almacenamiento opcional o recipiente de sedimentación (no mostrado en la Figura 1, 2 o 4), a través de la salida

213, y/o se transporta directamente a través de la salida **213** al reactor **3**, preferentemente a través de una línea **L-2** que se comunica con la entrada **311**. El hierro sin reaccionar permanece en el recipiente de reacción **21** hasta que la siguiente reacción, cuando el agua y el hierro dulce se añaden de nuevo.

5 En el al menos un reactor **3**, en la etapa c), una suspensión acuosa de pigmento de hematita se prepara mediante

I. reacción de la suspensión acuosa de núcleo de hematita de la etapa b) con la solución de nitrato de hierro (II) de la etapa a) y al menos un precipitante alcalino en presencia de al menos un gas que contiene oxígeno, o mediante

10 II. reacción de la suspensión acuosa de núcleo de hematita de la etapa b) con la solución de nitrato de hierro (II) de la etapa a) y hierro y al menos un gas que contiene oxígeno, de modo que se produce una tercera corriente que contiene óxido de nitrógeno.

15 Como al menos un reactor **3**, es posible utilizar los reactores del tipo conocidos por el experto para tales tipos de reacciones. Los reactores **3** normalmente comprenden uno o más recipientes de reacción hechos de materiales que son resistentes a las materias primas. Los recipientes de reacción simples pueden ser contenedores que tienen paredes o baldosas, por ejemplo, y se fijan a la tierra. Los reactores son, por ejemplo, también recipientes hechos de vidrio, plásticos resistentes al ácido nítrico, tales como politetrafluoroetileno (PTFE), por ejemplo, acero, por ejemplo

20 acero esmaltado, acero recubierto de plástico o recubierto de barniz o de acero inoxidable con el número de material 1.44.01, por ejemplo. Los recipientes de reacción pueden estar abiertos o cerrados. En realizaciones preferidas, los recipientes de reacción están cerrados. Los recipientes de reacción están diseñados normalmente para temperaturas de entre 0 y 150 °C y para presiones de 0,05 MPa (0,05 megapascuales corresponde a 0,5 bares) a 1 MPa (1 megapascuales corresponde a 15 bares).

25 Una realización preferida de un reactor **3** se muestra en la Figura 5. El reactor **3** tiene al menos el recipiente de reacción **31**, el mezclador **32**, el calentador **33**, una entrada **311** para la solución de nitrato de hierro (II), suspensión núcleo hematita, gas que contiene oxígeno y agua, una salida **312** para la tercera corriente que contiene óxido de nitrógeno **NOX-3**, y la salida **313** para la suspensión de pigmento de hematita. En una realización alternativa, la

30 entrada **311** y/o la salida **312** y/o la salida **313** en el recipiente de reacción **311** también pueden estar diseñadas de tal manera que se realizan por la misma abertura, por una entrada salida para cada reactivo y/o producto individual, o por cualquier combinación deseada de los mismos. En la realización preferida de acuerdo con la Figura 5, el mezclador **32** y el calentador **33** se comunican a través de una línea **L-31**, en la que la suspensión de pigmento de hematita circula con el recipiente de reacción **31**. En otra realización preferida, el mezclador **32** puede también tomar

35 la forma de un mezclador mecánico, por ejemplo, un mezclador de propulsión en el recipiente de reacción **31**. En una realización preferida adicional, el calentador **33** puede realizarse directamente en el recipiente de reacción **31**, por ejemplo, como camisa de refrigeración, cartucho de calentamiento y/o bobina de calentamiento o mediante introducción directa de vapor mediante admisión directa de agua caliente.

40 A continuación, se describe la implementación de la etapa c) del proceso de la invención a modo de ejemplo en un reactor **3**. Para llevar a cabo la etapa c) del proceso de la invención, en la realización de "precipitación ácida", el hierro, el agua, la solución de nitrato de hierro (II) y las materias primas de la suspensión de núcleo de hematita se introducen en el recipiente de reacción **31** a través de la entrada **311**. E calentador **33** calienta la mezcla de reacción a una temperatura de 70 a 100 °C, preferentemente de 75 a 90 °C (a este respecto véanse las observaciones en la

45 etapa c) del proceso de la invención). Al mismo tiempo, mediante oxidación con de 0,2 a 50 l de aire por hora y por litro de suspensión, la hematita se precipita en el núcleo de hematita, y aumenta de tamaño durante la reacción, hasta que el pigmento de óxido de hierro rojo ha alcanzado el tono de color deseado (realización de "precipitación ácida"). En otra realización preferida, al mismo tiempo, la fase líquida se mezcla por medio del mezclador **32**, produciendo una distribución uniforme de la fase líquida alrededor del hierro, que, a medida que la reacción progresa

50 cada vez más, comprende pigmentos de hematita suspendidos, alrededor del hierro. El mezclador **32** sirve para generar turbulencias en la fase líquida de la mezcla de reacción, y es normalmente una bomba, que transporta la suspensión de pigmento de hematita **PAQ-Fe₂O₃** en circulación, o un agitador mecánico, que mezcla el líquido fase con un propulsor, por ejemplo. La suspensión de pigmento de hematita **PAQ-Fe₂O₃** preparada de este modo se almacena temporalmente en un recipiente de almacenamiento opcional (no se muestra en las Figuras 1, 2, 5 o 6) y/o

55 se transporta directamente a través de la salida **313** a través de la línea **L-32**, que se comunica con la entrada **341**, en los medios de aislamiento **34**.

60 En el al menos un medio de aislamiento **34**, en la etapa d), el pigmento de hematita presente en la suspensión de pigmento de hematita acuosa se aísla de la fase acuosa, de preferencia mediante filtración y/o sedimentación de la suspensión de pigmento de hematita y/o lavado de la torta de filtración obtenido mediante filtración y/o sedimentación.

65 Como al menos un medio de aislamiento **34**, es posible utilizar los medios del tipo conocidos suficientemente bien por el experto para tales etapas de aislamiento. Los medios de aislamiento **34** pueden realizarse directamente en el reactor **3** o como una instalación separada. Si el medio de aislamiento **34** se realiza como una instalación separada, se comunica a través de una línea **L-32** con el reactor **3** (véase también la Figura 2a).

Una realización preferida de un medio de aislamiento **34** se muestra en la Figura 6. El medio de aislamiento **34** tiene al menos una entrada **341** para la suspensión de pigmento de hematita, un ensamblaje de aislamiento **342**, la salida **343** para el pigmento de hematita y la salida **344** para aguas residuales **AQ-1**. El contenido de las aguas residuales **AQ-1** incluye compuestos de nitrato, compuestos de nitrito y compuestos de amonio, y estas aguas residuales, por lo tanto, normalmente tienen un contenido de nitrógeno total de 0,2 a 10 g/l de nitrógeno, preferentemente de 0,2 a 5 g/l de nitrógeno (calculado en cada caso sobre la base de nitrógeno elemental). En una realización alternativa, la entrada **341** y/o la salida **343** y/o la salida **344** en el medio de aislamiento **34** también pueden estar diseñadas de tal manera que se realizan por la misma abertura, por una entrada salida para cada reactivo y/o producto individual, o por cualquier combinación deseada de los mismos. En una realización alternativa adicional, el medio de aislamiento **34** puede estar integrado en el reactor **3**; en este caso, la línea **L-10** se comunica directamente con el reactor **3** (como también se representa en la Figura 2).

A continuación, se describe la implementación de la etapa d) del proceso de la invención a modo de ejemplo en un medio aislamiento **34**.

Para implementar la etapa d) del proceso de la invención, la suspensión de pigmento de hematita se introduce por la entrada **341** en el ensamblaje de aislamiento **342**. En este ensamblaje, los constituyentes sólidos se separan de los constituyentes líquidos. Antes de esto, es posible, opcionalmente, llevar a cabo una o más etapas de cribado, más preferentemente con diferentes tamaños de malla y con tamaños de malla descendentes. La separación del pigmento de la fase líquida se lleva a cabo, por ejemplo, mediante filtración. La fase líquida se separa, y, opcionalmente, el líquido de lavado obtenido después del lavado del sólido separado, a los que se refiere conjuntamente en lo sucesivo como agua residual **AQ-1**, se transportan a través de la salida **344** a la unidad de limpieza de aguas residuales **10** a través de la línea **L-10**. La torta de filtración húmeda se retira del ensamblaje del aislamiento **342** a través de la salida **343** y, posteriormente, se seca. En una realización alternativa, el pigmento de óxido de hierro rojo se seca directamente en el ensamblaje de aislamiento **342** y luego se retira en forma seca de la salida **343**.

En la al menos una unidad de oxidación **5**, en la etapa e), se oxida la segunda corriente que contiene óxido de nitrógeno de la etapa b).

Como al menos una unidad de oxidación **5**, es posible utilizar las unidades de oxidación del tipo conocido suficientemente por el experto para tales tipos de reacciones.

La unidad de oxidación **5** para la oxidación de óxidos de nitrógeno tiene normalmente conductos o un recipiente de oxidación en el que una fase gaseosa que comprende un gas que se va a oxidar se pone en contacto con un agente oxidante, opcionalmente con el uso de uno o más catalizadores y/o de radiación de alta energía, por ejemplo radiación UV, una entrada para una segunda corriente que contiene óxido de nitrógeno, una entrada para un agente oxidante, una salida para una segunda corriente oxidada, opcionalmente una fuente de energía para la radiación de alta energía, por ejemplo una lámpara UV, y/u opcionalmente al menos un catalizador. Los agentes oxidantes son normalmente aire u otros gases que contienen oxígeno, ozono o peróxido de hidrógeno. Se prefiere aire. Los catalizadores de la oxidación son normalmente carbonos activados, gel de sílice, tamices moleculares, catalizadores de vanadio-cinc o de cromo-cinc, o dióxido de titanio. En una realización preferida adicional, una o más lámparas UV situadas dentro del recipiente de oxidación pueden acelerar la oxidación. Las unidades oxidantes **5** son, preferentemente, conductos más preferentemente en realizaciones en espiral, en las que los emisores de UV se montan de tal manera que la corriente que se va a oxidar se irradia por contacto con luz UV, intensamente y durante tanto tiempo como sea posible.

Las realizaciones preferidas de una unidad oxidante **5** se muestran en las figuras 7 y 7a. La unidad oxidante **5** tiene al menos una entrada **51** para la segunda corriente que contiene óxido de nitrógeno, una salida **52** para la segunda corriente que contiene óxido de nitrógeno **NOX-2**, una entrada **55** para un agente oxidante, y un recipiente de oxidación **56**. La unidad oxidante **5** opcionalmente, además, tiene una unidad de irradiación **53**, preferentemente una unidad de irradiación de UV y/o uno o más catalizadores de oxidación **54**. En una realización alternativa, la entrada **51** y/o la entrada **55** y/o la salida **52** en el recipiente de reacción **56** también pueden diseñarse de tal que se realizan por la misma abertura, mediante una entrada para la salida para cada reactivo y/o producto individual, o por cualquier combinación deseada de los mismos.

A continuación, se describe la implementación de la etapa e) del proceso de la invención a modo de ejemplo en una unidad oxidante **5**. Para llevar a cabo la etapa e) del proceso de la invención, la segunda corriente que contiene óxido de nitrógeno **NOX-2** del reactor **2** se transporta por la salida **212** a través de la línea **L-4**, que se comunica con la entrada **51**, a la unidad de oxidación **5**. La oxidación de la segunda corriente que contiene óxido de nitrógeno **NOX-2** tiene lugar en el recipiente de oxidación **56**. Es ventajoso para la oxidación la presencia de una segunda corriente que contiene óxido de nitrógeno **NOX-2** con una temperatura de 20 a 300 °C. La corriente que se va a oxidar se lleva a la temperatura requerida para la oxidación por calentamiento o la corriente que se va a oxidar ya tiene la temperatura requerida como tal, como resultado de la etapa de funcionamiento anterior. Generalmente, la oxidación se lleva a cabo a presión atmosférica, pero también se puede acelerar mediante una presión más alta del

gas en el agente oxidante. Normalmente, la oxidación se lleva a cabo a presiones de 0,08 MPa a 2 MPa, preferentemente de 0,08 MPa a 1 MPa. A través de la entrada **55** se pasa un agente oxidante en el recipiente de oxidación **56**. Durante la oxidación, el NO en la segunda corriente que contiene óxido de nitrógeno **NOX-2** se oxida a NO₂, dando una segunda corriente que contiene óxido nitrógeno oxidada **NOX-2-OX**. Después de la oxidación, la segunda corriente que contiene óxido nitrógeno oxidada **NOX-2-OX** se transporta desde la salida **52** a través de una línea **L-5**, que se comunica con la entrada **41** o **61**, al depurador **4** o **6** (véase la figura 1).

En el al menos un depurador **4** y/o **6** de acuerdo con la etapa f), la primera corriente que contiene óxido de nitrógeno y, cuando la etapa c) se ha llevado a cabo de acuerdo con la variante II., así como la tercera corriente que contiene óxido de nitrógeno, y también la segunda corriente oxidada que contiene óxido de nitrógeno de la etapa e) se ponen en contacto con una fase acuosa de lavado para generar una corriente de gas prelavada y una fase de lavado enriquecida con ácido nítrico.

Como al menos un depurador **4** y/o **6**, es posible utilizar los depuradores del tipo conocidos suficientemente bien por el experto para tales etapas de limpieza de gas residual. Los depuradores **4** o **6** tienen al menos una entrada para una primera corriente que contiene óxido de nitrógeno y/o para una segunda corriente que contiene óxido de nitrógeno oxidada y/o para una tercera corriente que contiene óxido de nitrógeno, una entrada para una fase de lavado acuosa, una salida para una fase de lavado enriquecida con HNO₃ y una salida para un flujo de gas prelavado.

Los depuradores **4** o **6** son normalmente depuradores de gas, en los que se pone en contacto una fase de gas con una fase líquida, preferentemente con una fase de lavado acuosa. Uno de los componentes de la fase gas es el gas que ha de eliminarse de la fase gaseosa. El gas que se ha de eliminar se disuelve bien en la fase líquida o reacciona con la fase líquida para dar un producto de reacción disuelto. La fase líquida es normalmente agua, soluciones acuosas de hidróxido de metales alcalinos y de metales alcalinotérreos, solución de peróxido de hidrógeno diluido o ácido nítrico.

La fase líquida está o en la parte inferior del depurador de gas o se introduce en el interior del depurador de gas de una manera tal como para aumentar en gran medida el área de superficie de la fase líquida, por pulverización o atomización, por ejemplo. Los ejemplos de tales depuradores son depuradores por pulverización, depuradores por condensación por pulverización, depuradores de flujo cruzado o depuradores de flujo a contracorriente. Si la fase líquida está en la parte inferior del depurador de gas, la fase gaseosa se introduce en la fase líquida de tal manera que la fase gaseosa tiene el área de máximo contacto, por ejemplo, mediante la introducción usando una boquilla especial o mediante mezcla sustancial de la dos fases. Los ejemplos de tales depuradores de gas son depuradores empaquetados.

Se da preferencia a los depuradores **4** y/o **6** que funcionan con medios neutros tales como agua o medios ácidos tales como ácido nítrico, o mezclas de los mismos, como fase acuosa. Esto tiene la ventaja de que el dióxido de nitrógeno o pentóxido de dinitrógeno produce ácido nítrico, que pueden ser devueltos a la operación.

Las realizaciones preferidas de del depurador **4** o **6** se muestran en las figuras 8 y 8a. En una realización, los depuradores **4** o **6** tienen al menos una entrada para una primera corriente que contiene óxido de nitrógeno y/o para una segunda corriente que contiene óxido de nitrógeno oxidada y/o para una tercera corriente que contiene óxido de nitrógeno, una columna de depuración, una entrada para una fase de lavado acuosa, una salida para una fase de lavado enriquecida con ácido nítrico y una salida para una corriente de gas prelavada. Una realización adicional del depurador **4** o **6**, además, tiene una válvula de regulación que se comunica con la entrada de la fase de lavado acuosa y con la salida para la fase de lavado enriquecida con ácido nítrico.

A continuación se describe la implementación de la etapa f) del proceso de la invención a modo de ejemplo en un depurador **4** o **6**. La fase acuosa de lavado **WP** se introduce a través de la entrada **412** o **612** en la columna de depuración **41** o **61**, en la que se distribuye finamente, a través de medios adecuados, sobre el interior de la columna de depuración **41** o **61**. La primera corriente que contiene óxido de nitrógeno **NOX-1** y/o la segunda corriente que contiene óxido de nitrógeno oxidada **NOX-2-OX** y/o la tercera corriente que contiene óxido de nitrógeno **NOX-3** se introducen a través de la entrada **411** o **611** en la columna de depuración **41** o **61**, en la que se ponen en contacto con la fase acuosa de lavado **WP**. La fase de lavado enriquecida en ácido nítrico **WP-1**, producida después de poner en contacto las corrientes que contienen óxido de nitrógeno **NOX-1**, **NOX-2-OX** y/o **NOX-3**, se transporta a través de una línea a un recipiente, y/o se transporta nuevo como fase de lavado acuosa **WP** a través de la entrada **412** o **612** en la columna de depuración, en la que, de nuevo, se pone en contacto con las corrientes que contienen óxido de nitrógeno **NOX-1**, **NOX-2-OX** y/o **NOX-3**. Esto da como resultado un aumento del contenido de ácido nítrico de la fase de lavado enriquecida en ácido nítrico **WP-1** continuamente, hasta que el contenido ha alcanzado un valor deseado. Después, en una realización preferida adicional, la fase de lavado **WP-1** enriquecida de este modo con ácido nítrico se devuelve, según la etapa i) del procedimiento de la invención, a las etapas a) y/o b) y/o c). En una realización preferida adicional del proceso, la fase de lavado enriquecida con ácido nítrico **WP-1** se almacena en uno o más recipientes hasta su próximo uso. En una realización adicional preferida del proceso, la fase de lavado enriquecida en ácido nítrico **WP-1** se transporta fuera de la salida **414** o **614** de la columna de depuración **41** o **61** y se transporta de nuevo a través de la línea **L-41** o **L-61** y través de la entrada **412** o **612** en la columna de

- depuración. Integrado en la línea **L-41** o **L-61** hay una válvula de múltiples vías que permite medir la fase de lavado acuosa **WP** en la línea **L-41** o **L-61**, y permite retirar la fase de lavado enriquecida con ácido nítrico **WP-1** de la línea **L-41** o **L-61**. En una realización adicional del depurador **4**, también se pueden diseñar una entrada **411** y/o entrada **412** y/o salida **413** y/o salida **414**, de tal manera que se realizan por la misma abertura, por una entrada o salida para cada reactivo y/o producto individual, o por cualquier combinación deseada de los mismos. En una realización adicional del depurador **6**, la entrada **611** y/o la entrada **612** y/o la salida **613** y/o la salida **614** también puede estar diseñadas de tal manera que se realizan por la misma abertura, por una entrada o salida para cada reactivo y/o producto individual, o por cualquier combinación deseada de los mismos.
- Después de la depuración, en una realización, la corriente de gas prelavada **NOX-4** se transporta desde la salida **413** o **613**, a través de una línea **L-7** que se comunica con la entrada **81**, al calentador **8** (véase la Figura 1). En una realización adicional, la corriente de gas prelavada **NOX-4** después de la depuración se transporta desde la salida **413** o **613**, a través de una línea **L-6a** o **L-6b**, que se comunica con la entrada **71**, al intercambiador de calor **7** (véase la Figura 2).
- En una realización preferida del aparato, el intercambiador de calor **7** está conectado entre los depuradores **4** y/o **6** y el calentador **8**.
- En el intercambiador de calor **7**, en la etapa g) i), en una realización preferida del proceso de la invención, la corriente de gas prelavada se precalienta a una temperatura de 250 a 500 °C, más preferentemente a de 300 a 450 °C.
- Como al menos un intercambiador de calor **7**, es posible utilizar los intercambiadores de calor del tipo conocidos suficientemente bien por el experto para tales etapas del proceso. El al menos un intercambiador de calor **7** tiene al menos una entrada para una corriente de gas prelavada, una salida para una corriente de gas prelavada precalentada, una entrada para un gas residual purificado y una salida para un gas residual limpio enfriado.
- Los intercambiadores de calor **7** son normalmente medios en los que hay una transición de calor desde una corriente que tiene una temperatura más alta a una corriente que tiene una temperatura más baja, o viceversa. Esta transferencia de calor puede ser directa, indirecta o semiindirecta. Un ejemplo típico de una transferencia de calor directa es, por ejemplo, una torre de refrigeración húmeda. Un ejemplo típico de una transferencia de calor indirecta es, por ejemplo, un recuperador. Un ejemplo típico de una transferencia de calor semiindirecta es, por ejemplo, una rueda térmica. Los intercambiadores de calor usados son normalmente intercambiadores de calor de haz de tubos o de tipo de placas. En tales intercambiadores de calor, el paso geométrico de las diferentes corrientes puede estar en contracorriente, en co-corriente o en flujo cruzado.
- Una realización preferida de un intercambiador de calor **7** se muestra en la Figura 9. El intercambiador de calor **7** tiene al menos una entrada **71** para una corriente de gas prelavada **NOX-4**, una salida **72** para una corriente de gas prelavada precalentada **NOX-5**, una entrada para **73** para un gas residual limpio **G-1**, y una salida **74** para un gas residual limpio enfriado **G-EX**.
- A continuación se describe la implementación de la etapa g) i) del proceso de la invención a modo de ejemplo en un intercambiador de calor **7**. La corriente de gas ya lavada **NOX-4** se transporta desde la salida **413** del depurador **4** y/o la salida **613** del depurador **6** a través de al menos una línea **L-6a** y/o **L-6b** a la entrada **71** en el intercambiador de calor **7**. En el intercambiador de calor **7**, el calor del gas residual lavado **G-1**, que se transporta desde la salida **924** de la unidad de limpieza de gas residual **9** sigue más adelante a continuación (la descripción detallada de la unidad de limpieza de gas residual **9** sigue más adelante) a través de una línea **L-9** a la entrada **73** del intercambiador de calor **7**, se usa para calentar la corriente de gas prelavada **NOX-4**. La corriente de fase prelavada precalentada de este modo, **NOX-5** sale del intercambiador de calor **7** a través de la salida **72** y se transporta a través de una línea **L-7** a la entrada **81** del calentador **8**. Como resultado del paso del calor del gas residual limpio **G-1** a la corriente de gas precalentado **NOX-4**, el gas residual limpio **G-1** se enfría y sale del intercambiador de calor **7** a través de la salida **74**, como gases residuales limpios y enfriados **G-EX**, que después se pueden emitir al aire ambiente, preferentemente a través de una chimenea.
- En el al menos un calentador, de acuerdo con la etapa g), la corriente de gas prelavada de la etapa f) se calienta a una temperatura de 200-1400 °C. En este contexto, algunos de los óxidos de nitrógeno, preferentemente monóxido de dinitrógeno, ya se han eliminado de la corriente de gas prelavada.
- Como al menos un calentador **8**, es posible utilizar los calentadores del tipo conocidos suficientemente bien por el experto para tales etapas.
- Normalmente, los calentadores son medios que elevan la temperatura de una corriente. La corriente se puede calentar directa o indirectamente. Un ejemplo de un calentador directo es un quemador de gas de ventilador en el que los gases de combustión calientes causan calentamiento directo de la corriente de gas mezclada con ellas. Un medio de calentamiento indirecto es, por ejemplo, un elemento de calentamiento eléctrico, tal como una bobina de calentamiento. Los calentadores **8** comprenden normalmente al menos una entrada para la corriente de gas

prelavada, una salida para una corriente de gas prelavada precalentada, una cámara de calentamiento y al menos un elemento de calentamiento, preferentemente un quemador de ventilador.

5 Una realización preferida de un calentador **8** se muestra en la Figura 10. El calentador **8** tiene al menos una entrada **81** para la corriente de gas prelavada **NOX-4** o la corriente de gas prelavada precalentada **NOX-5**, al menos una salida **82** para una corriente de gas prelavada precalentada **NOX-6**, al menos una cámara de calentamiento **83** y al menos un elemento de calentamiento **84**, preferentemente un quemador de ventilador de gas.

10 A continuación se describe el calentamiento de la corriente de gas prelavada a una temperatura de 200 a 1.400 °C de acuerdo con la etapa g) del proceso de la invención, a modo de ejemplo en un calentador **8**. Para llevar a cabo el calentamiento de la corriente de gas prelavada a una temperatura de 200 a 1400 °C, en una realización (véase la Figura 1), la corriente de gas prelavada **NOX-4** se transporta desde la salida **413** y/o **613** de los depuradores **4** y/o **6** a través de una línea **L-7**, que se comunica con la entrada **81**, a la entrada **81** del calentador **8**. En una realización adicional (véase la figura 2), la corriente de gas prelavada precalentada **NOX-5**, se transporta desde la salida **72** del intercambiador de calor a través de la línea **L-7**, que se comunica con la entrada **81**, a la entrada **81** del calentador **8**. Se da preferencia al calentamiento directo de la corriente de gas **NOX-4** o de la corriente de gas prelavada precalentada **NOX-5** por medio de un quemador de gas de ventilador. La corriente de gas prelavada **NOX-4** o la corriente de gas prelavada precalentada **NOX-5** se calienta aquí a la temperatura requerida en la unidad de limpieza de gas residual **10**, de 250 a 500 °C en presencia de al menos un catalizador y/o de 800 a 1.400 °C en ausencia de un catalizador, y luego, como corriente de gas prelavada calentada **NOX-6**, sale del calentador **8** a través de la salida **82** y se transporta a través de una línea **L-8** a la entrada **911** de la unidad de limpieza de gas residual **9**.

25 En la al menos una unidad de limpieza del gas residual **9**, de acuerdo con la etapa g), los óxidos de nitrógeno se eliminan de la corriente de gas prelavada de la etapa f) mediante calentamiento a una temperatura de 200 a 1.400 °C, opcionalmente en presencia de un catalizador, preferentemente de 250 a 500 °C en presencia de un catalizador o de 800 a 1400 °C en ausencia de un catalizador, de modo que se produce una corriente de gas limpio.

30 Como al menos una unidad de limpieza de gas residual **9**, es posible utilizar las unidades de limpieza de gas residual del tipo conocido suficientemente por el experto para tales operaciones de limpieza.

35 Las unidades de limpieza de gas residual **9** son normalmente medios que eliminan las sustancias gaseosas no deseadas, tales como gases nitrosos, por ejemplo, mediante reducción catalítica, y/o que eliminan el monóxido de dinitrógeno por descomposición térmica a través de uno o más catalizadores. Estas unidades de limpieza de gases residuales también se denominan reactores SCR (SCR = reducción catalítica selectiva).

La al menos una unidad de limpieza de gas residual **9** tiene normalmente al menos un reactor, al menos una entrada para una corriente de gas prelavada calentada, al menos un catalizador, y al menos una salida para una corriente de gas limpio.

40 En una realización preferida adicional, la al menos una unidad de limpieza de gas **9**, además, tiene un evaporador con una entrada para una corriente de gas prelavada precalentada, un distribuidor de líquido para la urea y/o el amoníaco, y una salida para una corriente de gas prelavada calentada, que está enriquecida con urea y/o amoníaco y que, en esta realización preferida, se comunica a través de una línea con la entrada en el reactor.

45 Una realización preferida de una unidad de limpieza de gas residual **9** se muestra en la Figura 11. La al menos una unidad de limpieza de gas residual **9** tiene al menos un reactor **92**, al menos una entrada **921** para una corriente de gas prelavada calentada **NOX-6**, al menos un catalizador **922**, y al menos una salida **924** para una corriente de gas limpio **G-1**. El catalizador **922** puede ser un catalizador para la descomposición de gases nitrosos y/o para la descomposición de monóxido de dinitrógeno.

50 Una realización preferida adicional de una unidad de limpieza de gas residual **9** se muestra en la Figura 11a. La al menos una unidad de limpieza de gas residual **9**, además, tiene un evaporador **91** con una entrada para **911** para una corriente de gas prelavada calentada **NOX-6**, una entrada **912** para la urea y/o amoníaco **U**, un distribuidor de líquido **913** para la urea y/o amoníaco **U**, y una salida **914** para una corriente de de gas prelavada calentada que está enriquecida con urea y/o amoníaco y que se comunica a través de una línea **L-91** con la entrada **921** en el reactor **92**.

60 Una realización preferida adicional de una unidad de limpieza de gas residual **9** se muestra en la Figura 11b. La al menos una unidad de limpieza de gas residual **9**, además, tiene un catalizador **923**. El catalizador **923** puede ser un catalizador para la descomposición de gases nitrosos y/o para la descomposición de monóxido de dinitrógeno.

65 A continuación, se describe la implementación de la etapa g) del proceso de la invención a modo de ejemplo usando una unidad de limpieza de gas residual **9** de acuerdo con la Figura 11b. Para llevar a cabo la etapa g) del proceso de la invención, la corriente de gas prelavada calentada **NOX-6** del calentador **8** se transporta desde la salida **82** a través de la línea **L-8** y la entrada **911** en el evaporador **91** de la unidad de limpieza de gas residual **9**. Al mismo tiempo, a través de la entrada **912**, amoníaco o urea **U** se pulverizan a través del distribuidor de líquido **913** en el

evaporador **91**, y de ese modo se mezcla con la corriente de gas prelavada calentada **NOX-6**. La corriente de gas enriquecida con amoníaco o enriquecida con urea **NOX-7** se transporta a través de la salida **914** desde el evaporador **9** a través de una línea **L-91** y la entrada **921** en el reactor **92**. Allí, la corriente de gas enriquecida en amoníaco o enriquecida en urea **NOX 7** se pone en contacto con el catalizador **922** y/o catalizador **923**. La cantidad de gases nitrosos y el monóxido de dinitrógeno se reducen en esta etapa, como se ha descrito anteriormente en la etapa g). La corriente limpia **G-1** sale del reactor **92** a través de la salida **924** y se transporta a través de una línea **L-9** y la entrada **73** al intercambiador de calor **7** en el que, de acuerdo con la etapa i) del proceso de la invención, dona parte de su calor a la corriente de gas prelavada **NOX-4**, que se calienta previamente como resultado. A través de la transición del calor del limpio **G-1** a la corriente de prelavada **NOX-4**, se enfría el gas residual limpio **G-1**, y sale del intercambiador de calor **7** por la salida **74** en forma de gas residual limpio y enfriado **G-EX**.

El gas residual limpio y enfriado **G-EX** que emerge de la salida **74** desde el intercambiador de calor **7** solo contiene una pequeña fracción residual de gases nitrosos y monóxido de dinitrógeno. Además, una gran parte del calor almacenado se devolvió de nuevo al proceso, es decir, a la corriente de gas prelavada **NOX-4**. El gas residual limpio y enfriado **G-EX**, por lo tanto, se puede emitir al aire ambiente a través de una pila, una chimenea u otro medio adecuado.

En la al menos una unidad de limpieza de aguas residuales **10**, de acuerdo con la etapa h), los compuestos de amonio, los compuestos de nitrito y los compuestos de nitratos se eliminan de la fase acuosa de la etapa d). Como en al menos una unidad de limpieza de aguas residuales **10** es posible utilizar unidades de limpieza de aguas residuales del tipo suficientemente conocido para el experto para dichas etapas del proceso.

En la al menos una unidad de limpieza de aguas residuales **10**, de acuerdo con la etapa h), los compuestos de amonio, los compuestos de nitrito y los compuestos de nitratos se eliminan de la fase acuosa de la etapa d).

Como al menos una unidad de limpieza de aguas residuales **10**, es posible utilizar las unidades de limpieza de aguas residuales del tipo suficientemente por el experto para tales etapas de limpieza. La al menos una unidad de limpieza de aguas residuales **10** tiene al menos una unidad para desnitrificación biológica, y/o una unidad para coagulación y/o una unidad para floculación y/o una unidad para sedimentación. Las unidades para desnitrificación biológica son normalmente recipientes o tanques en los que se pone en contacto el agua residual que se va a limpiar con microorganismos en condiciones en las que los microorganismos son capaces de manera deseable de convertir las impurezas que contienen nitrógeno.

Las unidades para coagulación son normalmente recipientes o tanques en los que el agua residual que se va a limpiar se mezcla con coagulantes. Los coagulantes son compuestos químicos que neutralizan una carga eléctrica por parte de las impurezas presentes en las aguas residuales. A través de la neutralización de la carga eléctrica, los sólidos en partículas finamente suspendidas son capaces de adherirse unas a otras. Esta etapa requiere, preferentemente, la mezcla intensiva de las aguas residuales con los coagulantes, preferentemente por medio de mezcladores de alta velocidad. Los coagulantes son, por ejemplo, cloruros de aluminio, sulfato de aluminio, aluminato de sodio, cloruro de hierro, sulfato de hierro, hidróxido de calcio o polielectrolitos catiónicos, preferentemente poliaminas y cloruros de polialuminio.

Las unidades para floculación son normalmente recipientes o tanques en los que el agua residual que se va a limpiar se mezcla con agentes de floculación. Los agentes de floculación son, preferentemente, polímeros orgánicos o inorgánicos que estimulan la floculación de las partículas coaguladas de antemano, más preferentemente poliacrilamidas.

Las unidades para sedimentación son normalmente recipientes o tanques en los que el agua residual para limpieza opcional se mezcla con agentes de floculación. Los agentes de floculación son, preferentemente, polímeros orgánicos o inorgánicos que estimulan la floculación de las partículas coaguladas de antemano, más preferentemente poliacrilamidas.

Una realización preferida de una unidad de limpieza de aguas residuales **10** se muestra en la Figura 12. La unidad de limpieza de aguas residuales **10** tiene al menos una unidad **101** para la desnitrificación biológica, una unidad **102** para coagulación, floculación y sedimentación, y una unidad **103** para filtración, ultrafiltración y ósmosis inversa. La unidad **101** para desnitrificación biológica tiene al menos una entrada **1011** para las aguas residuales **AQ-1** que se obtiene de la preparación de la suspensión de pigmento, y una salida **1012** de las aguas residuales **AQ-2** que se obtiene de la desnitrificación biológica de las aguas residuales **AQ-1**.

La unidad **102** para coagulación, floculación y sedimentación tiene al menos una entrada **1021** para las aguas residuales **AQ-2**, y una salida **1012** de las aguas residuales **AQ-3** que se obtiene de la coagulación, floculación y/o sedimentación de las aguas residuales **AQ-2**.

La unidad **103** para filtración, ultrafiltración y ósmosis inversa tiene al menos una entrada **1031** para las aguas residuales **AQ-3**, y una salida **1032** para las aguas residuales limpias **AQ-EX** que se obtiene de la filtración, la ultrafiltración y la ósmosis inversa de las aguas residuales **AQ-3**.

La salida **1012** y la entrada **1021** se comunican entre sí a través de una línea **L-101**. La salida **1022** y la entrada **1031** se comunican entre sí a través de otra línea **L-102**.

- 5 A continuación, se describe la implementación de la etapa h) a modo de ejemplo en una unidad de limpieza de aguas residuales **10**.

10 Para implementar la etapa h) del proceso de la invención, las aguas residuales **AQ-1** de la preparación de la suspensión de pigmento se transportan desde el reactor **3** a través de la salida **343** del medio de aislamiento **34** a través de una línea **L-10** y la entrada **1011** en la unidad **101** para la desnitrificación biológica. Ahí, como se describe en la etapa h), los compuestos de amonio presentes en las aguas residuales **AQ-1** se oxidan a nitrato en condiciones aerobias, y los compuestos de nitrato se reducen enzimáticamente en la etapa posterior, en condiciones anaerobias, para formar nitrógeno molecular, de modo que se producen las aguas residuales limpias **AQ-2**.

15 Las aguas residuales **AQ-2** limpiadas de este modo salen de la unidad **101** través de la salida **1012** y se transportan a través de una línea **L-101** línea a la entrada **1021** en la unidad **102** para la coagulación/floculación/sedimentación, en la que se purifica adicionalmente como se describe en la etapa h), produciendo las aguas residuales limpias **AQ-3**.

20 Las aguas residuales **AQ-3** limpiadas de este modo salen de la unidad **102** través de la salida **1022** y se transportan a través de una línea **L-102** línea a la entrada **1031** en la unidad **103** para la filtración/ ultrafiltración y ósmosis inversa, en la que se purifica adicionalmente como se describe en la etapa h), produciendo las aguas residuales limpias **AQ-EX**.

25 Las aguas residuales limpias **AQ-EX** que emergen de la salida **1032** de la unidad **103** para la filtración/ultrafiltración/ ósmosis inversa ahora contiene solo una pequeña fracción de la impureza que contenía originalmente. Por tanto, las aguas residuales limpias **AQ-EX** pueden liberarse a través de alcantarillas de aguas residuales a los sistemas de aguas residuales, o almacenarse temporalmente en los vasos, antes de su devolución en un punto posterior en el tiempo a una de las etapas del proceso que requieren agua.

30 Con el proceso de la invención y el aparato en el que se lleva a cabo el proceso de la invención, es posible producir pigmentos de óxido de hierro rojos mediante el proceso de Penniman con nitrato de alta calidad, con altos rendimientos, con eficiencia energética y con evitación de los gases residuales y las aguas residuales que contienen productos de reacción no deseados, tales como gases nitrosos, monóxido de dinitrógeno, compuestos que contienen hierro y compuestos que contienen azufre.

35

REIVINDICACIONES

1. Proceso de producción de pigmentos de óxido de hierro rojos, que comprende al menos las etapas de:

- 5 a) preparar una solución de nitrato de hierro (II) por reacción del hierro con ácido nítrico, produciendo de este modo una primera corriente, que contiene óxido de nitrógeno y, opcionalmente, separando posteriormente cualquier hierro sin reaccionar de la solución de nitrato de hierro (II) preparada de este modo, en donde, en la etapa a) se hacen reaccionar de 0,4 a 10 moles de hierro por mol de ácido nítrico a una temperatura de 60 °C o menos, preferiblemente de 10 a 60 °C, para dar una solución de nitrato de hierro (II);
- 10 b) preparar una suspensión de núcleo de hematita acuosa por reacción del hierro con ácido nítrico, produciendo de este modo una segunda corriente, que contiene óxido de nitrógeno y, opcionalmente, separando posteriormente cualquier hierro sin reaccionar de la suspensión de núcleo de hematita acuosa preparada de este modo, en donde, en la etapa b), la temperatura de reacción durante la exposición del hierro al ácido nítrico es de al menos 90 °C, preferiblemente de 90 a 99 °C;
- 15 c) preparar una suspensión de pigmento de hematita
- I. haciendo reaccionar la suspensión acuosa de núcleo de hematita de la etapa b) con la solución de nitrato de hierro (II) de la etapa a) y al menos un precipitante alcalino en presencia de al menos un gas, que contiene oxígeno, y/o
- 20 II. haciendo reaccionar la suspensión de núcleo de hematita acuosa de la etapa b) con la solución de nitrato de hierro (II) de la etapa a) y al menos un gas, que contiene oxígeno, produciendo de este modo una tercera corriente, que contiene óxido de nitrógeno,
- d) aislar de la fase acuosa el pigmento de hematita presente en la suspensión acuosa de pigmento de hematita,
- 25 e) oxidar la segunda corriente, que contiene óxido de nitrógeno de la etapa b), produciendo de este modo una segunda corriente, que contiene óxido de nitrógeno oxidada,
- f) poner en contacto la primera corriente, que contiene óxido de nitrógeno y/o la tercera corriente, que contiene óxido de nitrógeno y/o la segunda corriente, que contiene óxido de nitrógeno oxidada de la etapa e) con una fase de lavado acuosa, produciendo de este modo una corriente de gas previamente purificada y una fase de lavado
- 30 enriquecida con ácido nítrico,
- g) retirar el monóxido de dinitrógeno y/o los gases nitrosos de la corriente de gas purificada previamente de la etapa f), mediante calentamiento a una temperatura de 200 a 1400 °C, opcionalmente en presencia de un catalizador, preferentemente de 250 a 500 °C en presencia de un catalizador y/o de 800 a 1.400 °C en ausencia de un catalizador, produciendo de este modo una corriente de gas purificado,
- 35 y que comprende además una o más de las etapas de
- i) devolver la fase de lavado enriquecida con ácido nítrico formada en la etapa f) a la etapa a), b) y/o c), y
- j) utilizar opcionalmente la corriente de gas purificada calentada de la etapa g) para precalentar la corriente de gas purificada previamente a partir de la etapa f), formar una corriente de gas purificada previamente precalentada y un gas residual purificado enfriado.
- 40

2. Proceso de producción de pigmentos de óxido de hierro rojos de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende además la etapa:

- 45 h) eliminar de la fase acuosa de la etapa d) al menos los compuestos de amonio y/o los compuestos de nitrito y/o los compuestos de nitrato, produciendo de este modo un agua residual purificada y, opcionalmente, un agua residual enriquecida con sal.

3. Proceso de producción de pigmentos de óxido de hierro rojos de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en el que la etapa b) comprende al menos las etapas de:

- 50 i) proporcionar una mezcla de hierro y de agua, que tiene una temperatura de 60-120 °C,
- ii) añadir ácido nítrico a la mezcla de la etapa i), y
- 55 iii) opcionalmente, separar posteriormente cualquier hierro sin reaccionar de la suspensión de núcleo de hematita acuosa preparada de este modo, en donde los núcleos de hematita presentes en la suspensión de núcleo de hematita acuosa tienen un tamaño de partícula de menos de o igual a 100 nm y un área de superficie específica BET de 40 m²/g a 150 m²/g, medida de acuerdo con DIN 66131.

60 4. Proceso de producción de pigmentos de óxido de hierro rojos de acuerdo con la reivindicación 3, en el que, en la etapa ii), la adición de ácido nítrico diluido a la mezcla de la etapa i) tiene lugar a una velocidad de adición tal que la mezcla de reacción se calienta por lo menos hasta 15 °C en menos de 120 minutos después del final de la adición de ácido nítrico, preferentemente también sin suministro de calor externo.

65 5. Proceso de producción de pigmentos de óxido de hierro rojos de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que en la variante I. de la etapa c), la temperatura durante la reacción es de 70 a 100 °C, preferentemente

de 75 a 90 °C, y la solución de nitrato de hierro (II) de la etapa a), y al menos un precipitante alcalino, se dosifican, y la mezcla de reacción se oxida con al menos un gas que contiene oxígeno, preferentemente con de 0,2 a 100 litros de al menos un gas que contiene oxígeno, preferentemente aire, por hora y por litro de suspensión, hasta que el pigmento de óxido de hierro rojo logra el tono de color deseado.

5 6. Proceso de producción de pigmentos de óxido de hierro rojos de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que en la variante II. de la etapa c), la suspensión de pigmento de hematita se prepara mediante la reacción de la suspensión de núcleo de hematita con hierro y solución de nitrato de hierro (II) a temperaturas de 70 a 100 °C, preferentemente de 75 a 90 °C, y, mediante oxidación, con de 0,2 a 100 litros de al menos un gas que
10 contiene oxígeno, preferentemente aire, por hora y por litro de la suspensión, hasta que el pigmento de óxido de hierro rojo logra el tono de color deseado.

15 7. Proceso de producción de pigmentos de óxido de hierro rojos de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que en la etapa d), el aislamiento del pigmento de óxido de hierro rojo presente en la suspensión se lleva a cabo mediante filtración y/o sedimentación y/o centrifugación, lavando opcionalmente la torta de filtro y secando después la torta de filtro, y/o una o más etapas de cribado, preferentemente con diferentes tamaños de malla y con tamaños de malla descendentes, se llevan a cabo, opcionalmente, antes de aislar el pigmento de óxido de hierro rojo de la fase acuosa.

20 8. Proceso de producción de pigmentos de óxido de hierro rojos de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que en la etapa d) se añaden al menos una sal sulfato, preferentemente sulfato de hierro (II) y/o un sulfato de metal alcalino o un sulfato de metal alcalinotérreo, más preferentemente sulfato de hierro (II) y/o sulfato de sodio, a la suspensión de pigmento de hematita durante o antes del cribado y/o durante o antes del aislamiento.

25 9. Proceso de producción de pigmentos de óxido de hierro rojos de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que en la etapa e) la segunda corriente, que contiene óxido de nitrógeno de la etapa b), se pone en contacto para la oxidación con al menos un agente oxidante, opcionalmente, en presencia de uno o más catalizadores y/o de radiación de alta energía.

30 10. Proceso de producción de pigmentos de óxido de hierro rojos de acuerdo con la reivindicación 9, en el que el al menos un agente oxidante es aire, oxígeno, ozono y/o peróxido de hidrógeno.

35 11. Proceso de producción de pigmentos de óxido de hierro rojos de acuerdo con la reivindicación 9, en el que la radiación de alta energía es radiación UV.

12. Proceso de producción de pigmentos de óxido de hierro rojos de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que la segunda corriente, que contiene óxido de nitrógeno de la etapa b) contiene de 1 a 2.000 g/m³ de gases nitrosos (calculado como g/m³ de NO₂) y/o de 0,5 a 2.000 g/m³ de monóxido de dinitrógeno.

40 13. Proceso de producción de pigmentos de óxido de hierro rojos de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que en la etapa g), la corriente de gas purificada previamente de la etapa f) se pone en contacto con amoníaco o con un compuesto químico, que se descompone para dar amoníaco, preferentemente urea, en presencia de uno o más catalizadores, que, opcionalmente, pueden haberse aplicado a un soporte.

45 14. Proceso de producción de pigmentos de óxido de hierro rojos de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 2 a 13, en el que, en la etapa h), los compuestos de amonio, los compuestos de nitrato o los compuestos de nitrito, y, opcionalmente, los compuestos que contienen hierro y/o los compuestos que contienen azufre, se eliminan de la fase acuosa de la etapa d), mediante precipitación oxidativa y/o desnitrificación y/o coagulación y/o floculación y/o sedimentación y/o filtración y/o ultrafiltración y/u ósmosis inversa.

50 15. Proceso de producción de pigmentos de óxido de hierro rojos de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en el que en la etapa g), la temperatura de la corriente de gas purificada previamente obtenida de acuerdo con la etapa f) del proceso de la invención se aumenta a 250 a 500 °C, preferentemente a 300 a 450 °C y, posteriormente, a 800 a 1400 °C.

55 16. Proceso de producción de pigmentos de óxido de hierro rojos de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, en el que la etapa c) y/o la etapa d) se llevan a cabo usando sales de sulfato y el agua residual enriquecida en sal obtenida en la etapa h) se recicla en la etapa c) y/o en la etapa d).

Fig. 1

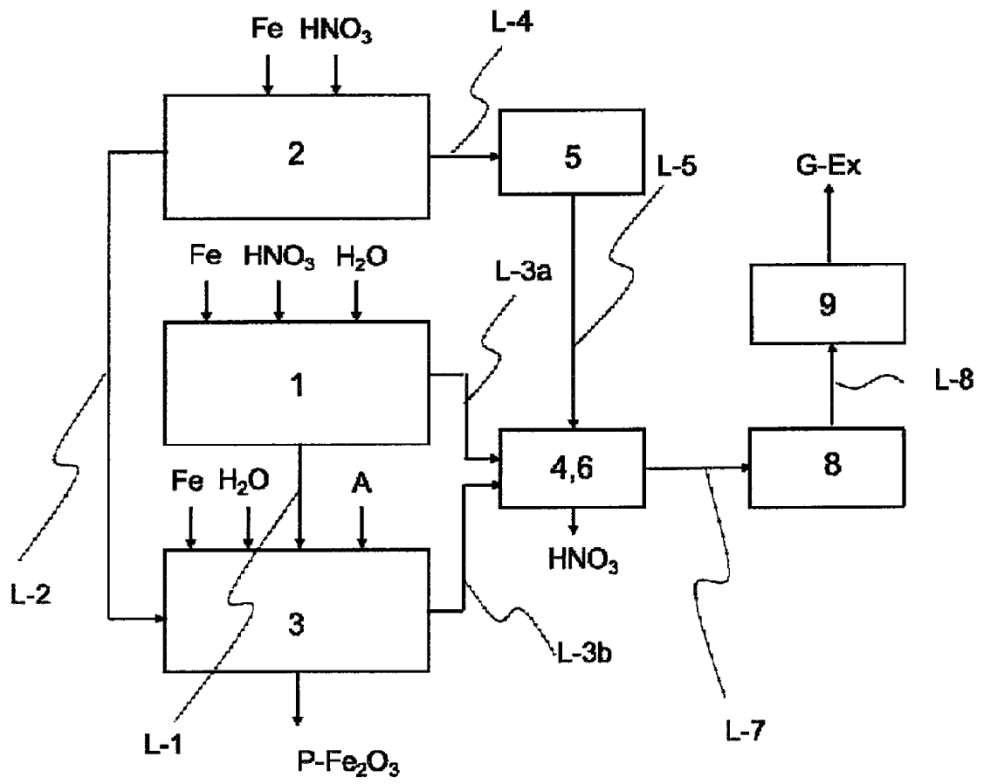


Fig. 2

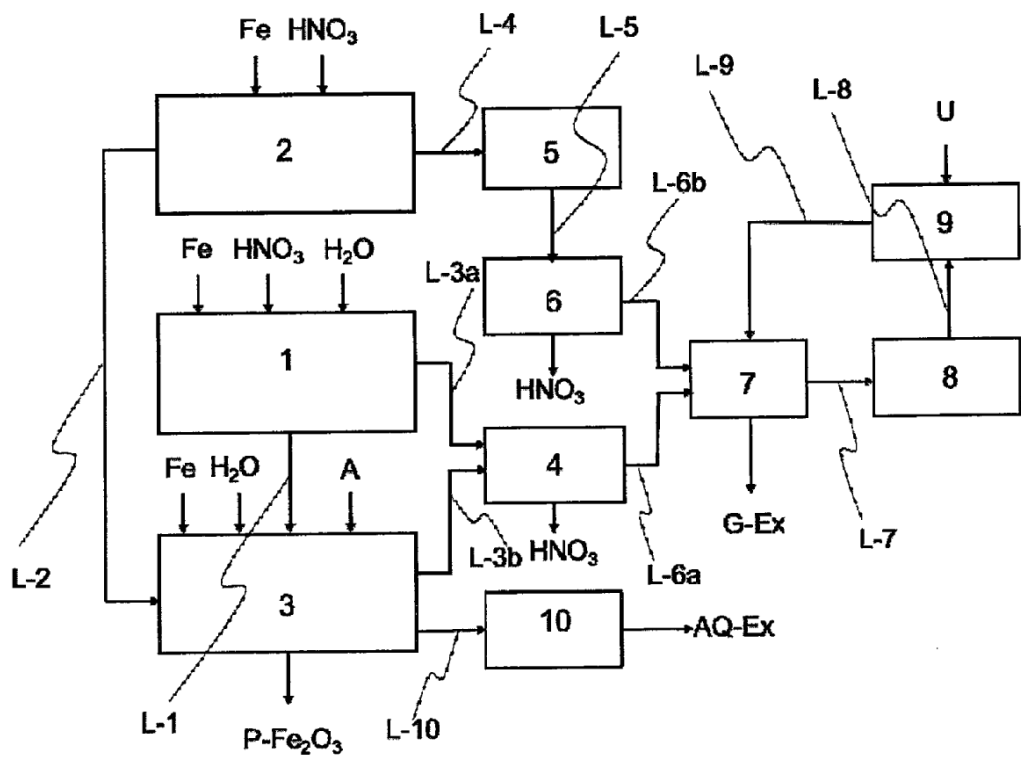


Fig. 2a

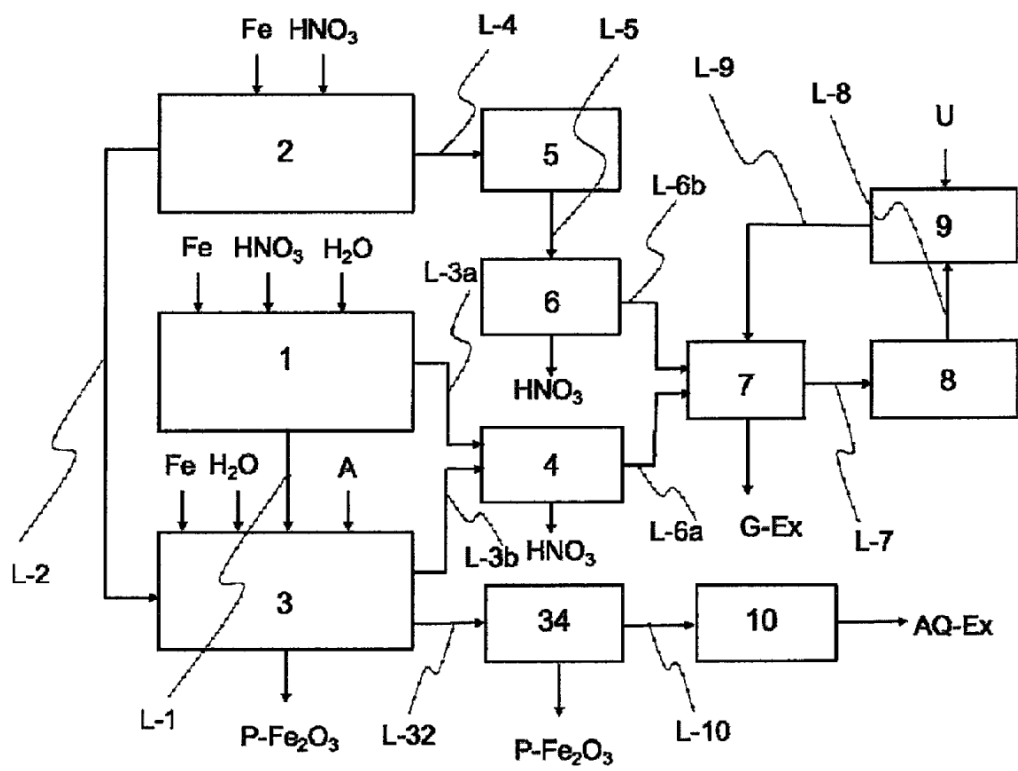


Fig. 3

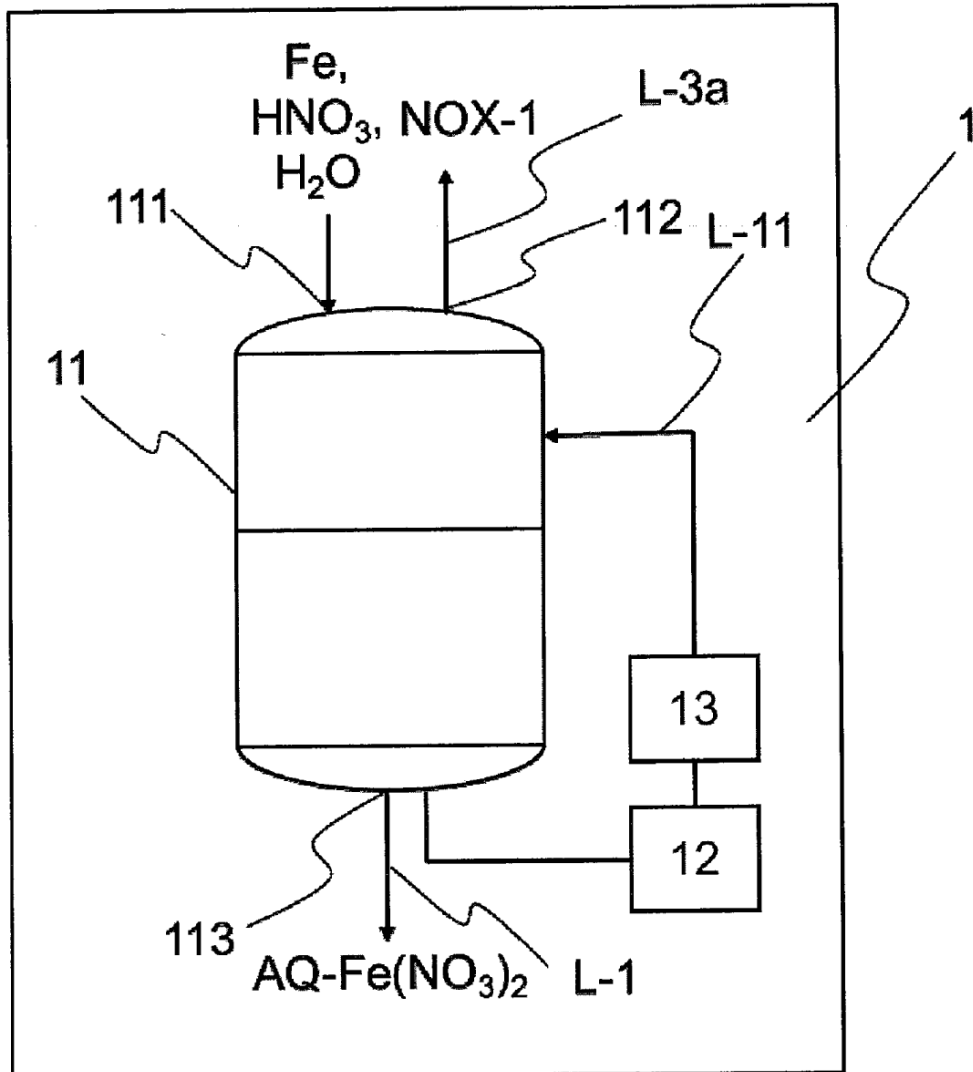


Fig. 4

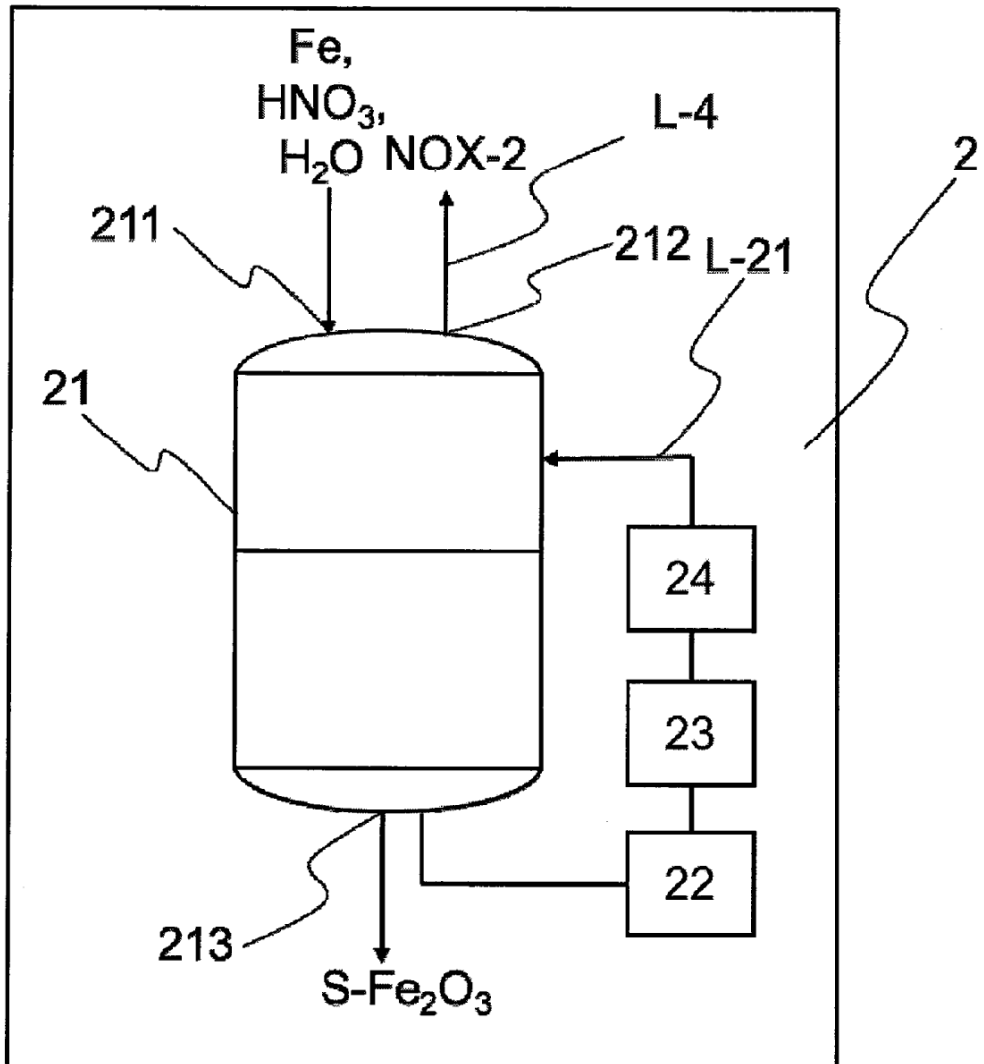


Fig. 5

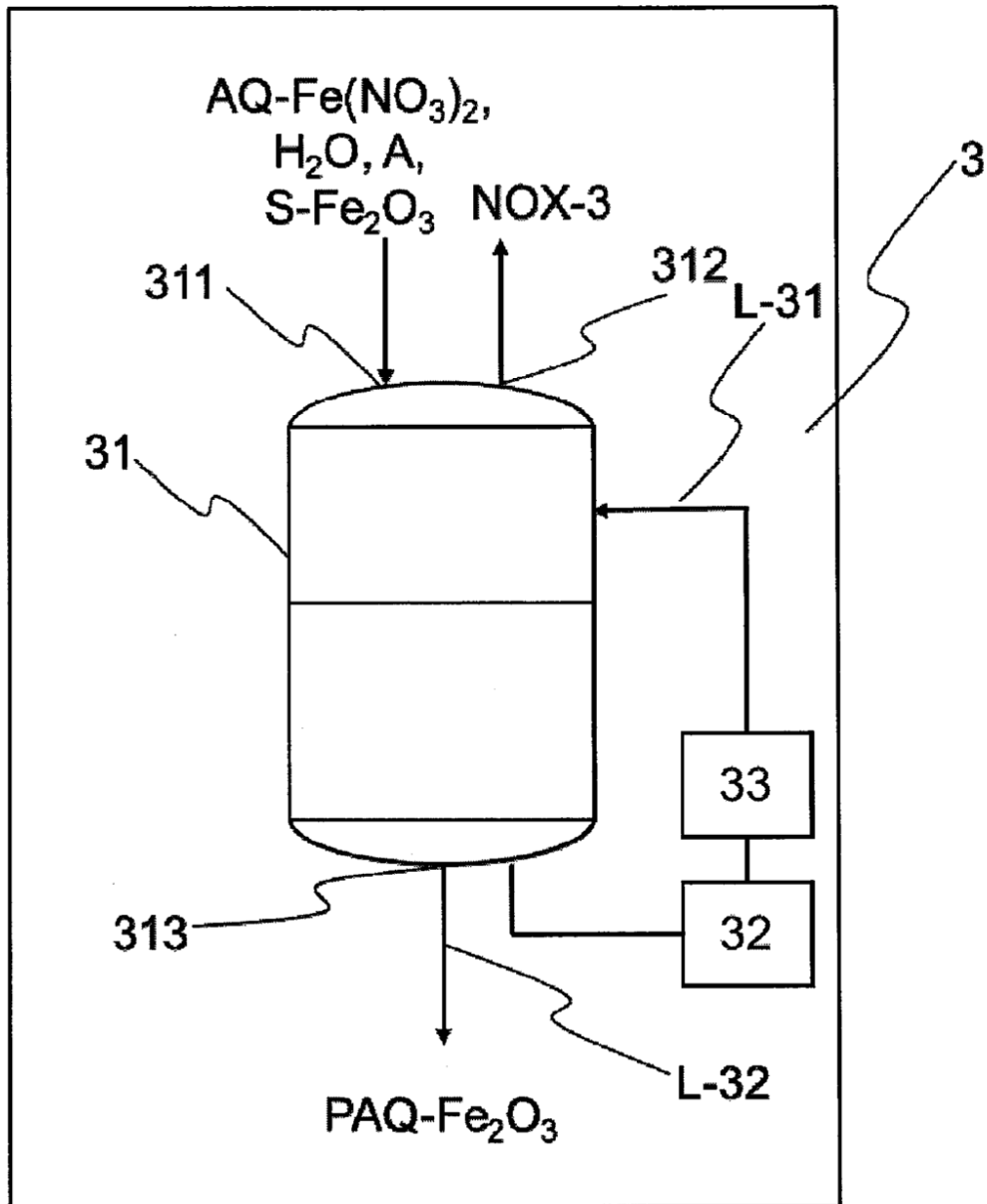


Fig. 6

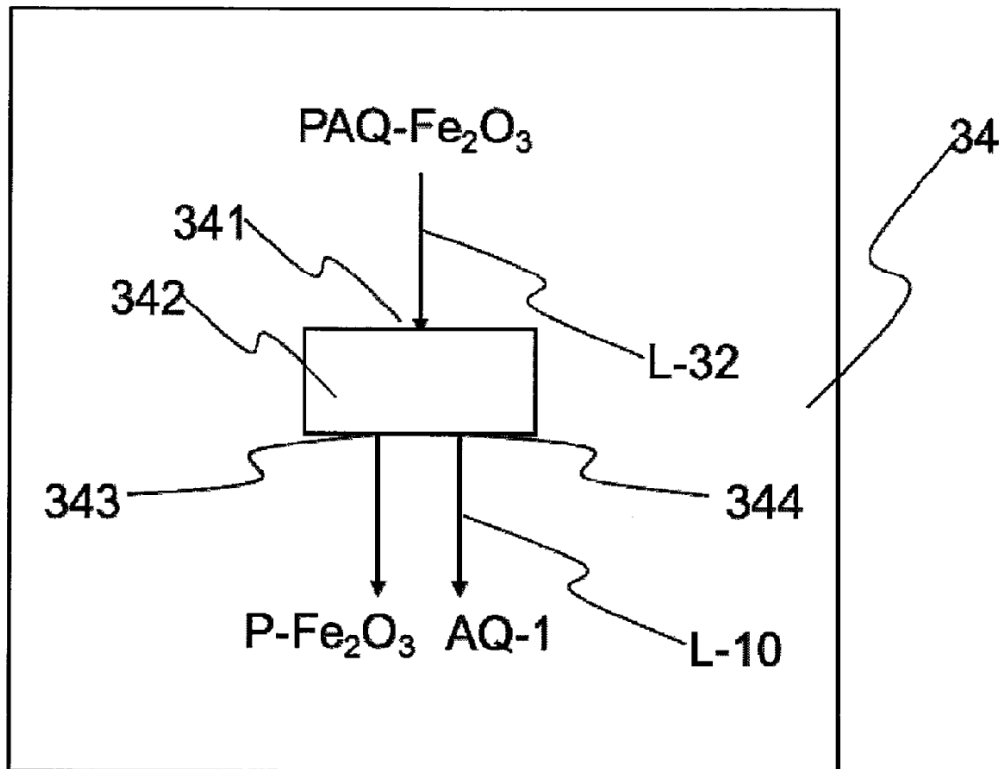


Fig. 7

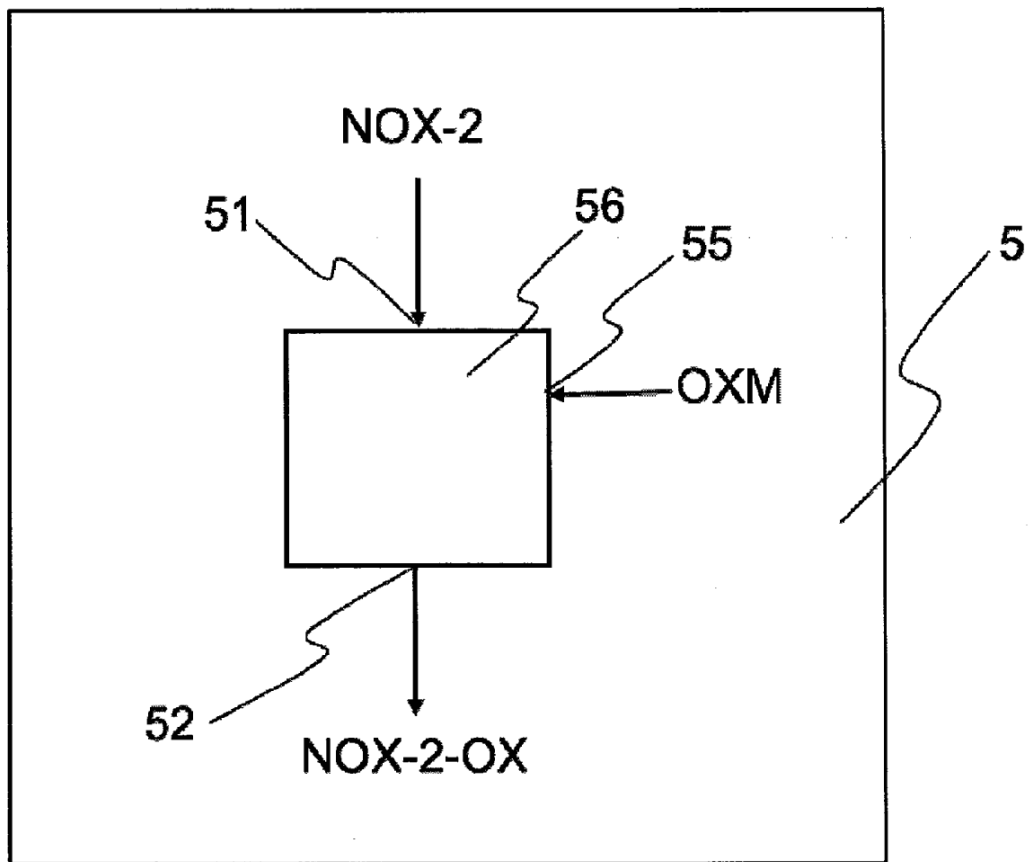


Fig. 7a

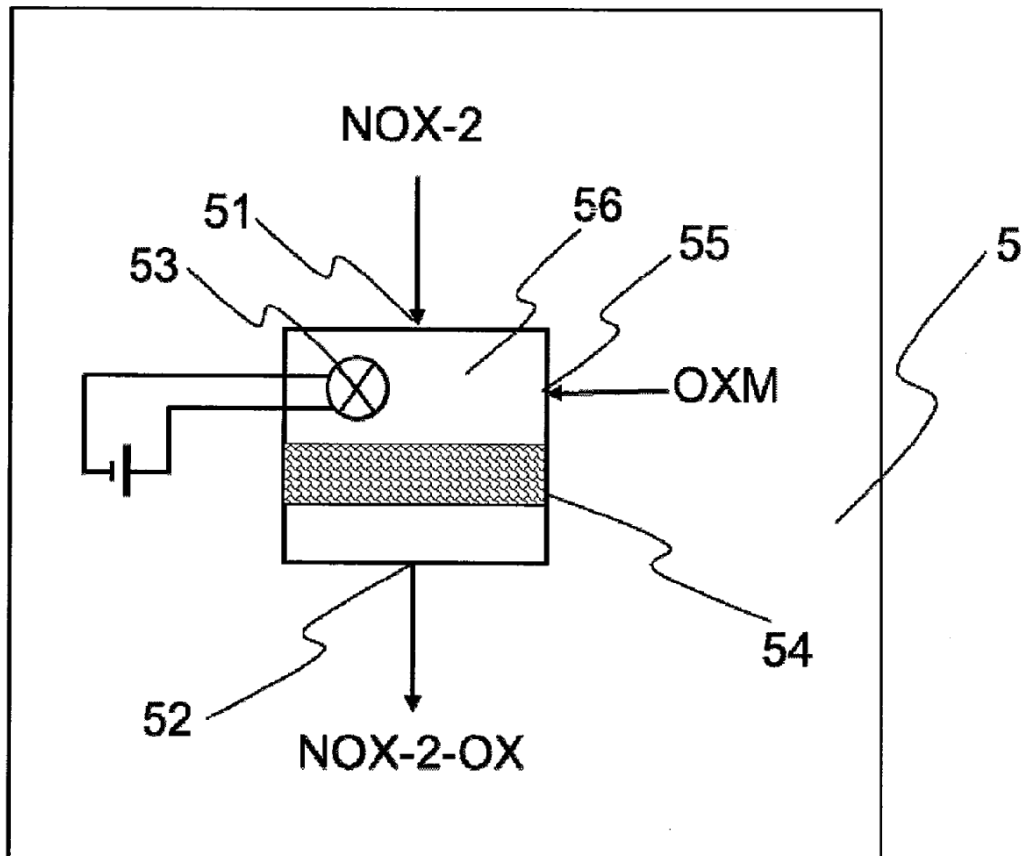


Fig. 8

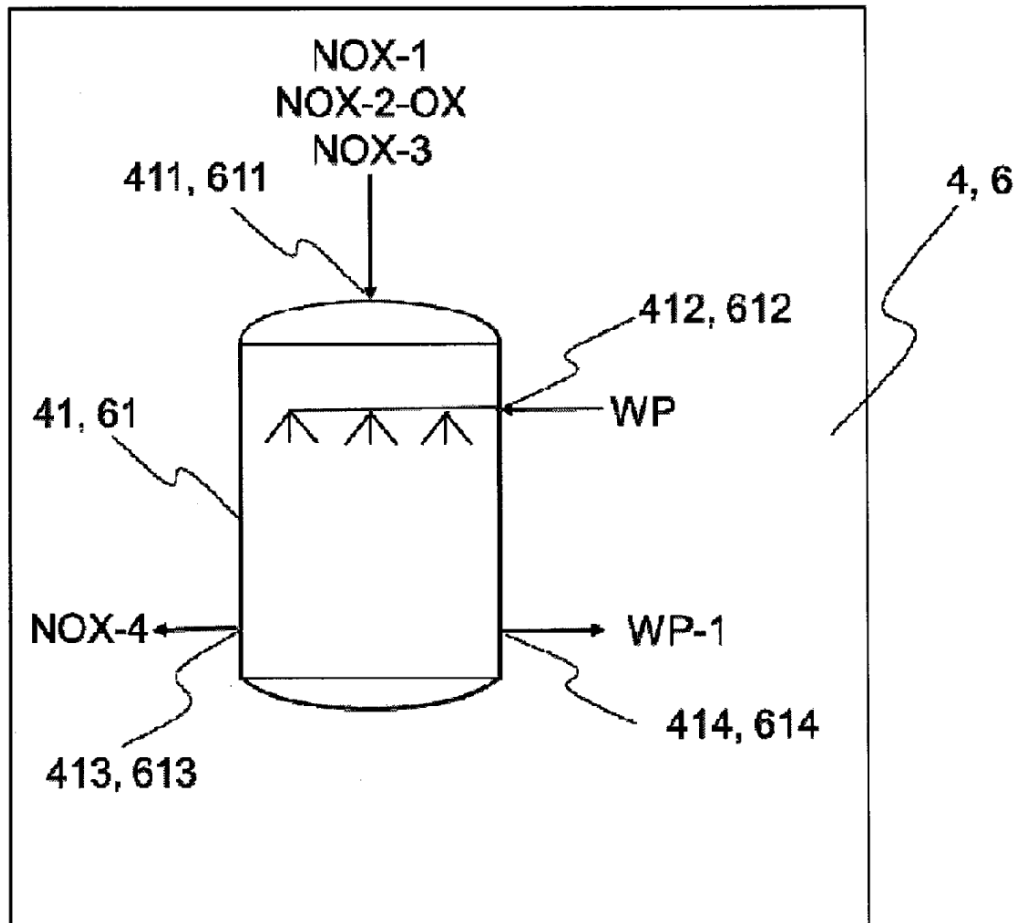


Fig. 8a

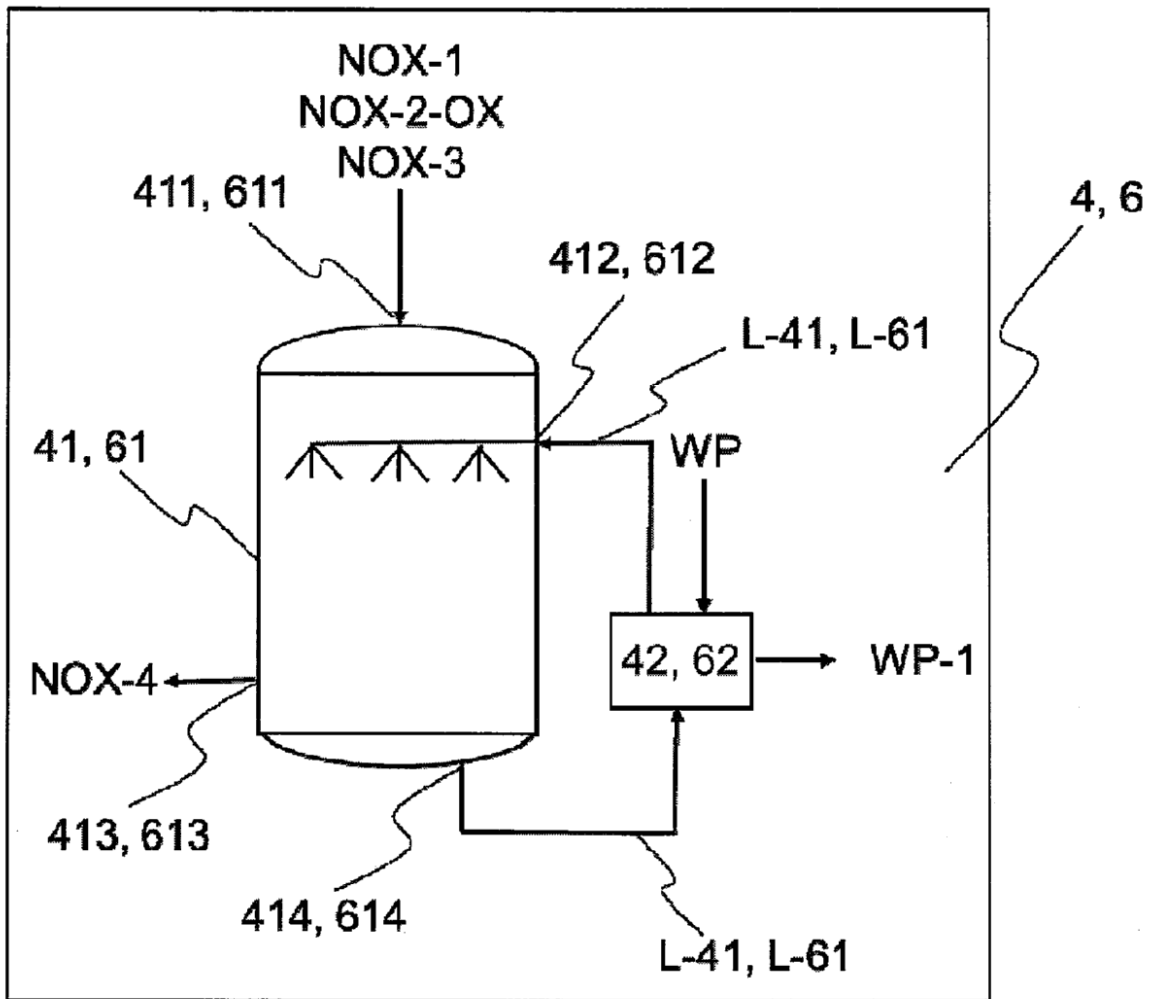


Fig. 9

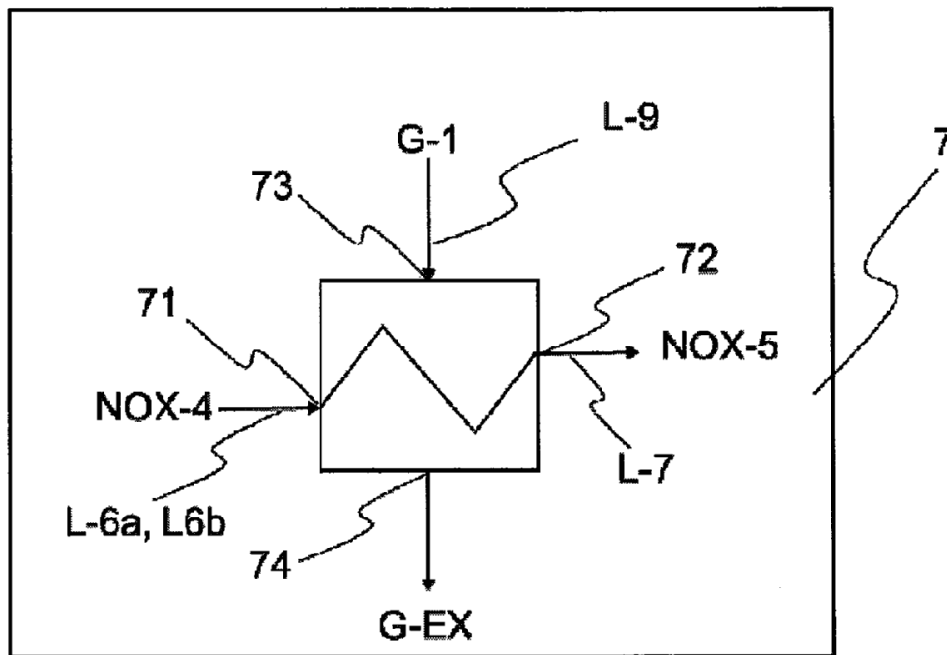


Fig. 10

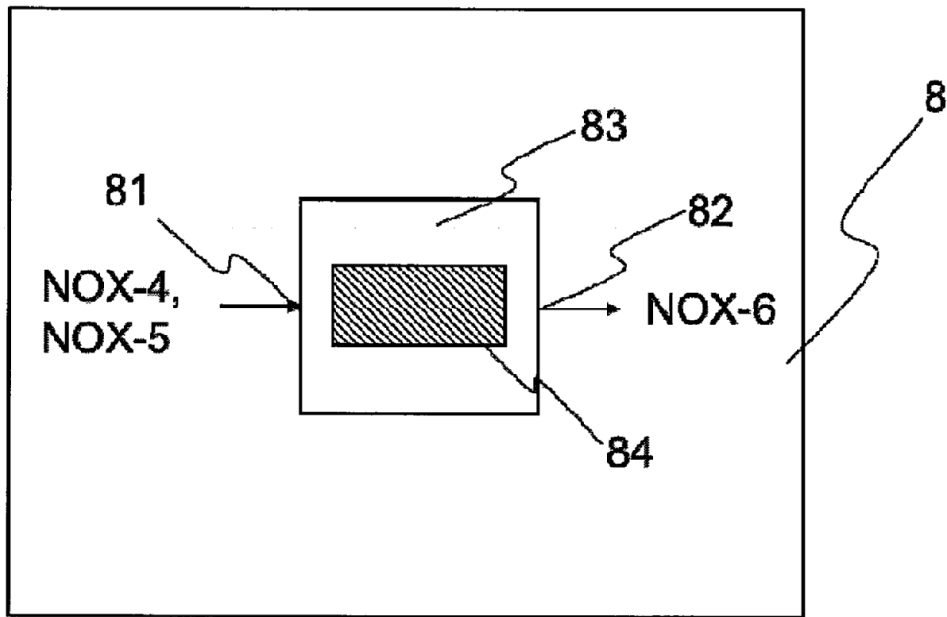


Fig. 11

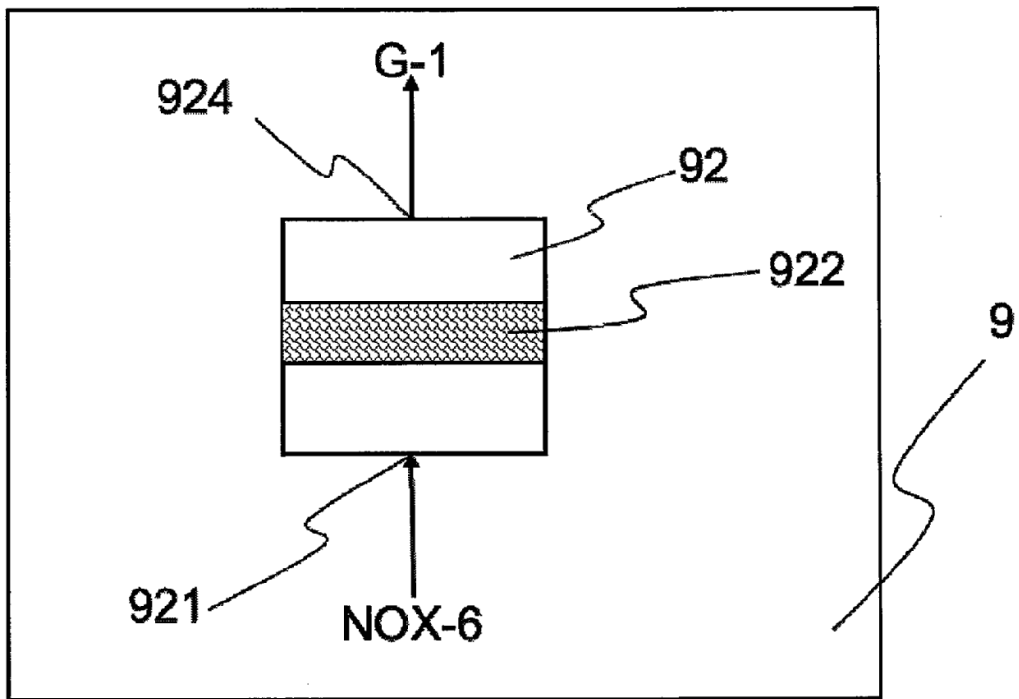


Fig. 11a

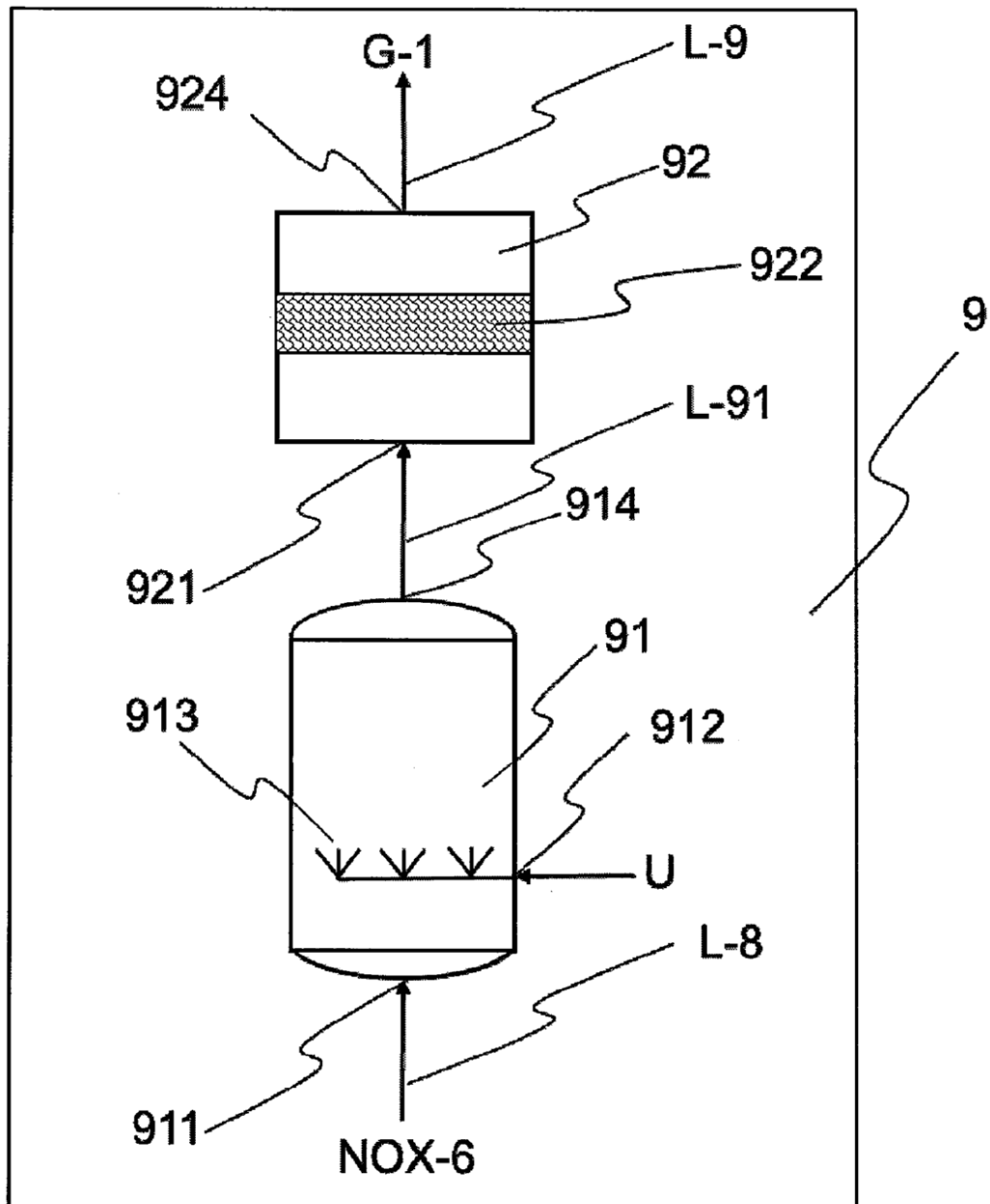


Fig. 11b

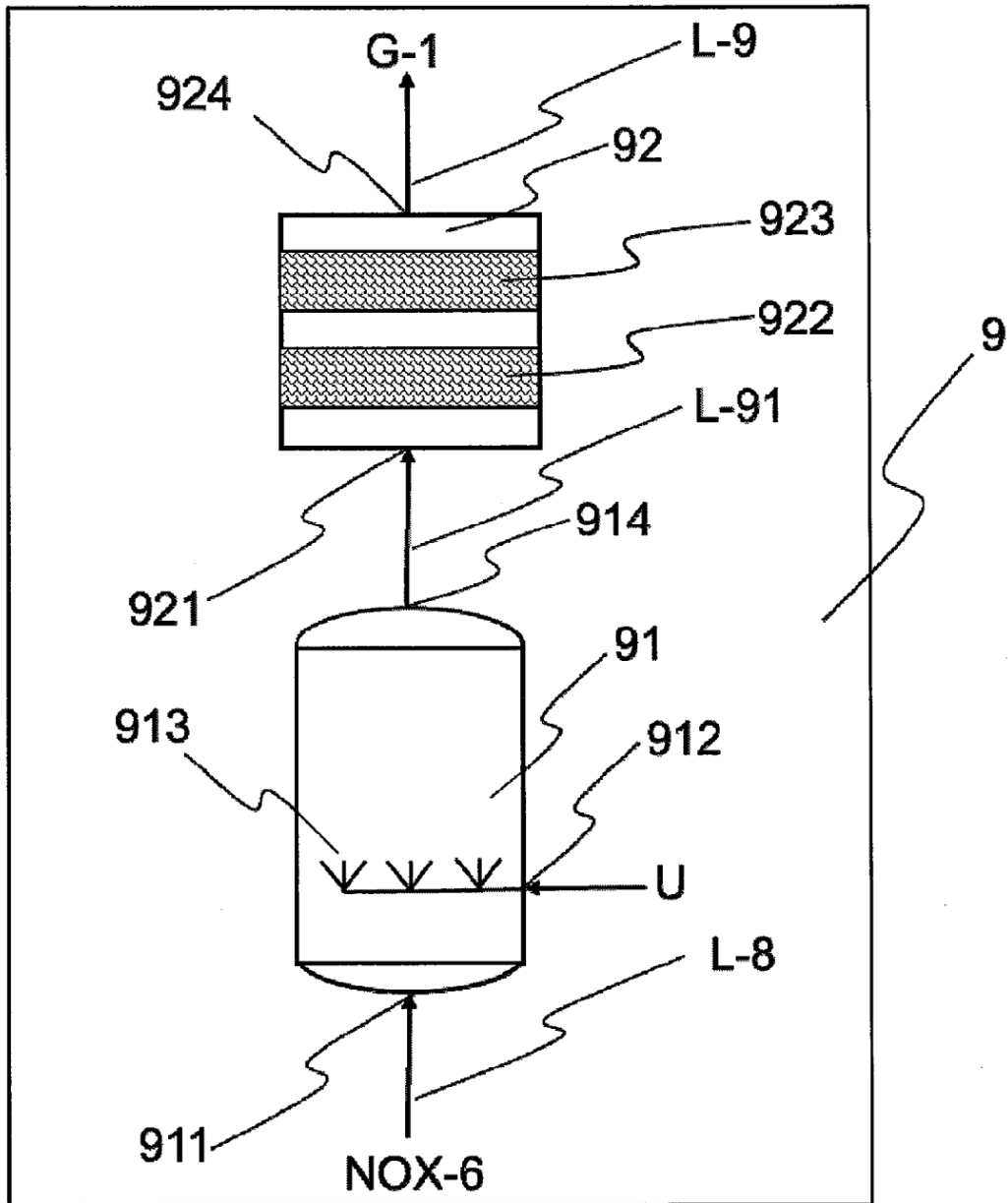


Fig. 12

