

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 398 321**

51 Int. Cl.:

**C02F 1/66** (2006.01)

**C02F 1/72** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.06.2008 E 08757916 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.10.2012 EP 2170773**

54 Título: **Método para la descontaminación de las aguas residuales de un proceso de producción de explosivos**

30 Prioridad:

**13.06.2007 CZ 20070409**

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

**15.03.2013**

73 Titular/es:

**AUSTIN DETONATOR S.R.O. (100.0%)**

**Jasenice 712**

**755 01 Vsetin, CZ**

72 Inventor/es:

**VALENTA, PAVEL;**

**SPANK, ZLATKO;**

**MASTNY, LIBOR;**

**HLAVSA, MARTIN y**

**HNAT, IGOR**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

**ES 2 398 321 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

Método para la descontaminación de las aguas residuales de un proceso de producción de explosivos

**Campo técnico**

5 La invención trata de un método de eliminación de azidas y sustancias orgánicas seleccionadas contenidas en las aguas residuales procedentes de la producción de explosivos, explosivos para voladura y materias primas utilizadas para su producción.

**Antecedentes de la invención**

10 La producción industrial de explosivos se basa a menudo en el uso de una reacción de precipitación, la cual es válida principalmente para la síntesis de explosivos sobre la base de sales de plomo. Las reacciones de precipitación se utilizan por ejemplo en el marco de la producción de azida de plomo, trinitrorresorcinato de plomo y picramato de plomo.

15 La preparación de explosivos por precipitación implica siempre la producción de aguas residuales. Estas aguas residuales contienen normalmente residuos de explosivos precipitados (por ejemplo del lavado de equipos, tejidos de filtración) y una fracción disuelta de explosivos correspondiente a la solubilidad de la sal correspondiente. Las aguas residuales contienen además reactivos excedentes, sal producida por la reacción de precipitación, generalmente de base nitrato. Otros componentes de las aguas residuales son soluciones de lavado y limpieza.

20 La primera etapa de eliminación de las aguas en cuestión es normalmente la descomposición de las fracciones sólidas del explosivo. La azida de plomo generalmente se descompone con ácidos con la formación de azoimida y la correspondiente sal de plomo, muy a menudo nitrato. Las sales basadas en trinitrorresorcinato y picramato se convierten generalmente con carbonato de sodio en carbonato de plomo menos soluble y en la correspondiente sal de la sustancia orgánica.

25 La segunda etapa es la eliminación, esto es, la descomposición del anión, y la tercera etapa es la retirada del catión de plomo de las aguas residuales mediante su precipitación en forma de una sal insoluble. El precipitado resultante se separa de forma mecánica de las aguas residuales, por ejemplo, por filtración o sedimentación. Esta invención se relaciona con la eliminación, esto es, la descomposición del anión y por ello el texto a continuación se refiere al estado de la técnica actual de resolver este problema.

30 Para la descomposición de azidas la patente número CS 245689 sugiere una solución de nitrito de sodio. En esta etapa la azoimida tóxica se convierte a la azoxida ligeramente nociva. Una desventaja de esta solución es la formación de dióxido de nitrógeno debido a la reacción del nitrito de sodio con el ácido nítrico presente. Otra desventaja es que este método puede ser utilizado para la eliminación segura de azoimida, pero no puede ser utilizado para descomponer las otras sustancias contenidas en las aguas residuales antes mencionadas.

35 Por lo tanto, para la eliminación de las aguas residuales de la producción de trinitrorresorcinato y picramato de plomo deben usarse otros métodos. Uno de ellos se describe en la patente número CS 245688 y consiste en la adsorción de aniones sobre carbón activo, que precede a la conversión de sales de plomo con el uso de carbonato de sodio. Este método permite la separación de los aniones en cuestión, pero no conduce a su descomposición química.

40 Esta puede conseguirse por ejemplo por oxidación del componente orgánico del explosivo en una solución ácida con el uso de una solución de hipoclorito. Una desventaja de este método es que durante la cloración del núcleo aromático sustituido con grupos nitro, se produce cloropicrina tóxica como residuo terciario. Otra desventaja es el estrés corrosivo fuerte del equipo con cloro, que se manifiesta en unos mayores costes de su adquisición y operación.

45 Por tanto, la eliminación de la sustancia antes mencionada con radiación UV en presencia de peróxido de hidrógeno descrita en el artículo de Alnaizy R., Akgerman A.: Oxidative treatment of high explosives contaminates wastewater, Water Research, 33, 9, 2012-2030 (1999) parece ser más adecuada desde un punto de vista medioambiental. En este caso, una mezcla intensamente removida y calentada de aguas residuales con peróxido de hidrógeno se expone al efecto de luz UV con la longitud de onda predominante de 245 nm. Una desventaja de este método consiste en las pérdidas relativamente elevadas de peróxido de hidrógeno y el consumo elevado resultante.

50 Una solución alternativa es el uso de hiperóxido de potasio, que se describe en la patente número US 6.118.039 (2000). En relación con los efectos de oxidación fuertes del hiperóxido de potasio las sustancias en cuestión se descomponen en unos pocos minutos.

La patente US no. 5.558.783 (1996) llamada "Supercritical oxidation reactor" describe la posibilidad de destrucción de explosivos y combustible de cohete mediante su oxidación en agua en la condición supercrítica,

esto es, a temperatura y presión elevadas rociando con oxígeno gaseoso. Este método es muy exigente con el equipo, lo cual es desventajoso principalmente en caso del procesamiento de elevados volúmenes de aguas residuales.

5 El documento de patente japonés número 2005 046763 (NIPPON CHEMICAL IND, JAPAN ATOMIC ENERGY RES INST), publicado el 24 de febrero de 2005, divulga un método de eliminación de aguas residuales que contienen dioxinas, precursores de dioxinas o sustancias disruptoras endocrinas de tipo fenol, comprendiendo el método, reducir el pH de las aguas residuales a un valor inferior a 3 y oxidar los contaminantes con una solución que contiene ión permanganato. Este método no resuelve completamente el problema de destrucción de una parte de los compuestos contenidos en las aguas residuales del proceso de producción de explosivos, más aún si incluyen algunos compuestos desarrollados en etapas preliminares antes de la fase de eliminación de limpieza de dichas aguas residuales.

10 El artículo ADAM M.L., COMFORT S.D., MORLEY M.C., SNOW D.D.: "Remediating RDX-Contaminated Ground Water with Permanganate: Laboratory Investigation for the Pantex Perched Aquifer" (JOURNAL OF ENVIRONMENTAL QUALITY, vol.33, 2004, pág.2165-2173) divulga la información de que el permanganato de potasio es un agente oxidante con fuerte afinidad por compuestos orgánicos que contienen enlaces dobles carbono-carbono, grupos aldehído o hidroxilo. Puede ser útil para la eliminación de, por ejemplo, picramato y trinitrorresorcinato que contienen este tipo de enlaces dobles carbono-carbono. Pero, en este área especializada no es obvio si este método, tal como se describe, puede resolver completamente el problema de la eliminación de las aguas residuales del proceso de producción de explosivos, ya que dichas aguas residuales podrían contener otros contaminantes, donde no es obvio si no se podría modificar involuntariamente el proceso de eliminación o producir otros contaminantes.

15 En una situación antes descrita, el problema técnico a resolver por la presente invención ha de entenderse como combinar y probar métodos conocidos descritos y ajustar las condiciones detalladas, tanto definiendo los compuestos que deben contener dichas aguas residuales procesadas como definiendo condiciones óptimas del proceso o del método de eliminación para conseguir los mejores resultados disponibles. Es evidente que por ejemplo picramato y trinitrorresorcinato o similares están incluidos en un grupo que, en general, puede definirse como compuestos sobre la base de un compuesto aromático cuyo núcleo de benceno contiene como sustituyentes grupos nitro o grupos amino, pero para los fines de este uso especial de dicho método el intervalo de compuestos debe definirse más cercano a un contenido real de los compuestos contenidos en las aguas residuales del proceso de producción de explosivos normal.

### **Descripción de la invención**

20 El principio de la invención es que en la primera etapa se se acidifican a un valor de pH de 1 e inferior las aguas residuales que contiene las sustancias en cuestión, concretamente sustancias con un constituyente inorgánico sobre la base de azidas y/o sustancias con un constituyente orgánico sobre la base de un compuesto aromático cuyo núcleo de benceno contiene como sustituyentes grupos nitro o grupos amino, y en particular azida de plomo o de metal alcalino, trinitrorresorcinato de plomo o magnesio y picramato de plomo o sodio. La solución puede ser convenientemente acidificada con la adición de ácido nítrico diluido. En la segunda etapa el componente formador del anión del explosivo, generalmente una azida, trinitrorresorcinato o picramato, se descompone por adición de una solución que contiene iones permanganato.

25 Comparado con los métodos existentes de eliminación de aguas residuales de la producción de explosivos este método muestra varias ventajas mientras que la combinación de estas ventajas puede ser significativa en un número de casos.

30 La primera ventaja es su versatilidad, esto es, la posibilidad de utilizar el mismo método y los mismos reactivos para la eliminación del líquido residual de la producción de todos los explosivos mencionados antes. Este hecho permite por ejemplo la eliminación simultánea de residuos de la producción de diferentes explosivos o el uso del mismo equipo para la eliminación gradual de las aguas residuales de la producción de diferentes explosivos. En el caso de la eliminación por separado de diferentes explosivos proporciona la ventaja de la posibilidad de preparación o la dosificación comunes de los reactivos utilizados. La versatilidad tiene definitivamente un impacto positivo en la mejora de la seguridad de trabajo durante la eliminación de las aguas residuales.

35 Otra ventaja es el hecho de que la reacción de oxidación utilizada para la eliminación es relativamente rápida, dura varios minutos y permite un elevado grado de oxidación de los componentes eliminados de las aguas residuales, lo cual es muy importante desde un punto de vista medioambiental. El estado de equilibrio de la reacción está sustancialmente desplazado hacia los productos debido al valor del potencial redox del reactivo utilizado mientras que los productos de la reducción de permanganato son ligéramente tóxicos o no son tóxicos en absoluto. Estos productos pueden ser fácilmente retirados de las aguas residuales en forma de sustancias apenas solubles, prácticamente como óxidos, óxidos hidratados e hidróxidos. Si son retirados conjuntamente con iones de plomo, actúan como floculantes y mejoran la captura del precipitado de plomo que es generalmente el hidróxido, óxido hidratado, carbonato o sulfuro, concretamente durante la filtración de las aguas residuales tratadas.

Otra ventaja es la monitorización simple y fácil del curso de la eliminación. Una técnica instrumental adecuada es la indicación potenciométrica, esto es, observando el momento de un aumento significativo del potencial redox. El curso de la reacción también puede ser verificado visualmente ya que la adición de permanganato tiñe el agua tratada de violeta. En el curso de la eliminación - oxidación de las sustancias en las aguas residuales el color se pierde rápidamente al desaparecer el color violeta y al mismo tiempo se reduce la intensidad de la coloración de las aguas residuales con las sustancias eliminadas. Al final de la eliminación las aguas residuales son prácticamente incoloras. Después de la adición de un cantidad super-estequiométrica de permanganato las aguas residuales se tornan marrones debido al dióxido de manganeso producido.

Las muestras descritas a continuación ilustran, pero no limitan en modo alguno el ámbito de protección de la materia objeto de la invención. Los expertos involucrados en este área encontrarán obvias ventajas de la presente invención y encontrarían por supuesto otras posibilidades de realizaciones de la invención dentro de las reivindicaciones de la patente especificadas.

### **Descripción de la realización preferente**

#### **Muestra 1**

Se tomaron aguas residuales de la producción de azida de plomo. Estas aguas residuales contenían fracciones sólidas de azida de plomo y una solución de azida de plomo correspondiente a la solubilidad de esta sal. Además de los componentes monitorizados y eliminados arriba mencionados, las aguas residuales contenían nitrato de sodio generado durante la síntesis del explosivo, fracción super-estequiométrica sin reaccionar de nitrato de plomo disuelto, ácido nítrico utilizado para lavar el equipo y posibles productos de su reacción con las sustancias antes mencionadas.

En la primera etapa se añadió a estas aguas residuales una solución de ácido nítrico al 10 % con agitación continua hasta que se alcanzó un valor de pH de 1. En la segunda etapa se añadió a estas aguas residuales acidificadas una solución de permanganato al 2 %. Al principio se añadió de una vez aproximadamente el 60 % del volumen de la solución de permanganato que teóricamente es necesaria para la oxidación completa de todos los iones azida presentes, mientras que el resto se dosificó gradualmente.

El final de la oxidación de los iones azida y consecuentemente el final de la adición de permanganato se indicó usando el método potenciométrico sobre la base de un aumento del valor de potencial redox. El final de la eliminación, es decir la oxidación de los iones azida, es visualmente perceptible ya que el excedente de permanganato reacciona con la sal resultante de manganeso. El producto de su reacción es el dióxido de manganeso insoluble, que confiere a la solución originalmente incolora un color marrón. La finalización de la eliminación de iones azida en el agua residual fue además verificada y confirmada fotométricamente sobre la base de la creación de un complejo con una sal férrica.

#### **Muestra 2**

Se tomaron aguas residuales de la producción de trinitroresorcinato de plomo. Estas aguas residuales contenían fracciones sólidas de trinitroresorcinato de plomo, una solución de trinitroresorcinato de plomo correspondiente a la solubilidad de esta sal y una fracción super-estequiométrica de trinitroresorcinato de magnesio disuelto. Aparte de los componentes monitorizados y tratados antes mencionados, las aguas residuales contenían además nitrato de magnesio producido durante la síntesis del explosivo, una solución de ácido acético, una solución de carbonato de sodio utilizada para lavar el equipo y posibles productos de reacción de estos reactivos con las sustancias antes mencionadas.

Estas aguas residuales se trataron del mismo modo que en la muestra 1. El final de la oxidación de las sustancias orgánicas de las aguas residuales y por tanto el final de la adición de permanganato, se indicó mediante el método potenciométrico sobre la base de un aumento del valor de potencial redox.

El curso de la eliminación gradual del trinitroresorcinato puede ser verificado asimismo visualmente sobre la base de la caída de intensidad de la coloración amarilla de la solución hasta su decoloración. Excedentes de permanganato en la solución se manifestaron visualmente del mismo modo que en la muestra 1.

La finalización de la eliminación de trinitroresorcinato fue evaluada sobre la base del consumo de permanganato hasta el punto de equivalencia y además verificada con un análisis de un extracto de las aguas residuales tratadas usando el método de espectrometría de masas.

#### **Muestra 3**

Se tomaron aguas residuales de la producción de picramato de plomo. Estas aguas residuales contenían fracciones sólidas de picramato de plomo, una solución de picramato de plomo correspondiente a la solubilidad de esta sal, fracción super-estequiométrica sin reaccionar de nitrato de plomo disuelto. Aparte de los componentes monitorizados y tratados antes mencionados, las aguas residuales contenían además nitrato de sodio producido durante la síntesis del explosivo, una solución de carbonato de sodio utilizada para lavar el

equipo y posibles productos de reacción de estos reactivos con las sustancias antes mencionadas.

Estas aguas residuales se trataron del mismo modo que en las muestras 1 y 2. El final de la oxidación de las sustancias orgánicas en el agua residual y por tanto el final de la adición de permanganato, se indicó mediante el método potenciométrico sobre la base de un aumento del valor de potencial redox.

- 5 El curso de la eliminación gradual del picramato puede ser monitorizado de forma similar a las muestras anteriormente mencionadas, únicamente el color original era marrón rojizo.

La finalización de la eliminación de picramato fue evaluada sobre la base del consumo de permanganato hasta el punto de equivalencia y además verificada con un análisis de un extracto de las aguas residuales tratadas usando el método de espectrometría de masas.

10 Aplicabilidad industrial

El método de eliminación de aguas residuales basado en la invención puede ser usado para la eliminación de las aguas residuales de la producción de explosivos sobre la base de azida de plomo, trinitrorresorcinato de plomo y picramato de plomo y la producción de materiales de partida necesarios para la síntesis de los explosivos anteriormente mencionados. También puede ser utilizado para la eliminación de los grupos de sustancias

- 15 anteriormente mencionados en las aguas residuales de otros tipos de producción.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1.- Un método de eliminación de aguas residuales del proceso de producción de explosivos que contienen sustancias con un constituyente inorgánico sobre la base de azidas y/o sustancias con un constituyente orgánico sobre la base de un compuesto aromático cuyo núcleo de benceno contiene como sustituyentes grupos nitro o grupos amino, y en particular azida de plomo o de metal alcalino, trinitroresorcinato de plomo o de magnesio y picramato de plomo o de sodio, caracterizado porque en la primera etapa se trata el pH de las aguas residuales hasta un valor inferior a 1 y en la segunda etapa los constituyentes inorgánico y/o orgánico son oxidados con una solución que contiene el ión permanganato.
- 10 2.- El método de eliminación de aguas residuales de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque se utiliza ácido nítrico para el tratamiento del valor de pH y una solución de permanganato para la oxidación de los constituyentes de las aguas residuales.
- 3.- El método de eliminación de aguas residuales de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque el valor de pH de las aguas residuales al final de la oxidación del constituyente de las aguas residuales se verifica con el método potenciométrico.