

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 663 667**

51 Int. Cl.:

C05B 7/00 (2006.01)

B01D 11/02 (2006.01)

C05G 3/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.05.2011 E 11166044 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.01.2018 EP 2522410**

54 Título: **Proceso para la recuperación de polvos extintores**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
16.04.2018

73 Titular/es:
PROPHOS CHEMICALS S.R.L. (100.0%)
Via Valletta, 9
26037 San Giovanni in Croce (CR), IT

72 Inventor/es:
MICHELOTTI, MARCO

74 Agente/Representante:
SÁEZ MAESO, Ana

ES 2 663 667 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

Proceso para la recuperación de polvos extintores

5 Campo de la invención

La presente invención tiene que ver con un proceso para la recuperación de polvos extintores, con la planta relacionada para su implementación, y con los productos obtenidos de ese modo, tales como fertilizantes para uso agrícola y catalizadores para adhesivos para usar en la industria de la madera.

10

Particularmente, dicho proceso se basa en el uso de polvos extintores agotados como materiales de partida, que, cuando se tratan adecuadamente, permiten la recuperación de compuestos adecuados para uso como fertilizantes o catalizadores para adhesivos.

15 Estado de la técnica

En el sector de extinción de incendios, el Comité Europeo de Normalización (CEN) ha definido varias clases de fuego en dependencia de la naturaleza del material combustible que lo generó:

20

- incendios de clase A, generados por materiales combustibles sólidos, como madera, papel, cuero, caucho y derivados, textiles, con excepción de los metales;

- incendios de clase B, generados por materiales combustibles líquidos, tales como hidrocarburos, alcoholes, disolventes, aceites minerales, éteres, gasolinias y similares, y por sólidos licuables;

25

- incendios de clase C, generados por materiales combustibles gaseosos, como hidrógeno, metano, butano, acetileno, propileno;

- incendios de clase D, generados por metales combustibles, tales como polvos de potasio, de sodio y sus aleaciones, de magnesio, de zinc, de zirconio, de titanio y de aluminio; y

- incendios de clase F, generados por aceites y grasas en aparatos de cocina.

30

También se define un incendio de clase E (no incluido en el CEN), que se refiere a equipos eléctricos conectados, tales como transformadores, alternadores, interruptores, paneles eléctricos.

Existen esencialmente tres tipos de agentes extintores que actúan respectivamente mediante sofocación, enfriamiento o reacción química; estas acciones pueden ser (y generalmente son) combinadas.

35

Los agentes de reacción química son aquellos que modifican químicamente el material combustible o el soporte de la combustión para que dejen de ser combustibles, o se modifican químicamente para producir agentes de enfriamiento o sofocación. Ejemplos típicos son polvos químicos o de extinción e hidrocarburos halogenados, también conocidos como halones, que ahora están prohibidos ya que son muy dañinos para la capa de ozono estratosférico. Existen alternativas a este último con bajo impacto ambiental, pero son extintores muy costosos con una eficiencia limitada.

40

Los polvos químicos o polvos extintores, que son probablemente los agentes extintores más comunes, tienen características peculiares, ya que se modifican químicamente por la acción del calor y liberan gases, lo que deja así un residuo no combustible o incluso activo. El tipo más común, debido a su uso universal y alta efectividad, es el llamado polvo polivalente (conocido como polvo ABC), que está compuesto principalmente de fosfato de monoamonio (NH_4) H_2PO_4 , sulfato de amonio $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, aditivos colorantes y agentes fluidificantes. Típicamente, el fosfato de amonio está en un porcentaje de 20 % a 90 % (alta capacidad de extinción). En el llamado polvo estándar, dicho porcentaje es 40 %.

45

Urea (polvos de Monnex) y bicarbonato de potasio (polvos de Purple-K), conocidos como polvos de alta capacidad de extinción BC, se usan en un grado limitado, mientras que se utilizan en la industria petroquímica y en aeropuertos por su efectividad excepcional en incendios de combustibles líquidos o gaseosos; sin embargo, no son efectivos en materiales sólidos. De uso especial es el cloruro de sodio, efectivo en incendios generados por metales (sodio, magnesio, aluminio), el cual sofoca el fuego al fundirse, y después vuelve a formar una costra impermeable. El bicarbonato de sodio es además un extintor, que es el producto base de los polvos BC con capacidad de extinción ordinaria y ahora ya no se usa.

50

Con respecto a los polvos extintores polivalentes, es decir, los más extendidos, se añaden aditivos de tipo silicona a dichas composiciones para asegurar su repelencia al agua. El uso de aceite de silicona en la producción hace muy problemática la recuperación de los desechos de polvos extintores.

60

Cada año, aproximadamente 10,000 toneladas de nuevos productos (principalmente en extintores de incendios) se comercializan solo en Italia; de conformidad con la legislación vigente, se estima que cada 36 meses el polvo extintor esté agotado y deba eliminarse como desecho. Sin embargo, solo un tercio de estas 10,000 toneladas se elimina regularmente. Se supone que la mayor parte de los desechos más bien se dispersan en la tierra, con graves daños al medio ambiente o incluso se devuelven ilegalmente al mercado como producto fresco. La patente DE10063918A1 tiene que ver con la reutilización de un polvo extintor de incendios, especialmente de la clase ABC y BC, que se ha revestido

65

5 con una capa antiaglomerante de silicio, cera o similar, dicha reutilización que se efectúa mediante dispersión y disolución del polvo con surfactantes en un líquido y adición de un ácido inorgánico para descomponer aún más el polvo. Sin embargo, el uso de surfactantes, particularmente en combinación con poliasparaginato, hace que este proceso no sea ecológico y no sea económicamente conveniente. Por lo tanto, existe una gran necesidad de resolver el problema de las grandes cantidades de polvo extintor agotado que se acumulan cada año, con el objetivo de minimizar el daño ambiental que surge principalmente de la presencia de aditivos de silicona en dichos polvos.

10 Por consiguiente, el objeto de la presente invención es identificar un método para tratar polvos extintores agotados que permita su reutilización, a la vez que sea de alta eficiencia, así como también, ventajoso tanto desde el punto de vista de la implementación como desde el punto de vista económico.

Resumen de la invención

15 El objeto anterior se ha logrado mediante un proceso para la recuperación de polvos extintores que comprende las etapas de:

- 20 a) proporcionar un polvo extintor polivalente; dicho polvo extintor que comprende fosfato de amonio, sulfato de amonio, agentes colorantes, agentes fluidificantes y agentes repelentes del agua, tales como aceites de silicona, en donde la cantidad de fosfato de amonio es al menos 20 % en peso sobre el peso del polvo;
- b) poner en contacto dicho polvo extintor polivalente con un disolvente aprótico, mediante lo cual se obtiene una suspensión;
- c) añadir agua; y
- d) separar la fase líquida acuosa.

25 Se ha encontrado, sorprendentemente, que es posible eliminar los componentes contaminantes de los polvos extintores y obtener una solución rica en nitrógeno y fósforo, por tanto, extremadamente adecuada como fertilizante y como catalizador para adhesivos.

30 Para los fines de la presente invención, con la expresión "polvo extintor polivalente" se entiende un polvo extintor que comprende fosfato de amonio, sulfato de amonio, agentes colorantes, agentes fluidificantes y agentes repelentes del agua, tales como aceites de silicona, en donde la cantidad de fosfato de amonio es al menos 20 % en peso sobre el peso del polvo.

35 En otro aspecto, la presente invención tiene que ver, por lo tanto, con la solución acuosa que se obtiene mediante dicho proceso.

Un aspecto adicional de la presente invención tiene que ver con una planta para implementar el proceso para la recuperación de polvos extintores polivalentes, que comprende:

- 40 - al menos una unidad de carga de los polvos extintores;
- al menos un reactor químico de tipo discontinuo, que comprende una entrada para alimentar el disolvente; y
- al menos una unidad para separar la fase líquida de la fase sólida.

45 Las características y ventajas de la presente invención serán evidentes a partir de la siguiente descripción detallada y los ejemplos de trabajo proporcionados con fines ilustrativos.

Descripción detallada de la invención

50 Por lo tanto, la invención se relaciona con un proceso para la recuperación de polvos extintores, que comprende las etapas de:

- 55 a) proporcionar un polvo extintor polivalente; dicho polvo extintor que comprende fosfato de amonio, sulfato de amonio, agentes colorantes, agentes fluidificantes y agentes repelentes del agua, tales como aceites de silicona, en donde la cantidad de fosfato de amonio es al menos 20 % en peso sobre el peso del polvo;
- b) poner en contacto dicho polvo extintor polivalente con un disolvente aprótico, mediante lo cual se obtiene una suspensión;
- c) añadir agua; y
- d) separar la fase líquida acuosa.

60 Los polvos extintores polivalentes agotados podrían constituir, potencialmente, un buen fertilizante debido a la presencia de altas concentraciones de nitrógeno y fósforo y, por lo tanto, podrían reutilizarse válidamente en la agricultura con una serie de ventajas incuestionables. Sin embargo, la presencia de aceites de silicona, agentes fluidificantes y aditivos colorantes los hace insolubles en agua y al mismo tiempo altamente contaminantes, por tanto, totalmente no recomendables desde el punto de vista medioambiental, al considerar además el hecho de que son, típicamente, polvos finos.

65

En consecuencia, dado que el uso directo de estos polvos como los fertilizantes no es deseable, se ha descubierto sorprendente y ventajosamente que puede superarse el problema de la gran cantidad de polvos extintores agotados que se eliminan, al tiempo que se evita el desperdicio de las sustancias útiles contenidas en estos, al tratar adecuadamente dichos polvos de acuerdo con el proceso de la presente invención como se informó anteriormente.

5

Particularmente, en la etapa a) se proporciona, preferentemente, un polvo extintor polivalente agotado, es decir, para el cual se ha alcanzado la fecha de caducidad legal, lo que lo convierte así en desecho para su eliminación.

10

En la etapa b), dicho polvo extintor polivalente se pone en contacto con un disolvente aprótico, mediante lo cual se obtiene una suspensión.

15

Al respecto, se descubrió, sorprendentemente, que el tratamiento de dichos polvos con un disolvente aprótico permite que se eliminen los componentes orgánicos presentes en estos, es decir, los agentes colorantes, agentes fluidificantes y agentes repelentes del agua, para producir una suspensión.

20

Preferentemente, dicho disolvente aprótico es acetona, metil etil cetona, pentano, hexano, ciclohexano, diclorometano, benceno, tetrahidrofurano (THF), acetato de etilo, dimetilformamida (DMFA), dioxano, acetonitrilo, dimetilsulfóxido (DMSO), tetracloruro de carbono, éter dietílico, tolueno, xileno o mezclas de estos.

25

Con mayor preferencia, dicho disolvente aprótico es acetona, metil etil cetona, pentano, hexano, ciclohexano, benceno, tolueno o mezclas de estos.

De acuerdo con una modalidad preferida, el disolvente es acetona porque es particularmente ventajoso en términos de rendimiento de solubilización, pero además bajo el punto de vista económico y de la ingeniería de la planta.

30

Preferentemente, la etapa b) se lleva a cabo bajo agitación para promover y acelerar aún más la solubilización de los componentes orgánicos.

Preferentemente, en la etapa b), la relación en peso entre el disolvente y el polvo extintor es al menos 1:1, con mayor preferencia al menos 2:1. De hecho, al aumentar la cantidad de disolvente, aumenta la velocidad de solubilización de los componentes orgánicos.

35

Preferentemente, el proceso de la invención comprende además una etapa b') de separar la fase líquida orgánica de la fase sólida de dicha suspensión, dicha etapa b') se lleva a cabo después de la etapa b) y antes de la etapa c). De esta manera, los componentes orgánicos disueltos en el disolvente aprótico se eliminan del residuo sólido que contiene las sales de amonio.

Preferentemente, dicha separación se lleva a cabo por filtración, con mayor preferencia, por filtración a alta presión.

40

Ventajosamente, las etapas b) y b') pueden repetirse más de una vez, tal como para eliminar incluso los residuos orgánicos restantes más pequeños.

45

La etapa c) se lleva a cabo mediante adición de agua. De esta manera, se logra la solubilización de los componentes inorgánicos, es decir, sales de amonio, de los polvos extintores.

50

Preferentemente, la etapa c) se lleva a cabo bajo agitación, a manera de promover y acelerar aún más la solubilización de los componentes orgánicos.

Preferentemente, el agua de la etapa c) es agua destilada, agua desionizada, agua purificada por ósmosis inversa, o agua desmineralizada.

55

Para promover aún más la solubilización, el agua en la etapa c), preferentemente, tiene una temperatura de al menos 40 °C, con mayor preferencia, al menos 60 °C.

Finalmente, en la etapa d), la fase líquida acuosa así obtenida se separa del lodo residual que se eliminará por separado o se retroalimentará a la etapa b) o b'). De acuerdo con una modalidad preferida, el disolvente aprótico se separa antes de la etapa c) o antes de la etapa d), y se recicla en la etapa b). Esta separación puede llevarse a cabo por destilación al vacío.

60

En otro aspecto, la presente invención tiene que ver por tanto con la solución acuosa que se obtiene mediante el proceso descrito anteriormente, que comprende al menos 90 % en peso de agua, fosfato de amonio y sulfato de amonio, preferentemente al menos 95 % en peso de agua, fosfato de amonio y sulfato de amonio, el resto que son trazas de residuos orgánicos y/o disolventes no eliminados.

65

De acuerdo con una modalidad preferida, dicha solución acuosa consiste en agua, fosfato de amonio y sulfato de amonio.

5 Ventajosamente, dicha solución acuosa es un excelente fertilizante debido al alto contenido de nitrógeno y fósforo. Esta solución, opcionalmente, puede concentrarse y/o complementarse con otros compuestos de potasio, calcio o magnesio solubles en agua, o incluso mezclarse con otros fertilizantes para mejorar su efectividad. En el último caso, dicha solución acuosa puede usarse ventajosamente como material de partida para la producción de fertilizantes microgranulares.

10 Además, se observó que, en virtud del alto contenido de sales de amonio, dicha solución acuosa, además, puede usarse convenientemente como un catalizador ácido para adhesivos, por ejemplo, en la industria de la madera, ya que es capaz de acelerar significativamente la adhesión. En esta industria, de hecho, se utilizan, típicamente, las soluciones ácidas obtenidas mediante solubilización de sulfato de amonio (solución al 30 %).

15 En un aspecto adicional, la presente invención tiene que ver con una planta para implementar el proceso descrito anteriormente, que comprende:

- al menos una unidad de carga de los polvos extintores;
- al menos un reactor químico de tipo discontinuo, que comprende una entrada para alimentar el disolvente; y
- al menos una unidad para separar la fase líquida de la fase sólida.

20 Particularmente, la planta comprende en primer lugar i) al menos una unidad de carga para los polvos extintores.

25 De acuerdo con una modalidad preferida, los polvos extintores se transportan en una tolva de succión adecuada para su posterior transferencia al reactor químico. La cantidad deseada puede establecerse, preferentemente, desde el panel de control y se determina por un sistema de pesaje preciso con celdas de carga. Dichas celdas, al monitorear constantemente el peso del polvo, permiten el control automático del ciclo de carga y preparación del lote.

La planta comprende, además, ii) al menos un reactor químico de tipo discontinuo, que comprende una entrada para alimentar el disolvente. Las etapas b) a c) del proceso de la invención se implementan dentro de dicho reactor.

30 Finalmente, la planta comprende iii) al menos una unidad para separar la fase líquida de la fase sólida. En esta unidad, se lleva a cabo la etapa d) del proceso de la invención.

De acuerdo con una modalidad preferida, dicha unidad de separación es un filtro prensa.

35 Preferentemente, la planta comprende además iv) al menos una unidad para recoger el disolvente separado para reciclar. De hecho, el disolvente puede recuperarse y reciclarse ventajosamente dentro de la planta, preferentemente, mediante un evaporador a vacío para evitar la liberación y dispersión de gases, tales como amoniaco.

Los ejemplos de trabajo de la presente invención proporcionados con fines ilustrativos se dan a continuación.

40 EJEMPLOS

Ejemplo 1. Recuperación de polvos extintores polivalentes de conformidad con la presente invención

45 El siguiente kit se usó para implementar el presente ejemplo:

- 1 balanza analítica, Scaltec SBA 32;
- 1 placa de calentamiento, modelo Falc Instruments F70;
- 1 pipeta, Marca Transferpette modelo 0.5-5 ml;
- 1 matraz de vidrio de 250 ml;
- 50 - 1 embudo de vidrio;
- 1 cristalizador de vidrio;
- 1 barra de agitación magnética;
- 1 papel de filtro.

55 Procedimiento:

60 Se pesaron aproximadamente 25 g de polvo extintor azul agotado ABC y aproximadamente 50 g de acetona en un matraz de vidrio de 250 ml. Esto fue seguido de agitación con una barra magnética durante aproximadamente 10 minutos, con el matraz tapado. La agitación se interrumpió después, lo que permitió que la solución reposara durante aproximadamente 10 minutos. Después se usó una pipeta para eliminar la acetona en donde se disolvió una porción de los agentes colorantes, aceite de silicona, agentes fluidificantes y se suspendió una porción del soluto. Después se añadieron aproximadamente 125 g de agua destilada al matraz, la solución completa se agitó durante aproximadamente 10 minutos, y la temperatura del agua se elevó a aproximadamente 50 °C. Se obtuvo así una dispersión que se filtró a través de papel de filtro, por medio de un embudo de vidrio, en un cristalizador. La solución filtrada, que contenía fosfato de monoamonio y sulfato de amonio, parecía de color amarillo pajizo.

Análisis de la solución acuosa obtenida:

El análisis de espectrometría de masas se realizó sobre la solución obtenida directamente por el procedimiento anterior, lo que permite así determinar los siguientes componentes:

5

Nitrógeno total (como N)	31080 mg/kg
Fósforo (como P ₂ O ₅)	51159 mg/kg
Silicio	135 mg/kg
Aceite de silicona	n.d. (*)
Agentes colorantes	n.d. (*)
Agentes fluidificantes	n.d. (*)
Residuo seco	20.29 % p/vol
(*) por debajo del umbral de detección del instrumento, es decir, <5 mg/kg	

10

15

20

Este análisis confirmó el alto contenido de nitrógeno y fósforo, que era adecuado para los fines indicados anteriormente, y confirmó, además, que los componentes orgánicos inicialmente presentes en los polvos extintores de partida, es decir, aceite de silicona y agentes colorantes, se habían eliminado casi por completo.

25

Ejemplo 2. Producción de formulaciones de fertilizantes microgranulares NPK

El siguiente kit se usó para implementar el presente ejemplo:

- 1 balanza analítica, Scaltec SBA 32;
- 1 placa de calentamiento, modelo Falc Instruments F70;
- 1 pipeta, Marca Transferpette modelo 0.5-5 ml;
- 1 matraz de vidrio de 250 ml;
- 1 embudo de vidrio;
- 1 cristizador de vidrio;
- 1 barra de agitación magnética;
- 1 papel de filtro;
- Granulador de laboratorio GVR7, LB Technology

30

35

Procedimiento:

40

Se siguió el procedimiento llevado a cabo en el ejemplo 1, pero en este caso la solución acuosa final se concentró aún más. Por lo tanto, se obtuvo 1600 g de una suspensión concentrada (23 % de agua). Esta suspensión se usó para la producción de fertilizante NPK microgranular en un granulador de laboratorio GVR7 de LB Technology con 1000 g de polvo de fosfato de monoamonio (0.200-0.400 mm) y 1000 g de polvo de sulfato de potasio (0.200-0.400 mm). El producto se secó, al llevar el contenido de humedad final por debajo de 2 % en peso, con un contenido final de NPK de 9-23-14, respectivamente.

45

Por lo tanto, podría observarse que la solución obtenida a partir del proceso de la invención podría combinarse ventajosamente con otros compuestos de potasio solubles en agua para mejorar la efectividad de la fertilización.

50

A partir de la descripción detallada y los ejemplos dados anteriormente, las ventajas logradas por el proceso de la invención son evidentes. De hecho, fue posible no solo superar el problema de la gran cantidad de polvos extintores agotados que pueden eliminarse, al tiempo que se evita el desperdicio de sustancias útiles contenidas en estos, sino también obtener un buen fertilizante de forma rápida, económica, y totalmente ecológica, o alternativamente un excelente catalizador ácido para adhesivos.

Reivindicaciones

1. Proceso para la recuperación de polvos extintores que comprende las etapas de:
 - a) proporcionar un polvo extintor polivalente, que comprende fosfato de amonio, sulfato de amonio, agentes colorantes, agentes fluidificantes y agentes repelentes del agua, en donde la cantidad de fosfato de amonio es al menos 20 % en peso sobre el peso del polvo;
 - b) poner en contacto dicho polvo extintor polivalente con un disolvente aprótico, mediante lo cual se obtiene una suspensión;
 - c) añadir agua; y
 - d) separar la fase líquida acuosa.
2. El proceso de conformidad con la reivindicación 1, en donde dicho disolvente aprótico es acetona, metil etil cetona, pentano, hexano, ciclohexano, diclorometano, benceno, tetrahidrofurano (THF), acetato de etilo, dimetilformamida (DMFA), dioxano, acetonitrilo, dimetilsulfóxido (DMSO), tetracloruro de carbono, éter dietílico, tolueno, xileno o mezclas de estos.
3. El proceso de conformidad con la reivindicación 2, en donde dicho disolvente aprótico es acetona, metil etil cetona, pentano, hexano, ciclohexano, benceno, tolueno o mezclas de estos.
4. El proceso de conformidad con la reivindicación 3, en donde dicho disolvente aprótico es acetona.
5. El proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1-4, comprende además una etapa b') de separar la fase líquida orgánica de la fase sólida de dicha suspensión, dicha etapa b') se lleva a cabo después de la etapa b) y antes de la etapa c).
6. El proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en donde en la etapa b), la relación en peso de disolvente aprótico con el polvo extintor es al menos 1:1.
7. El proceso de conformidad con la reivindicación 6, en donde en la etapa b) la relación en peso de disolvente aprótico con el polvo extintor es al menos 2:1.
8. El proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en donde la etapa de separación b') se lleva a cabo mediante filtración.
9. El proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en donde la temperatura del agua de la etapa c) es al menos 40 °C.
10. El proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en donde el disolvente aprótico se separa antes de la etapa c) o antes de la etapa d), y se recicla en la etapa b).