ROYAUME DU MAROC

OFFICE MAROCAIN DE LA PROPRIETE INDUSTRIELLE ET COMMERCIALE
---

(19)

المملكة المغربية
المكتب المغربي للملكية الصناعية و التجارية

(12) BREVET D'INVENTION

(11) N° de publication :
MA 58899 B1

(43) Date de publication :
31.05.2023

(51) Cl. internationale :
A62D 3/40; C02F 1/02; C02F 1/04; C02F 1/10; C02F 1/12

---

(21) N° Dépôt :
58899

(22) Date de Dépôt :
17.06.2020

(86) Données relatives à la demande internationale selon le PCT:
PCT/BR2020/050213 17.06.2020

(71) Demandeur(s) :
MAC JEE TECNOLOGIA LTDA., Avenida das Nações Unidas, 12.399 - conj. 79, Torre C Subcondomínio Landmark Nações Unidas 04578-000 São Paulo. (BR)

(72) Inventeur(s) :
JEANNOT, Simon Pierre ; FAZOLIN, Gabriela

(74) Mandataire :
ATLAS INTELLECTUAL PROPERTY

---

(54) Titre : **PROCÉDÉ DE SÉCHAGE DE L'EAU ROUGE PROVENANT DU PROCÉDÉ DE PURIFICATION DU TRINITROTOLUÈNE, POUDRE ET PRODUIT EMBALLÉ**

(57) Abrégé : La présente invention concerne, de manière générale, un procédé de séchage de l'effluent provenant du procédé de purification du trinitrotoluène (TNT), connu sous le nom d'eau rouge, qui utilise de manière efficace, améliorée et sûre le séchage par pulvérisation. La présente invention décrit également les caractéristiques de la poudre obtenue, son utilisation et un produit emballé la contenant. La technique proposée permet l'utilisation de températures inférieures à celles utilisées pour l'incinération du liquide (< 300°C contre 1000°C), outre le fait que la principale matière d'intérêt n'est pas décomposée, d'où l'absence de production de gaz toxiques, la poudre sèche pouvant en outre être utilisée dans d'autres applications.

الملخص

طريقة تجفيف المياه الحمراء من عملية تنقية ثلاثي نيتروتولوين، والمسحوق والمنتج المعبأ

يتعلق الاختراع الحالي عموما بطريقة تجفيف الدفق من عملية تنقية ثلاثي نيتروتولوين (TNT)، المعروفة باسم المياه الحمراء، والتي تستخدم تجفيف بالرش بطريقة فعالة ومحسنة وآمنة. يغطي الاختراع الحالي أيضًا خصائص المسحوق الذي تم الحصول عليه واستخدامه والمنتج المعبأ الذي يحتوي على المسحوق المذكور. تقترح التقنية المقترحة استخدام درجات حرارة منخفضة عند حرق سائل (<300 درجة مئوية مقارنة بـ 1000 درجة مئوية)، وكذلك حقيقة أن المادة المستهدفة الرئيسية لم يتم تكسيرها، وبالتالي لا تولد أبخرة سامة، وإمكانية استخدام المسحوق الجاف في تطبيقات أخرى.

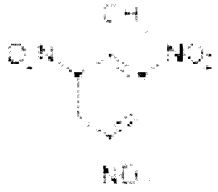
طريقة تجفيف المياه الحمراء من عملية تنقية ثلاثي نيتروتولوين، والمسحوق والمنتج المعبأ

مجال الاختراع

يشير الاختراع الحالي على نطاق واسع إلى طريقة تجفيف الدفق من عملية تنقية ثلاثي نيتروتولوين (TNT)، المعروفة باسم المياه الحمراء، والتي تستخدم تجفيف رش فعال ومحسن وآمن. يعتزم الاختراع الحالي أيضًا خصائص المسحوق الذي تم الحصول عليه ودلائل الاستخدام.

الفن السابق

يعتبر ثلاثي نيتروتولوين، المعروف باسم TNT، هو مركب كيميائي تساهمي يتم الحصول عليه من تفاعل نترتة التولوين، الذي اكتشفه الكيميائي الألماني جوزيف ويلبراند في عام 1863، ومنذ بداية القرن العشرين، تم استخدامه كمواد متفجرة بسبب عدم الاستقرار عالي الطاقة الخاص به. يتم تمثيل المركب بالصيغة الهيكلية التالية:



تكون المادة الصلبة البلورية غير قابلة للذوبان في الماء، ومع ذلك، تكون قابلة للذوبان في المذيبات القطبية، ولها نقطة انصهار، بعد التنقية، فوق 80.10 درجة مئوية ودرجة غليان 240 درجة مئوية، والتي عند تعرضها لصدمات ميكانيكية شديدة وحرارة زائدة تنتج انفجار طاردة للحرارة للغاية، مع مستوى ضوضاء مرتفع، بالإضافة إلى إطلاق أبخرة سامة تسبب تهيج الجلد والجهاز التنفسي. يحدث هذا بسبب وجود كمية كافية من الأكسجين في الجزيء ليحدث احتراقه.

يتم الإنتاج التقليدي لثلاثي نيتروتولوين عن طريق نترتة التولوين المتسلسلة (ميثيل بنزين)، والتي تحدث عادة على ثلاث مراحل. تعتبر تفاعلات نترتة التولوين الثلاثة المتسلسلة هي تفاعلات الاستبدال العضوية، والتي تحدث بين التولوين وحمض النيتريك (HNO_3)، على سبيل المثال، مع استبدال إحدى ذرات الهيدروجين المرتبطة بالنواة الأروماتية بمجموعة NO_2 في كل خطوة.

بعد المرحلة الثالثة، التي تتوافق مع إنتاج المركب ثلاثي النترات، هناك تكوين مجموعة متنوعة من المنتجات الثانوية، على سبيل المثال، الرماد أو المخلفات المعدنية، من أحماض الكبريتيك والنيتريك؛ 4-5٪ أيزومرات غير متماثلة 2,3,4(β)؛ 2.4.5 (γ) و2.3.6 (δ)؛ منتجات الأكسدة الجانبية مثل النيتروفينول وحمض ثلاثي نيتروبنزويك ورباعي نترات الميثان؛ منتجات أكسدة البنزين والزيلين، وهي عادة شوائب توجد في التولوين.

يجب تنقية ثلاثي نيتروتولوين تي قبل أن تكون لها قيمة كمادة متفجرة. يتم تقديم أمثلة تقليدية للتنقية في براءات الاختراع والمقالات المنشورة.

يدرس الفن السابق أنه يمكن إزالة معظم الشوائب عن طريق عمليات الغسيل، باستثناء ثنائي نيتروتولوين (DNT)، نيتروبنزين وزايلين. بالإضافة إلى أحماض النيتريك والكبريتيك المتبقية، يمكن أيضًا إزالة الشوائب الأخرى القابلة للذوبان في الماء مثل حمض ثلاثي نيروبنزين. تسمى المتبقية من خطوة الغسيل الأولى المياه

الصفراء (AA). ستحتوي AA، بالإضافة إلى المكونات المعدنية (الأحماض) والعضوية (منتجات الأكسدة) المذكورة أعلاه، ثلاثي نيتروتولوين مذاب.

بالإضافة إلى التنقية بالمياه المذكورة أعلاه، من الضروري أيضًا استخراج شوائب أخرى، مثل الأشكال غير المتماثلة من مادة ثلاثي نيتروتولوين. يمكن إزالة هذه الأنواع المتبقية غير المرغوب فيها عن طريق التحويل إلى أنواع قابلة للذوبان والاستخراج من خلال المعالجة بمحلول مائي من كبريتيت الصوديوم (Na_2SO_3)، والذي يتفاعل بشكل أساسي مع الأشكال غير المتماثلة، مكونًا سلفونات قابلة للذوبان في الماء. لسنوات، تم استخدام هذه العملية، المعروفة أيضًا باسم عملية Sellite، لتنقية مادة ثلاثي نيتروتولوين.

يسمى الدفق من عملية Sellite بالمياه الحمراء (AV) بسبب لونه الأحمر الشديد. يعتبر التخلص من محلول النفايات هذا مشكلة خطيرة للتحكم في التلوث. يتمثل الأسلوب المعتاد والواسع النطاق لمعالجة المياه الحمراء في حرق محلول مركز من المياه الحمراء في فرن دوار لإنتاج رماد مكون من كبريتيد الصوديوم (Na_2S)، وهو مركب سام.

بالإضافة إلى ذلك، عند التعرض للرطوبة وثاني أكسيد الكربون، يطرد Na_2S وهيدراته كبريتيد الهيدروجين، وهو غاز سام آخر. علاوة على ذلك، فإن تخزين بقايا الحرق يخلق العديد من المشاكل، حيث أنه حتى إذا تم تخزينه بشكل صحيح في براميل مبطنة بالبلاستيك، فهناك خطر من توليد كبريتيد الهيدروجين بمرور الوقت.

حاليًا، تظهر عملية الحرق بواسطة فرن الخبث الدوار. هذه عملية يتم فيها حرق النفايات في أتون دوار عند درجات حرارة أعلى من تلك المستخدمة في الأتونات الدوارة القياسية. يعمل فرن الخبث الدوار بشكل عام بين 1100 درجة مئوية و1300 درجة مئوية، مما ينتج عنه توليد الخبث وغازات المدخنة. تسمح درجات الحرارة المرتفعة للعملية باحتراق كامل بشكل أكثر للبقايا وتغليف المكونات في الخبث المتولد. سيتم الحفاظ على درجات حرارة كافية لحرق المركبات العضوية وإذابة الأملاح الموجودة في المياه الحمراء، والتي سيتم إزالتها بعد ذلك من الفرن في شكل سائل. تم تحديد الخبث المتولد من خبث الأتون الدوار ليكون أكثر مقاومة للغسل من الرماد الناتج من عمليات الحرق القياسية.

ومع ذلك، فإن استخدام تقنية الحرق يفرض أيضًا قيودًا شديدة على المنشأة، بهدف الحفاظ على البيئة. تفرض بعض هذه القيود الموقع على مسافة 30 ضعف ارتفاع المدخنة، على بعد 300 متر على الأقل من حدود منطقة صناعية أو ريفية. بالإضافة إلى ذلك، بالنسبة لموقع المشروع، يجب مراعاة الظروف البيئية للمنطقة ومحيطها، فضلاً عن اتجاه الرياح السائد في المنطقة، من أجل منع انتشار الانبعاثات الجوية إلى المدن والمراكز السكانية و السكن والمباني العامة الأخرى، من بين قيود أخرى.

هناك عيب آخر للحرق هو التحكم في الانبعاثات الغازية عن طريق فرض معدات لغسل الغازات المتولدة، والمرشحات، ومراقبة الانبعاثات.

في هذه العملية، بالإضافة إلى المواد غير العضوية المكونة أساسًا من $NaNO_3$ وNa_2SO_4، فإن الغازات المنتجة تتكون أساسًا من CO_2 وH_2O وSO_2 وNO_x.

تتميز منهجية المعالجة المدمرة هذه ببعض المزايا مثل كفاءة المعالجة وسرعتها. ومع ذلك، فإن العيوب مثل تكاليف الصيانة والتشغيل المرتفعة، والمخاطر المستمرة للحوادث في العمل وعدم الامتثال للمعايير القانونية لانبعاث الغازات، تبرر دراسة البدائل الجديدة.

بالإضافة إلى معالجة الحرق، تم اقتراح تقنيات بديلة، وإن لم تكن منتشرة بشكل كامل.

في الولايات المتحدة، كمحاولة لإيجاد حل بديل، تم بيع المياه الحمراء مرة واحدة لمصانع الورق لقيمها من الصوديوم والكبريت، لكن وكالة حماية البيئة الأمريكية صنفت المياه الحمراء على أنها مادة خطرة. نتيجة لهذا القرار، بدأت مصانع الورق في رفض المياه الحمراء بسبب القيود التشغيلية وقيود النقل الشديدة. تم توجيه الجهود نحو تطوير عملية للتخلص من النفايات وخالية من التلوث لتنقية ثلاثي نيتروتولوين.

كما تم اقتراح العلاج البيولوجي أيضا في براءات الاختراع السابقة. في بعض الأمثلة، قد يشتمل نظام العلاج على حاوية فعالة لاستقبال منتج النفايات، والذي قد يكون مياه حمراء. قد يشتمل نظام العلاج أيضًا على مرشح واحد أو أكثر في تواصل مع المتلقي. قد يشتمل المرشح أو المرشحات على مادة حاملة للبوليمر. قد تشتمل المادة الحاملة للبوليمر على بكتيريا منتقاة على وجه التحديد.

هناك حل آخر تم البحث عنه، ولكن لم يتم نشره أيضًا، هو عملية فينتون، التي تسعى إلى استخدام أكاسيد الحديد كعامل تحلل.

وبالتالي، على الرغم من المشاكل البيئية العديدة، لا يزال الاهتمام بإنتاج ثلاثي نيتروتولوين بمرور الوقت والمحاولات غير المعلنة، والحاجة إلى استراتيجيات جديدة لمعالجة واستخدام الدفق الصناعي الذي يسمى المياه الحمراء من عملية إنتاج ثلاثي نتروتولوين.

الوصف المختصر للرسومات

الشكل 1 يوضح: (أ) عينة قبل الحرق بالفرن و(ب) عينة بعد الحرق بالفرن عند 120 درجة مئوية.

الشكل 2 يوضح مسح الأشعة فوق البنفسجية لعينة المياه الحمراء المخففة في الماء بتركيز 100 ميكروجرام/ مل، وتحليلها بطول موجة يبلغ 200-1000 نانومتر.

الشكل 3 يعرض تحليل قياس الكالوري التفرسي التفريقي (DSC).

الشكل 4 يوضح التحليل الحراري الوزني (TGA) لعينة المسحوق الأحمر الجاف مع إضافة 1٪ من ثاني أكسيد السيليكون.

الوصف المختصر للاختراع

من أجل تقليل التأثير البيئي والاستفادة بشكل فعال من المنتج المتولد من معالجة المحلول المائي من عملية تنقية ثلاثي نيتروتولوين، طور مقدم الطلب طريقة محددة وآمنة لتجفيف AV.

تستخدم العملية وفقًا للاختراع الحالي تجفيف بالرش يشتمل على المعلمات التالية:

- الحفاظ على درجة الحرارة بين حوالي 120 إلى حوالي 300 درجة مئوية، خاصة حوالي 190 إلى حوالي 205 درجة مئوية؛
- تدفق ما بين حوالي 250 إلى حوالي 280 لترًا/ ساعة؛
- إضافة مضاد للترطيب بين حوالي 1٪ وحوالي 5٪.

وصف الاختراع

من أجل تجنب استخدام درجات حرارة عالية (> 1000 درجة مئوية) وتوليد الرماد والغازات المحتوية على مركبات سامة من عملية المعالجة التقليدية، طور مقدم الطلب طريقة محددة وآمنة لتجفيف AV بالرش.

تستخدم العملية وفقًا للاختراع الحالي بشكل مفيد التجفيف بالرش والذي، من بين مزايا أخرى، قادر على تثبيت المسحوق الذي تم الحصول عليه كمنتج.

في نطاق الاختراع الحالي، يتم فهم المياه الحمراء أو AV على أنها محلول مائي من عملية تنقية ثلاثي نيتروتولوين، يحتوي على أملاح معقد-TNT، مثل كبريتات الصوديوم والكبريتات، وكمية كبيرة من المادة العضوية، والنيتروجين، بالإضافة إلى من منتجات الأكسدة المختلفة.

بالإضافة إلى كفاءة الطاقة، فإن التحدي المتمثل في اقتراح عملية آمنة لمعالجة هذا الدفق هو الحصول على منتج يمكن استخدامه في منتجات أخرى، مع الأخذ في الاعتبار المخاطر الناشئة عن قوته الانفجارية العالية. الأدبيات غنية بالتحذيرات حول المخاطر الناشئة عن محاولات عزل المنتجات الثانوية الموجودة في AV، خاصة فيما يتعلق بعدم الاستقرار وخطر التلوث بالمنتجات السامة. أي، تستخدم الطريقة وفقًا للاختراع الحالي التجفيف بالرش، وكذلك التجفيف بالترذيذ، أو التجفيف بالرش، أو حتى، كما هو معروف في الصناعة بالمصطلح باللغة الإنجليزية، التجفيف بالرش، وتسمى المعدات النموذجية التجفيف بالرش. إنها طريقة لإنتاج مسحوق جاف من سائل أو معلق عن طريق التجفيف السريع بغاز ساخن منتشر على نطاق واسع ويستخدم في تجفيف مختلف المواد الحساسة حراريًا، مثل الأغذية والأدوية.

تتميز الطريقة وفقًا للاختراع الحالي بمدخل مياه حمراء بحوالي 10 إلى حوالي 40٪، خاصة حوالي 20٪، من إجمالي المواد الصلبة، حيث يتبخر الماء بعد التشتت بالرش والتلامس غير المباشر مع غاز التسخين، ويتبخر يتدفق المسحوق الجاف إلى صومعة مع النقل المبرد، ثم يتم تجميعه لاحقًا في عبوات.

وجد مقدم الطلب أن التجفيف AV له مزايا مقارنة بنظام الحرق الشائع الاستخدام، حيث:

- يتم استخدام درجة حرارة أقل للعملية أقل من 300 درجة مئوية مقابل 1000 درجة مئوية للحرق؛
- من خلال العمل في درجات حرارة منخفضة، لا تتحلل المادة ذات الأهمية الرئيسية وبالتالي لا يوجد توليد للغازات السامة، دون الحاجة إلى غسل الغازات والأبخرة الناتجة عن العملية؛
- تساعد ظروف التشغيل ذات درجة الحرارة المنخفضة والتشتت داخل بيئة ذات تركيز أكسجين منخفض على تحلل المكونات غير المستقرة دون التعرض لخطر التفجير، بحيث لا تتحلل المواد ذات الأهمية الرئيسية وبالتالي لا يوجد توليد للغازات السامة، دون الحاجة لغسل الغازات والأبخرة الناتجة عن العملية؛
- يمكن إعادة استخدام المنتج الجاف في تطبيقات أخرى أو إتلافه بالحرق الصلب بسعة أقل من المحرقة السائلة، مما يتطلب بنية تحتية وغلاف أقل؛ من بين أمور أخرى.

أثناء عملية تجفيف المياه الحمراء في معدات التجفيف بالرش، هناك حاجة إلى بعض العناية لتجنب تحلل المواد أثناء التجفيف. يعد التحكم في العملية أمرًا مهمًا في هذه الحالة لمنع تحلل المواد مما يتسبب في بدء الحرائق أو حتى الانفجار.

تحتوي المياه الحمراء على العديد من المكونات التي يمكن أن تتفاعل في كل من عملية التجفيف وبعدها، على سبيل المثال، مركب رباعي نترات الميثان الذي يتفاعل مع كبريتات الصوديوم ويولد مركبات غير مستقرة.

من أجل ضمان تجفيف المياه الحمراء بالرش بأمان وبدون تحلل المنتج، فإن بعض عناصر التحكم الخاصة بالعملية تكون ضرورية، حيث:

يعد التحكم في درجة حرارة التجفيف أمرًا ضروريًا لضمان عدم تحلل المادة، باستخدام درجة حرارة دنيا تبلغ حوالي 120 درجة مئوية وحد أقصى يبلغ حوالي 300 درجة مئوية، تحديدا حوالي 190 إلى حوالي 205 درجة مئوية.

إن إضافة المكونات المضادة للترطيب، مثل ثاني أكسيد السيليكون، أو فوسفات ثلاثي الكالسيوم أو مخاليطهما، على سبيل المثال، قبل عملية التجفيف تعزز تكوين مساحيق كثيفة، مما يساعد على تقليل ثبات المادة داخل الحجرة، مما يمنع المادة من الترسب ويسبب الاشتعال الذاتي. يتم اقتراح تركيز مادة مضافة مضادة للترطيب بكميات تتراوح بين حوالي 1٪ وحوالي 5٪ من أجل تحقيق نتائج أفضل.

لوحظ في المجال أن المادة المجففة بدون إضافة مادة مضافة مضادة للترطيب، أو بتركيزات أقل من حوالي 1٪، قد ترسبت في الحجرة لأنها مادة استرطابية. عند ملامستها للرطوبة داخل حجرة التجفيف، تراكمت المادة الجافة ولم تتدفق إلى العبوة بالشكل المطلوب. يمكن أن يكون وقت ترسيب المادة حوالي 20 دقيقة، وهو ضروري لإيقاف عملية التنظيف وإعادة التجفيف. يمكن أن تقلل إضافة مضاد الترطيب من وقت التنظيف الأسبوعي في العمليات الصناعية.

بالإضافة إلى ذلك، في نموذج مفضل، قد تحتوي المعدة على نافذة حماية، موجهة إلى منطقة يوجد بها حد أدنى من الأشخاص المارة. يجب حساب النافذة للمنتج الجاف، بناءً على مؤشر الاشتعال (kst، بار. متر مكعب/ الثانية) للمادة. وبالتالي، فإنه سيسمح، في حالة حدوث مشاكل مثل زيادة الضغط داخل المعدة، بالاحتفاظ بالانفجار داخل الحجرة أو توجيهه إلى منطقة محمية.

مع ذلك، فيما يتعلق بالنموذج المفضل، يجب أن يمنع صمام مخرج المنتج احتكاك المسحوق الجاف.

أيضًا، في نموذج مفضل، يمكن أن يكون لنظام التجفيف مرحلة تبريد مسحوق، مما يمنع المسحوق الساخن من التلامس مع الهواء المحيط، ويمنع الأكسدة الذاتية وبدء الحرائق. لهذا الغرض، قد يكون للمعدة كاشفات شرارة ولهب أثناء العملية، من حجرة التجفيف إلى التعبئة، وذلك لتجنب الاشتعال الذاتي للمادة. يجب أن يوفر النظام الاحتواء بالماء المضغوط في حالة نشوب حريق.

تشير الاختبارات باستخدام المسحوق الجاف إلى أن درجات الحرارة التي تزيد عن 60 درجة مئوية يمكن أن تسبب اشتعالًا ذاتيًا، نظرًا لاحتمال حدوث أكسدة تلقائية.

بالإضافة إلى ذلك، في نموذج مفضل، يمكن أن تكون العملية على قاعدة جيدة لتجنب الكهرباء الساكنة، حيث أن المادة المدروسة تكون قابلة للاحتراق ويمكن أن تبدأ نتيجة للكهرباء الساكنة.

هناك هدف آخر للاختراع الحالي هو المسحوق الذي تم الحصول عليه وفقًا للطريقة الموصوفة، ويتميز بأنه مسحوق مائع مائل إلى الحمرة، بكثافة 0.4 جم/ سم^3 ورطوبة حوالي 3٪. من المرغوب فيه الحفاظ على رطوبة أقل من 5٪ لتجنب المزيد من تكتل المواد الصلبة، ويفضل أن تكون أقل من 1.5٪. يمكن للمسحوق وفقًا للاختراع الحالي أن يمر عبر أكثر من 65٪ على منخل به 200 عين.

في نموذج آخر للاختراع الحالي، يمكن حفظ منتج المسحوق النهائي الذي تم الحصول عليه في عبوة تتجنب الكهرباء الساكنة وتحمي المادة من امتصاص الرطوبة.

تعمل الأمثلة التالية على توضيح جوانب الاختراع الحالي دون، مع ذلك، تقييدها بأي شكل من الأشكال.

الأمثلة

المياه الحمراء الخام، نتيجة الدراسة الحالية والتي تمت إزالتها مباشرة من الغسالة الثانية لإنتاج 2، 4، 6 ثلاثي نيتروتولوين، قدمت الخصائص الفيزيائية والكيميائية التالية:

درجة الحموضة: 6-7

الكثافة 1.12 جرام/ سم^3

المواد الصلبة: 20٪

الرائحة: بدون رائحة

المظهر: سائل أحمر، غير شفاف

تم إجراء الاختبارات الأولية في مجفف رش على نطاق تجريبي (معدل التدفق: 2 لتر/ ساعة) باستخدام المعلمات التالية:

- درجة حرارة المدخل: 190 درجة مئوية
- درجة حرارة المخرج: 115 درجة مئوية
- تركيز ثاني أكسيد السليكون (SiO_2): 0.5 و1٪ والتحكم بدون SiO_2

بعد إجراء الاختبارات، تم التوصل إلى أن إضافة ثاني أكسيد السيليكون كعامل مضاد للترطيب أمر ضروري نظرًا لزيادة الغنتاجية وسيولة المسحوق، وكذلك زمن استخدام المعدة دون التوقف اللازم للتنظيف. كان تركيز السيليكا المثالي المنصوص عليه على مقياس تجريبي 1٪، حيث أنه يقدم مسحوقًا ناعمًا، مائعا ومواد قليلة ملتصقة بحجرة التجفيف. تمثل رطوبة المسحوق الجاف مع ثاني أكسيد السيليكون 3٪. يعد المسحوق الأحمر بدون إضافة السيليكا هو مادة استرطابية للغاية ويميل إلى التشبث بسبب الرطوبة في الهواء.

تم إجراء تحليل محتوى الرماد في ثلاث نسخ، في فرن لافع مع استقرار درجة الحرارة عند 200 درجة مئوية. تم وزن ثلاث عينات من حوالي 2 جرام في بواتق مجففة بالفرن بشكل صحيح مع وزن فارغ. لوحظ الكتلة الأولية. أثناء تسخين البوتقة في فرن لافع، لوحظت العينة، ولوحظ أنه عند درجة حرارة 120 درجة مئوية، بدأت المادة تحترق تلقائيًا، كما هو موضح في الشكل 1.

بعد حرق المادة العضوية والكتلة الثابتة للمنتج في البوتقة، تم تبريد المنتج، وتم تسجيل كتلته النهائية. تم العثور على محتوى الرماد باستخدام الصيغة التالية:

$$Teor\ de\ cinzas\ \% = \frac{(Peso\ final\ das\ cinzas - Peso\ do\ cadinho\ vazio) \times 100}{Peso\ inicial\ da\ amostra}$$

محتوى الرماد٪ - (وزن الرماد النهائي - وزن الوعاء الفارغ) × 100/ وزن العينة الأولي

يكون محتوى الرماد الموجود 49.7 ± 7.9٪. يشير هذا المحتوى إلى البقايا غير العضوية (الصوديوم والبوتاسيوم والكالسيوم والمركبات المعدنية الأخرى) المتبقية من احتراق المواد العضوية.

تم إجراء التحليل الحبيبي على 4 مناخل ذات فتحات مختلفة كما هو موضح في الجدول 1. من خلال هذا الاختبار، يكون من الممكن استنتاج أن المسحوق المجفف من خلال تقنية التجفيف بالرش له متوسط حجم جسيم يبلغ 75 ميكرومتر.

جدول 1- تحليل حجم الجسيم للمسحوق الأحمر الجاف

عين	شق (بالميكرومتر)	المواد المحتجزة (٪)
25	710	0
60	250	0
200	75	32

500	25	100

تم تخفيف عينة المياه الحمراء الصلبة بالماء المقطر بتركيز 100 ميكروجرام/ مل، مما يدل على امتصاص 0.6 في هذه النتيجة. تم تحديد طيف الامتصاص للعينة في معدات SpectraMax i3 (Molecular Devices®) من خلال قراءة لوحة الأشعة فوق البنفسجية مع القياس في الأطوال الموجية من 200- λ 1000 نانومتر. كما هو مبين في الشكل 2، أظهرت العينة 3 ذروات: 230 و350 و980 نانومتر. يشير الأول إلى المكون العضوي - ثنائي نيتروتولوين (DNT) - كما هو موضح في الأدب، حيث أن تدهور ثنائي نيتروتولوين يشكل منتجات مع امتصاص ما بين 220-250 نانومتر. تشير ذروة 350 نانومتر إلى تكوين مركبات الكروموفور مع مجموعة أزوكسي، تتميز بالمواد العضوية ذات الرابطة المزدوجة بين ذرتين النيتروجين (-N = N-)، والتي ترتبط بالحلقات الأروماتية، في وجود هياكل وظيفية مثل مجموعة أمينو (NH2) أو مجموعة سلفونية (SO3H). ((980 نانومتر) الأخرى هي ذروة الماء المقطر المستخدم لتخفيف العينة.

لكل تحليل قياس الكلوري التفرسي التفريقي ((DSC، تم تحليله من 25-500 درجة مئوية في معدات Mettler Toledo، وجد أن المسحوق الأحمر يقدم ذروات ماصة للحرارة عند درجات حرارة تتراوح بين 130-200 درجة مئوية وطاردة للحرارة بين 270-350 درجة مئوية (الشكل 3). في التحليل الحراري الوزني (TGA) (الشكل 4)، تم استخدام معدات Mettler Toledo، طراز TGA / SDTGA 851، عند درجة حرارة 20-600 درجة مئوية وفي جو به نيتروجين (N_2).

من الممكن ملاحظة حدوث عدة تفاعلات ثانوية في وقت واحد مع تفاعل التحلل الرئيسي. تعتبر درجة حرارة 108 درجة مئوية هي أدنى درجة حرارة تم فيها اكتشاف بداية تغير الكتلة ودرجة حرارة 488 درجة مئوية تشير إلى اكتمال تغيير الكتلة، وبالتالي، لا يوجد فقدان للكتلة من تلك النقطة فصاعدًا. توضح الذروة عند 70 درجة مئوية أن المنتج العضوي الموجود في المادة هو ثنائي نيتروتولوين، كما تم استكشافه سابقًا.

نظرًا لأنه مسحوق مشتق من تصنيع المتفجرات، فإن معلمات شدة انفجار الغبار تكون مهمة للأبعاد الصحيحة لمعدات التجفيف. تم تحليل قيم الضغط الأقصى المتولد في الانفجار (P_{max}) وسرعة زيادة الضغط ($dP/dt)_{max}$ ومؤشر الاحتراق (Kst) وفقًا لـ BS EN 14034-1: 2004 و BS EN 14034-2: 2006.
يتم تصنيف العينات كما يلي:

قيمة Kst - ST Class 0 =صفر

قيمة Kst - ST class 1 أقل من 200 بار. متر مكعب/ ثانية

قيمة Kst - ST class 2 بين 200 و300 بار. متر مكعب/ ثانية

قيمة Kst - ST class 3 أعلى من 300 بار. متر مكعب/ ثانية

تم إجراء الاختبارات في كرية سعتها 20 لترًا والسماح بتحديد أقصى ضغط تم تطويره في انفجار المواد والمخاليط، وفي نفس الوقت، سرعة زيادة الضغط المتولد في الحدث. تعتبر هذه البيانات ضرورية لتحديد العواقب الناجمة عن الانفجار ولتحديد أجهزة حماية المعدات والتركيبات وتدابير التخفيف في خطط الطوارئ أيضًا.

يوضح الجدول 2 المعلمات الموجودة للمسحوق الأحمر. تصنيف المسحوق الذي تم تحليله هو ST class 1، حيث يحتوي على مؤشر اشتعال أقل من 200 بار متر مكعب/ ثانية، حتى أقل من المساحيق القابلة

للاحتراق الأخرى مثل الخشب Kst: 224 بار متر مكعب/ الثانية (ST class 2) ومسحوق الألومنيوم Kst 515 بار متر مكعب/ الثانية (ST class 3).

جدول 2- معايير شدة انفجار المسحوق الأحمر

المعايير	النتائج
(P_{max}) (بار)	±10٪ 7.3
($dP/dt)_{max}$) (بار/ الثانية)	±20٪ 261
Kstmax (بار متر مكعب / الثانية)	±20٪ 71

يجب أن يكون مفهوما أن النماذج الموصوفة أعلاه هي مجرد توضيحية وأن أي تعديل عليها قد يحدث لشخص ماهر في المجال. وفقًا لذلك، لا يجب اعتبار الاختراع الحالي مقصورًا على النماذج الموصوفة هنا.

سيعرف الشخص الماهر في المجال بسهولة، وفقًا للتعاليم التي تم الكشف عنها في هذا النص وفي الأمثلة المقدمة، مزايا الاختراع وقد يقترح اختلافات وبدائل مكافئة لإنجازها، دون الخروج، مع ذلك، عن نطاق الاختراع، على النحو المحدد في عناصر الحماية الملحقة.

المطالبات الجديدة

1. عملية تجفيف المياه الحمراء من عملية تنقية الترينتروتولوين ، وتتميز بأنها تشتمل على تجفيف بالرش الماء الأحمر مع حوالي 10 إلى حوالي 40٪ من المواد الصلبة الكلية ، عند درجة حرارة تتراوح بين حوالي 120 درجة مئوية وبحد أقصى حوالي 300 درجة مئوية.

2. الطريقة ، وفقًا لعنصر الحماية 1 ، تتميز بأن الماء الأحمر يحتوي على ما يقرب من 20٪ من إجمالي المواد الصلبة.

3. تتميز الطريقة ، وفقًا لعنصر الحماية 1 ، بأن درجة الحرارة تتراوح بين حوالي 190 و 205 درجة مئوية تقريبًا.

4. الطريقة وفقًا لعنصر الحماية 1 ، والتي تتميز بإضافة مكون واحد على الأقل من مكونات مقاومة الترطيب قبل التجفيف بالرش.

5. الطريقة وفقًا لعنصر الحماية 4 ، والتي تتميز بأن المكون المضاد للترطيب يتم اختياره من ثاني أكسيد السيليكون أو فوسفات ثلاثي الكالسيوم أو مخاليط منها.

6. الطريقة وفقًا لأحد عناصر الحماية 4 أو 5 ، والتي تتميز بأن تركيز المادة المضافة المضادة للترطيب يشتمل على حوالي 1٪ وحوالي 5٪.

7. الطريقة ، وفقًا لأحد عناصر الحماية من 1 إلى 6 ، تتميز بأن الطريقة تتجنب الكهرباء الساكنة عن طريق التأريض.

8. تتميز العملية ، وفقًا لأحد عناصر الحماية من 1 إلى 7 ، بأنها تشتمل على الخطوة النهائية للتبريد إلى درجة حرارة أقل من 60 درجة مئوية.

9. المسحوق ، الذي تم الحصول عليه من خلال العملية وفقًا لأحد المطالبات من 1 إلى 8 ، يتميز بأنه ضارب إلى الحمرة ، سائل وله كثافة 0.4 جم / سم 3 ورطوبة تقارب 3٪.

10. تتميز المساحيق ، وفقًا لعنصر الحماية رقم 9 ، بأنها تتجاوز 65٪ في منخل 200 شبكي.

MA 58899B1

ROYAUME DU MAROC

OFFICE MAROCAIN DE LA PROPRIETE INDUSTRIELLE ET COMMERCIALE

OMPIC

المملكة المغربية

المكتب المغربي للملكية الصناعية و التجارية

RAPPORT DE RECHERCHE DEFINITIF AVEC OPINION SUR LA BREVETABILITE

Établi conformément à l'article 43.2 de la loi 17-97 relative à la protection de la propriété industrielle telle que modifiée et complétée par la loi 23-13

Renseignements relatifs à la demande	
N° de la demande : 58899	Date de dépôt : 17/06/2020
Déposant : MAC JEE TECNOLOGIA LTDA.	Date d'entrée en phase nationale : 15/12/2022
Intitulé de l'invention : PROCÉDÉ DE SÉCHAGE DE L'EAU ROUGE PROVENANT DU PROCÉDÉ DE PURIFICATION DU TRINITROTOLUÈNE, POUDRE ET PRODUIT EMBALLÉ	
Classement de l'objet de la demande : CIB : C02F1/12, C02F1/10, C02F1/04, C02F1/02 CPC : C02F1/10, C02F1/04, C02F1/02, A62D3/40, A62D3/40	
Le présent rapport contient des indications relatives aux éléments suivants : Partie 1 : Considérations générales ☒ Cadre 1 : Base du présent rapport ☐ Cadre 2 : Priorité Partie 2 : Opinion sur la brevetabilité ☐ Cadre 3 : Remarques de clarté ☐ Cadre 4 : Observations à propos de revendications modifiées qui s'étendent au-delà du contenu de la demande telle qu'initialement déposée ☐ Cadre 5 : Défaut d'unité d'invention ☐ Cadre 6 : Observations à propos de certaines revendications exclues de la brevetabilité ☒ Cadre 7 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle	
Examinateur: BRINI ABDELAZIZ	**Date d'établissement du rapport** : 26/04/2023
Téléphone: (+212) 5 22 58 64 14	

Partie 1 : Considérations générales

Cadre 1 : base du présent rapport

Les pièces suivantes servent de base à l'établissement du présent rapport :

☒ Demande telle qu'initialement déposée

☒ Demande modifiée suite à la notification du rapport de recherche préliminaire :

- Revendications
  10

☐ Observations à l'appui des revendications maintenues

☐ Observations des tiers suite à la publication de la demande

☐ Réponses du déposant aux observations des tiers

☐ Nouveaux documents constituant des antériorités :

- Suite à la recherche complémentaire *(Couvrant les documents de l'état de la technique qui n'étaient pas disponibles à la date de la recherche préliminaire)*
- Suite à la recherche additionnelle *(couvrant les éléments n'ayant pas fait l'objet de la recherche préliminaire)*

☐ Observations à l'encontre de la décision de rejet

Partie 2 : Opinion sur la brevetabilité

Cadre 7 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle

Nouveauté	Revendications 1-10 Revendications aucune	Oui Non
Activité inventive	Revendications 1-10 Revendications aucune	Oui Non
Application Industrielle	Revendications 1-10 Revendications aucune	Oui Non

Il est fait référence aux documents suivants:

D1 : Maloney Stephen et al « TNT Redwater treatment by Wet Air Oxidation - US Army Corps of Engineers » November 1994.
D2 : US4499833A
D3 : CN102627363A

1. Nouveauté

Aucun des documents susmentionnés ne divulgue les mêmes caractéristiques techniques telles que décrites dans les revendications 1-10, d'où celles-ci sont nouvelles conformément à l'article

26 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

2. Activité inventive

Le document D1 qui est considéré comme étant l'état de la technique le plus proche de l'objet de la revendication 1 divulgue un procédé d'oxydation de l'air humide (WAO) dans lequel l'oxydation de matières solubles ou de matières en suspension est réalisée à l'aide de l'air ou de l'oxygène pur en phase aqueuse, à haute température (150-350°C) et sous des conditions de pression de 300-3000 psi. Le document D1 décrit une série d'expériences pour l'analyse de l'utilisation de la technique WAO pour l'eau rouge produite par le procédé de purification de trinitrotoluène comprenant une étude cinétique des conditions opératoires à cinq températures différentes (page 35, paragraphe 5 ; page 71, paragraphe 2 ; page 81, paragraphe 4; page 83, paragraphe 1; et page 88, paragraphe 2).

L'objet de la revendication 1 diffère de D1 en ce que ledit procédé comprend le séchage par pulvérisation d'eau rouge contenant 10 à 40 % de matières solides à des températures de 120 à 300 °C.

Le problème technique que la présente demande se propose de résoudre peut être considéré comme étant la fourniture d'un procédé alternatif.

La solution proposée n'est pas évidente pour la raison suivante :

Aucun document de l'art antérieur ne divulgue ni ne suggère un procédé de purification d'eau rouge en appliquant un séchage par pulvérisation tel que décrit dans la présente demande.

Par conséquent, l'objet de la revendication 1 implique une activité inventive conformément à l'article 28 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

Les revendications 2-10 satisfont donc en tant que telles aux exigences en ce qui concerne l'activité inventive conformément à l'article 28 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

3. Application industrielle

L'objet de la présente invention est susceptible d'application industrielle au sens de l'article 29 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13, parce qu'il présente une utilité déterminée, probante et crédible.