



(11)

EP 2 386 821 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:
16.11.2011 Bulletin 2011/46

(51) Int Cl.:
F42B 33/06 ^(2006.01) **C06B 21/00** ^(2006.01)
A62D 3/38 ^(2007.01) **A62D 3/40** ^(2007.01)

(21) Numéro de dépôt: **11165514.8**

(22) Date de dépôt: **10.05.2011**

(84) Etats contractants désignés:
**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO
PL PT RO RS SE SI SK SM TR**
Etats d'extension désignés:
BA ME

(30) Priorité: **12.05.2010 FR 1053717**

(71) Demandeurs:
• **Bowas AG für Industrieplanung
6300 Zug (CH)**
• **SME
75015 Paris (FR)**

(72) Inventeurs:
• **Tauzia, Jean Michel
33290, Blanquefort (FR)**
• **Mengelle, André
24240, Pomport (FR)**
• **Fuseau, Yves
16000, Angoulême (FR)**
• **Mathieu, Jean Jacques
24560, Saint Cernin de Labarde (FR)**

(74) Mandataire: **Le Roux, Martine et al
Cabinet Beau de Loménie
158, rue de l'Université
75340 Paris Cedex 07 (FR)**

(54) **Procédé et dispositif de destruction de composés pyrotechniques**

(57) La présente invention concerne un procédé et un dispositif de destruction d'au moins un composé pyrotechnique, comprenant le traitement thermique d'une charge consistant essentiellement en ledit au moins un composé pyrotechnique ou en une boue aqueuse renfermant ledit au moins un composé pyrotechnique ou en une solution aqueuse renfermant ledit au moins un composé pyrotechnique, ladite boue ou solution aqueuse étant susceptible de renfermer en outre des matières organiques. Ledit procédé comprend :
- la constitution d'un mélange par ajout à ladite charge

d'un matériau pulvérulent en une quantité convenant pour assurer l'inertage dudit au moins un composé pyrotechnique présent, considéré à l'état sec ; ledit matériau pulvérulent ayant une température de fusion ou de décomposition supérieure à la température maximale de mise en oeuvre dudit procédé, et
- le traitement thermique dans un four dudit mélange, à une température suffisamment élevée pour conduire à la destruction dudit au moins un composé pyrotechnique.

EP 2 386 821 A1

Description

[0001] La présente invention a pour objet un procédé de destruction de composés pyrotechniques. Elle a également pour objet un dispositif convenant à la mise en oeuvre dudit procédé.

[0002] Lesdits procédé et dispositif sont particulièrement intéressants dans des contextes de dépollution de sols contenant des composés pyrotechniques. Ils conviennent notamment pour le traitement des sols pollués par de la nitrocellulose.

[0003] Les sites de production de composés pyrotechniques sont souvent exploités depuis plusieurs dizaines d'années, voire plus d'une centaine d'années, et les méthodes de traitement des rejets, rebuts ou excédents de composés pyrotechniques n'ont pas toujours respecté, par le passé, les normes environnementales actuelles.

[0004] Une méthode utilisée par le passé consistait à se débarrasser des composés pyrotechniques en les rejetant dans des bassins (artificiels ou naturels) afin d'inertiser lesdits composés en présence d'eau. Au fil des ans et surtout durant la première guerre mondiale, d'importantes quantités de composés pyrotechniques (jusqu'à 10000 tonnes par site), notamment de nitrocellulose et de poudre militaire pour arme à tube de petit calibre, ont ainsi été rejetées et conservées en bassin, sous eau, mélangées à des matériaux divers (sable, argile, matières organiques...).

[0005] Aujourd'hui, des politiques de dépollution des sols industriels imposent la décontamination de ces bassins. La présente invention s'inscrit dans ce cadre et propose une méthode originale de destruction des composés pyrotechniques. La méthode proposée permet de s'affranchir des dangers pyrotechniques liés à de telles opérations. Elle peut ainsi être mise en oeuvre sans danger au sein d'un site pyrotechnique ou en environnement urbanisé.

[0006] Des méthodes de destruction de composés pyrotechniques, "purs" ou contenus dans une boue aqueuse ou une solution aqueuse, ont déjà été décrites.

[0007] Les composés pyrotechniques "purs" sont habituellement détruits par brûlage à l'air libre. Cette méthode génère des pollutions atmosphériques et des dangers pyrotechniques et/ou d'incendie.

[0008] Une méthode de destruction de composés pyrotechniques contenus dans une boue aqueuse ou une solution aqueuse consiste à les composter en milieu oxygéné de façon à les dégrader par voie biologique. On ajoute à la boue ou à la solution aqueuse contenant le(s) composé(s) pyrotechnique(s) du fumier, des substances végétales, de l'eau et des copeaux de bois. On aère les andains formés en les retournant. Les quantités importantes de compost à traiter (il faut en effet environ 10 m³ de matière ajoutée pour 1 m³ de boue ou de solution aqueuse) induisent des opérations de manipulation lourdes et nécessitent des stockages volumineux. Une difficulté supplémentaire de cette méthode est de devoir maintenir, tout au long du processus de dégradation, une

humidité suffisante du compost pour assurer la décomposition des composés pyrotechniques.

[0009] Une autre méthode repose sur la dégradation par voie thermique du(des) composé(s) pyrotechnique(s) contenu(s) dans une boue ou solution aqueuse. Typiquement, les composés pyrotechniques courants (RDX, HMX, nitrocellulose...) commencent à se décomposer thermiquement entre 180°C et 350°C. En présence d'eau, lesdits composés sont inertés. Lors du traitement thermique, ladite eau s'évapore avant que ne débute le processus de décomposition du(des) composé(s) pyrotechnique(s). Une variante de cette méthode consiste à aspirer les boues, les sécher, puis les traiter dans un four. Cette variante a bien sûr l'inconvénient de présenter un danger pyrotechnique, puisque que le matériau n'est plus inerté à l'eau dès le début du traitement. Selon une autre variante, les boues ou solutions aqueuses contenant le(s) composé(s) pyrotechnique(s) sont directement introduites dans le four. Dans ce cas aussi, le produit disposé dans le four commence d'abord par s'assécher, avant que ne débute la décomposition du composé pyrotechnique. Il présente donc un danger pyrotechnique en cours de traitement.

[0010] La demande de brevet DE 40 37 919 décrit un procédé de destruction par voie thermique (en condition aérobique) de composés pyrotechniques. On vise une combustion stable et régulière conduisant à une oxydation complète afin de limiter la production d'oxydes d'azote. Le matériau à traiter est broyé sous eau, déshydraté puis chauffé en lit fluidisé en présence de granulats non combustibles ou combustibles, par exemple de granulats de lignite ou d'urée. Il est indiqué que peuvent être brûlées dans les mêmes conditions des matières propulsives et des poudres en mélange avec un matériau inerte, tel de la terre (ladite terre renfermant de la matière minérale et de la matière organique); il n'est pas décrit un réel inertage au sens de l'invention (mis en oeuvre dans les conditions précisées ci-après, avant et pendant le traitement thermique). La réduction des dangers pyrotechniques liés à la destruction de composés pyrotechnique par voie thermique n'est par ailleurs pas abordée par ce document.

[0011] La demande de brevet DE 296 23 410 concerne un dispositif de destruction par voie thermique (destruction en condition aérobique) de composés pyrotechniques. Avant leur introduction dans un four, les composés sont inertés par enrobage avec une solution (savon, cire, huile, ...) pouvant contenir de la sciure de bois. Ils sont ainsi transportés sans danger de leur lieu de stockage jusqu'au four.

[0012] L'homme du métier est donc toujours à la recherche d'un procédé de destruction de composés pyrotechniques contenus dans des boues ou solutions aqueuses, à la fois économique, respectueux de l'environnement et sans danger pyrotechnique, ledit procédé pouvant aussi idéalement être mis oeuvre pour la destruction de composés pyrotechniques "purs".

[0013] Pour écarter tout danger pyrotechnique, il faut

que la matière entrant dans le procédé (matière à traiter) et la matière manipulée pendant le procédé (matière en cours de traitement) ne soient pas classées comme un produit pyrotechnique. Un tel classement peut être déterminé au moyen de tests de sensibilité pyrotechnique, bien connus de l'homme du métier, pouvant varier d'un pays à l'autre selon les règlements locaux. Un tel classement est en règle générale déterminé au moyen de tests répondant aux normes ONU de classement des matières au transport. Selon ces dernières normes, un matériau désigné comme inerte dans la suite du document est en dehors de la classe 1 ONU (correspondant aux produits pyrotechniques).

[0014] Le procédé de l'invention permet de détruire thermiquement au moins un composé pyrotechnique, "pur" ou contenu dans une solution aqueuse ou une boue aqueuse (pouvant contenir toutes deux des matières organiques), par élévation de température dans un four, sans générer de danger pyrotechnique. Pour cela, un matériau pulvérulent présentant une température de fusion ou de décomposition supérieure à celle du four, et donc aussi supérieure à la température de décomposition (la plus haute) du(des) composé(s) pyrotechnique(s), est additionné au(x) dit(s) composé(s) pyrotechnique(s) "pur(s)" ou contenu(s) dans une boue aqueuse ou une solution aqueuse, avant son(leur) introduction dans le four, et ce en quantité suffisante pour assurer l'inertage du(des) dit(s) composé(s) pyrotechnique(s) considéré(s) à sec.

[0015] Selon son premier objet, la présente invention concerne donc un procédé de destruction d'au moins un composé pyrotechnique comprenant le traitement thermique d'une charge consistant essentiellement en ledit au moins un composé pyrotechnique ("pur") ou en une boue aqueuse renfermant ledit au moins un composé pyrotechnique ou en une solution aqueuse renfermant ledit au moins un composé pyrotechnique, ladite boue ou solution aqueuse étant susceptible de renfermer en outre des matières organiques. De façon caractéristique, ledit procédé comprend :

- la constitution d'un mélange par ajout à ladite charge d'un matériau pulvérulent en une quantité convenant pour assurer l'inertage dudit au moins un composé pyrotechnique présent, considéré à l'état sec ; ledit matériau pulvérulent ayant une température de fusion ou de décomposition supérieure à la température maximale de mise en oeuvre dudit procédé, et
- le traitement thermique dans un four dudit mélange, à une température suffisamment élevée pour conduire à la destruction dudit au moins un composé pyrotechnique ;

(au vu des précisions données ci-dessus sur la température de fusion ou de décomposition du matériau pulvérulent (d'inertage) en cause et sur la quantité d'invention dudit matériau, ce matériau assure l'inertage du au moins un composé pyrotechnique avant et pendant

son traitement thermique de destruction. L'homme du métier a bien évidemment compris qu'il s'agit, dans la pratique, assurément, d'un matériau inerte sur le plan pyrotechnique).

[0016] Lorsque le(s) composé(s) pyrotechnique(s) (à détruire) est(sont) contenu(s) dans une boue ou une solution aqueuse, ladite boue ou solution aqueuse traitée thermiquement commence par s'assécher, avant que ne débute la décomposition dudit(desdits) composé(s) pyrotechnique(s) ; d'où le danger pyrotechnique évoqué ci-dessus. L'ajout, en quantité efficace, du matériau pulvérulent à la charge (composé(s) pyrotechnique(s) "pur(s)" ou contenu(s) dans une boue ou solution aqueuse) permet d'assurer l'inertage dudit(desdits) composé(s) pyrotechnique(s) "pur(s)" ou après assèchement (lorsqu'il(s) est(sont) initialement contenu(s) dans une boue ou solution aqueuse), tout au long du procédé, jusqu'à la destruction complète dudit(desdits) composé(s) pyrotechnique(s). Ledit inertage selon l'invention est ainsi assuré avant et pendant le traitement thermique. Le procédé ne présente donc aucun danger pyrotechnique. Le mélange - charge pyrotechnique additionnée dudit matériau pulvérulent - se comporte donc comme un produit inerte pendant toute la durée du procédé de l'invention. On comprend que le mélange en cause est un mélange suffisamment homogène, avantageusement le plus homogène possible, pour que l'inertage recherché soit assuré (dans toute sa masse).

[0017] La quantité (minimale) de matériau pulvérulent à ajouter à ladite charge à inertier (par inertage dudit au moins un composé pyrotechnique présent en son sein) dépend bien évidemment de la quantité de composé(s) pyrotechnique(s) présente au sein de ladite charge et des propriétés de sensibilité pyrotechnique du au moins un composé pyrotechnique en cause. Cette quantité (minimale) à ajouter est déterminée à l'aide d'épreuves de laboratoire, bien connues de l'homme du métier, permettant de mesurer la quantité de matière inerte à ajouter à au moins un composé pyrotechnique pour assurer son inertage. Typiquement, la quantité de matière pulvérulente ajoutée est telle que sa masse représente au moins 85% de la somme des masses dudit au moins un composé pyrotechnique sec et de ladite matière pulvérulente ajoutée. La masse de matière pulvérulente ajoutée représente généralement de 90% à 99% de ladite somme des masses. Lorsque le(s) composé(s) pyrotechnique(s) est(sont) contenu(s) dans une boue ou solution aqueuse, la masse de matière pulvérulente ajoutée, déterminée à partir de la teneur en composé(s) pyrotechnique(s) dans la boue ou la solution aqueuse, représente classiquement entre 50% et 95% de la masse totale introduite dans le four.

[0018] Ainsi, généralement, le procédé de l'invention comprend (en sus des deux étapes successives de mélange et de traitement thermique énoncées ci-dessus), préalablement à l'ajout du matériau pulvérulent (préalablement à ladite première étape de mélange) :

- la mesure du taux massique du au moins un composé pyrotechnique au sein de la charge, mesure avantageusement effectuée par thermogravimétrie.

[0019] Notons qu'une telle mesure a pu être effectuée bien en amont dudit procédé ou qu'elle peut être non obligatoire dans certains contextes, notamment si l'on sait que le taux de composé(s) pyrotechnique(s) à détruire est très faible et/ou que l'on assure à tout coup la sécurité en utilisant une grande quantité, assurément en (large) excès, de matériau pulvérulent. On conçoit toutefois qu'en vue d'optimiser la mise en oeuvre du procédé, notamment en vue de minimiser le volume de mélange à traiter thermiquement, on a intérêt à connaître la quantité efficace minimale de matériau pulvérulent à ajouter (quitte, pour des raisons de sécurité, à en ajouter en un raisonnable excès).

[0020] De la même façon, le procédé de l'invention comprend généralement (en sus des deux étapes successives de mélange et de traitement thermique énoncées ci-dessus), en référence au traitement thermique ultérieur, une étape préalable de mesure de la température de décomposition dudit au moins un composé pyrotechnique à détruire présent dans la charge. Cette mesure est avantageusement, elle aussi, effectuée par thermogravimétrie. Elle n'est pas non plus obligatoire, dans certains contextes, par exemple lorsque le composé ou mélange de composés à détruire est parfaitement identifié (i.e. lorsque sa température de décomposition est d'ores et déjà connue).

[0021] Selon une variante avantageuse, par thermogravimétrie, on détermine à la fois le taux massique du au moins un composé pyrotechnique à détruire au sein de la charge et la température de décomposition dudit au moins un composé.

[0022] Dans le cadre de variantes de la mise en oeuvre du procédé de l'invention, à l'issue du traitement thermique (en sortie du four), on prévoit :

- la mesure, avantageusement par thermogravimétrie, du taux massique (résiduel) dudit au moins composé pyrotechnique, et/ou, avantageusement et,
- la récupération des produits (de la charge traitée), pour recyclage dans le procédé ou mise en décharge.

[0023] Notons que, dans l'hypothèse où ledit taux résiduel est (quasi) nul, sa "mesure" peut consister en un simple contrôle, et que, dans l'hypothèse où ledit taux résiduel est assurément nul, sa mesure est superflue.

[0024] Dans l'hypothèse où la charge à traiter renferme plusieurs composés pyrotechniques, la température du four est évidemment adéquate pour la destruction du composé présentant la plus haute température de décomposition.

[0025] Le matériau pulvérulent utilisé présente évidemment une granulométrie suffisamment faible pour pouvoir assurer un mélange intime avec ledit au moins

un composé pyrotechnique "pur" ou contenu dans une boue ou une solution aqueuse. Le diamètre médian (la granulométrie) dudit matériau pulvérulent est généralement compris(e) entre 0,01 et 5 mm, avantageusement compris(e) entre 0,06 et 2 mm.

[0026] Ledit matériau pulvérulent est choisi parmi les matières minérales, organiques ou leurs mélanges. Les matières minérales sont particulièrement préférées. Il s'agit avantageusement de sable (classiquement composé essentiellement de quartz, de granit et de sels minéraux). La matière organique préférée est la sciure de bois. Ledit matériau pulvérulent est donc avantageusement du sable ou de la sciure de bois. Il consiste très avantageusement en du sable. Toute autre matière organique ou minérale peut être utilisée, à condition, bien évidemment, que sa température de fusion ou de décomposition soit supérieure à la température maximale de mise en oeuvre du procédé (à la température maximale de fonctionnement du four au cours dudit procédé), et donc aussi supérieure à la température de décomposition dudit au moins un composé pyrotechnique (à détruire).

[0027] Le procédé de l'invention est tout particulièrement adapté à la destruction de la nitrocellulose (Tdécomposition = 180°C) et des poudres militaires pour armes à tube de petit calibre. Il convient toutefois pour la destruction d'autres composés pyrotechniques, tels que notamment le RDX, le HMX, le CL20, la nitroglycérine et les fragments de propergols solides. Plus généralement, il convient pour la destruction de tout composé pyrotechnique et mélange de composés pyrotechniques, dans la mesure où un matériau pulvérulent, apte à assurer l'inertage et présentant une température de fusion ou décomposition adéquate, existe.

[0028] Le procédé de l'invention peut être mis en oeuvre de façon continue ou séquentielle.

[0029] Selon une première variante, plus particulièrement adaptée lorsque le(s)dit(s) composé(s) pyrotechnique(s) est(sont) contenu(s) dans une boue ou une solution aqueuse renfermant des matières organiques, le traitement thermique du procédé de l'invention est mis en oeuvre en condition aérobie. Cette première variante peut aussi convenir pour les composés pyrotechniques "purs", mais dans ce cas, on préfère la seconde variante décrite ci-dessous. Dans le cadre de cette première variante (décrite ci-après dans un contexte de traitement de boues ou solutions avec matières organiques), le four est porté à une température suffisante pour assurer la destruction par combustion dudit au moins un composé pyrotechnique et de ladite matière organique (incluse dans la boue aqueuse ou dans la solution aqueuse) contenue dans le mélange introduit dans le four. On règle le chauffage du four de façon à ce que la température des produits en sortie du four soit comprise entre 250 et 450°C. Ceci impose une température dans le four assurément suffisamment élevée (jusqu'à 1000°C localement) pour conduire à la destruction dudit au moins composé pyrotechnique et de ladite matière organique.

Compte tenu de cette température élevée dans le four (température très supérieure (supérieure d'au moins 100°C, généralement d'au moins 200°C) à la température de décomposition du(des) composé(s) pyrotechnique(s) présent(s)), le matériau pulvérulent convenant pour la mise en oeuvre du procédé selon cette variante est une matière minérale, avantageusement du sable. La destruction par combustion dudit au moins un composé pyrotechnique et de ladite matière organique, à cette température élevée, produit des gaz et des particules. Le matériau pulvérulent peut en effet se briser par effet mécanique dans le four. De fines poussières dudit matériau pulvérulent peuvent donc être aussi produites. Ces émissions obligent à associer au four une ventilation reliée à une bouche d'évacuation prolongée par une cheminée (cheminée souvent incompatible avec un environnement urbanisé) équipée de filtres à particules et d'un dispositif de traitement par postcombustion de gaz. En fin de procédé, on récupère le matériau pulvérulent souillé par des résidus, produits de combustion carbonisés, non évacués, provenant de la matière organique et par des éléments minéraux provenant de la boue ou de la solution aqueuse. Ledit matériau pulvérulent souillé peut être recyclé dans le procédé ou rebuté suivant son état.

[0030] Selon une seconde variante, avantageuse, le traitement thermique du procédé de l'invention est mis en oeuvre en condition anaérobie ou quasi anaérobie (i.e. en large déficit en oxygène par rapport à un équilibre stoechiométrique de combustion) à plus basse température. Le four est porté à la température de décomposition du au moins un composé pyrotechnique à détruire, typiquement entre 180°C et 350°C pour les composés pyrotechniques courants, ou à une température voisine, légèrement supérieure jusqu'à + 50°C maximum) à ladite température de décomposition. Compte tenu de la plus faible température du four par rapport à la variante précédente, le matériau pulvérulent peut être choisi non seulement parmi les matières minérales mais aussi parmi les mélanges de matières organiques et minérales et parmi les matières organiques. Dans ces conditions, seul ledit au moins un composé pyrotechnique est détruit par décomposition et on récupère, en fin de procédé, un produit de traitement comprenant le matériau pulvérulent, la matière organique sèche non décomposée, si ladite matière était présente dans la boue ou solution aqueuse de départ et les produits de décomposition solides dudit au moins un composé pyrotechnique. Selon une première voie plus particulièrement choisie lorsque le matériau pulvérulent est minéral, ledit matériau pulvérulent peut être séparé du produit de traitement et recyclé ou rebuté selon son état et ladite matière organique et les produits de décomposition solides dudit au moins un composé pyrotechnique secs ou réhydratés peuvent être mis en bio-décharge ou redéposés au lieu de prélèvement. Selon une seconde voie plus particulièrement choisie lorsque matériau pulvérulent contient de la matière organique, ledit produit de traitement peut être disposé intégra-

lement en bio-décharge ou redéposé sur le lieu de prélèvement à l'état sec ou réhydraté. Quelle que soit la voie en cause, le produit de traitement (récupéré en fin procédé) est ainsi, avantageusement, soit partiellement soit en totalité, valorisé en compostage en brio-décharge ou remis (récyclé) sur le lieu de prélèvement dudit au moins un composé pyrotechnique. L'avantage de cette variante est de ne pas générer d'émissions de gaz et de particules en quantité importante, et donc de ne pas nécessiter de dispositif de traitement des émissions associé au four. Une ventilation reliée à une bouche d'évacuation seulement munie de filtres à charbon actif et de filtres à particules est nécessaire pour piéger les produits (par exemple, les composés organiques volatils et/ou les poussières) susceptibles d'être émis à la température de fonctionnement "basse" du four (inférieure à 500°C, généralement inférieure à 400°C).

[0031] Selon son deuxième objet, l'invention concerne un dispositif convenant à la mise en oeuvre du procédé de l'invention, tel que décrit ci-dessus. Ce dispositif comprend un mélangeur, par exemple du type bétonnière, permettant de mélanger (efficacement) la charge à traiter avec ledit matériau pulvérulent et un four. Afin d'éviter que le produit introduit dans le four ne se tasse par gravité et/ou d'éviter la formation d'une coque de boue séchée faisant une barrière thermique limitant la dégradation de la matière pyrotechnique, il est recommandé d'utiliser un four rotatif ou à circulation de matière. Une ventilation permet d'aspirer et d'évacuer, par l'intermédiaire d'une bouche d'évacuation du four, les gaz et particules émis par le traitement thermique.

[0032] Le dispositif de l'invention est avantageusement équipé d'un moyen de mesure originale : une macro thermobalance, notamment du type de celle décrite dans la référence "Thermal analysis of energy crops, Part I. The applicability of a macro-thermobalance for biomass studies", Khalil R. A. & al., Journal of analytical and applied pyrolysis, 2008, vol. 81, no 1, pp. 52-59, utilisant la méthode de détermination par thermogravimétrie connue de l'homme du métier et permettant notamment de mesurer rapidement (en 15 à 30 s), sur des masses d'échantillon représentatives (500 g par analyse), le taux de composé(s) pyrotechnique(s) contenu(s) dans une boue ou solution aqueuse et donc de déterminer ainsi la quantité de matériau pulvérulent à additionner. Cet instrument de mesure est adapté à la séquence temporelle du procédé, contrairement aux méthodes usuelles de laboratoire (par exemple la chromatographie) demandant plusieurs heures d'analyse. Le principe consiste à échauffer l'échantillon disposé en fines couches sur plusieurs plateaux de façon à déterminer par pesée, à 100°C, la quantité d'eau évaporée, puis à plus haute température, à la température de décomposition du au moins un composé pyrotechnique, la quantité dudit au moins un composé pyrotechnique décomposé. Cette analyse est avantageusement aussi effectuée en sortie du four de façon à s'assurer que le composé pyrotechnique a bien été détruit. En sortie de four, on peut aussi s'assurer

de l'absence de composé pyrotechnique en pratiquant un simple test de colorimétrie au moyen d'indicateurs colorés, réagissant à la présence de liaisons chimiques caractéristiques du(des) composé(s) pyrotechnique(s) recherché(s). La mesure du taux de composé(s) pyrotechnique(s), à l'entrée et à la sortie du four, est généralement essentielle pour maîtriser, sur le plan pyrotechnique, la sécurité du procédé.

[0033] Selon la variante de mise en oeuvre du procédé (voir ci-dessus), la bouche d'évacuation du four peut être munie simplement de filtres à charbon actif et à particules (variante de mise en oeuvre à basse température) ou prolongée par une cheminée équipée de filtres à particules et d'un moyen de postcombustion des gaz (variante de mise en oeuvre à température élevée).

[0034] De manière avantageuse, le procédé de l'invention est mis en oeuvre dans un dispositif tel que décrit ci-dessus.

[0035] On se propose maintenant d'illustrer la présente invention par un exemple.

[0036] Ledit exemple est relatif à la mise en oeuvre du procédé de l'invention selon sa première variante (en condition aérobie, "à haute température"), pour la destruction de nitrocellulose (composé pyrotechnique de classe 1) contenue dans un bassin d'un site industriel pyrotechnique exploité depuis plus d'une centaine d'années. La masse de nitrocellulose renfermée dans ledit bassin est d'environ 8000 t.

[0037] Les produits récupérés dans ledit bassin sont constitués de boues (à base de sable, de cailloux) aqueuses ou de solutions aqueuses pouvant éventuellement contenir de la matière organique, principalement d'origine végétale. La concentration en nitrocellulose dans lesdits produits récupérés et séchés va de 100 % (le produit récupéré est alors composé de fibres de nitrocellulose imbibées d'eau) à 0 % selon l'endroit du prélèvement. Il peut en effet arriver que les produits récupérés ne contiennent pas, localement, de nitrocellulose.

[0038] La boue est puisée dans le bassin par une pelle mécanique puis dégriffée (on en retire les grosses pierres, les branches...) et déposée sur une plaque de béton. Après essorage naturel, le taux d'eau résiduel est au moins de 70 %.

[0039] Un échantillon représentatif (boue), d'une masse de 500 g, est analysé au moyen d'une macro thermobalance afin de déterminer le taux de nitrocellulose contenu dans son volume. Il est à traiter selon l'invention. La quantité de matériau pulvérulent à additionner audit échantillon, de façon à assurer l'inertage de la charge dans le four, peut alors être déterminée.

[0040] Le matériau pulvérulent ajouté est du sable fin, lavé. Le diamètre médian des particules dudit sable de 1 mm environ.

[0041] La quantité (masse) de sable ajoutée représente 90 % de la somme des masses de nitrocellulose sèche et de sable ajouté (l'inertage visé est ainsi assuré), d'où l'importance d'une mesure rapide et fiable du taux de nitrocellulose.

[0042] Le procédé de mélange entre la boue contenant la nitrocellulose et le sable est discontinu : il se fait dans un malaxeur à béton (600 Kg par lot (batch)), comme on en utilise dans les centrales où l'on prépare du ciment.

[0043] Le four utilisé est un four tournant. La quantité de matière introduite par heure dans le four est de 3 à 3,5 tonnes.

[0044] Le temps de séjour dans le four est de 20 min environ.

[0045] Le four est nettoyé périodiquement. Les intervalles de temps entre chaque nettoyage du four sont variables (de l'ordre du mois généralement, mais cela est plus fréquent quand la boue traitée contient de l'argile (l'argile en séchant constitue une croûte sur les parois du four)).

[0046] Le four est alimenté thermiquement par un brûleur à gaz et on module sa puissance pour qu'à la sortie dudit four, la température du sable et des résidus de matière organique carbonisés soit de 250°C à 450°C, ce qui garantit la destruction de la nitrocellulose. La température dans le four peut alors monter localement jusqu'à 1000°C.

[0047] Un ventilateur à fort débit (5000 m³/h) assure, via une bouche d'évacuation, l'extraction dans une cheminée des produits de combustion gazeux et particulaires produits par la combustion de la matière organique (de la boue) et du composé pyrotechnique. L'effet mécanique provoqué par la rotation du four peut conduire aussi à briser de particules de sable. Ces brisures de fine granulométrie peuvent aussi être emportées par le moyen d'extraction. Des filtres à particules et un moyen de postcombustion des gaz, aménagés en sortie du dispositif d'extraction, limitent les rejets dans l'atmosphère.

[0048] Les produits, après un tel (premier) traitement, sont constitués, à la sortie du four, de sable contenant de 3 à 5 % de matière organique carbonisée. Le sable a pris une couleur noire (il présentait une couleur blanc sale à l'origine). Il ne contient pas de polluant.

[0049] Une mesure du taux (résiduel) de composé pyrotechnique (nitrocellulose) est réalisée (au moyen de la macro thermobalance) sur les produits après traitement, afin de s'assurer du bon déroulement du procédé et de son efficacité.

[0050] Les produits après traitement peuvent être réutilisés dans le procédé. Le sable est remplacé périodiquement (typiquement après quelques jours de mise en oeuvre du procédé), lorsqu'il contient trop de poussières de matières organiques carbonisées ou que sa granulométrie a trop diminué par effet mécanique dans le four. Le sable non recyclé dans le procédé est entreposé sur le site puis déchargé dans le bassin contenant les boues renfermant la nitrocellulose.

55 Revendications

1. Procédé de destruction d'au moins un composé pyrotechnique, comprenant le traitement thermique

d'une charge consistant essentiellement en ledit au moins un composé pyrotechnique ou en une boue aqueuse renfermant ledit au moins un composé pyrotechnique ou en une solution aqueuse renfermant ledit au moins un composé pyrotechnique, ladite boue ou solution aqueuse étant susceptible de renfermer en outre des matières organiques, **caractérisé en ce qu'il comprend** :

- la constitution d'un mélange par ajout à ladite charge d'un matériau pulvérulent en une quantité convenant pour assurer l'inertage dudit au moins un composé pyrotechnique présent, considéré à l'état sec ; ledit matériau pulvérulent ayant une température de fusion ou de décomposition supérieure à la température maximale de mise en oeuvre dudit procédé, et
- le traitement thermique dans un four dudit mélange, à une température suffisamment élevée pour conduire à la destruction dudit au moins un composé pyrotechnique.

2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'il comprend**, en outre, préalablement à l'ajout dudit matériau pulvérulent :

- la mesure du taux massique dudit au moins un composé pyrotechnique au sein de ladite charge et/ou, avantageusement et, celle de la température de décomposition dudit au moins un composé pyrotechnique ; la(les)dite(s) mesure(s) étant avantageusement réalisée(s) par thermogravimétrie.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce qu'il comprend**, en outre, à l'issue dudit traitement thermique :

- la mesure, avantageusement par thermogravimétrie, du taux massique dudit au moins composé pyrotechnique au sein de la charge traitée ; et/ou, avantageusement et,
- la récupération de ladite charge traitée, pour recyclage dans le procédé ou mise en décharge.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** la quantité dudit matériau pulvérulent ajoutée est telle que sa masse représente au moins 85% de la somme des masses dudit au moins un composé pyrotechnique sec et dudit matériau pulvérulent ajouté.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** ledit matériau pulvérulent présente une granulométrie de 0,01 mm à 5 mm, avantageusement comprise entre 0,06 et 2 mm.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications

1 à 5, **caractérisé en ce que** ledit matériau pulvérulent est choisi parmi les matières organiques, minérales et leurs mélanges, avantageusement parmi les matières minérales.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** ledit matériau pulvérulent est du sable ou de la sciure de bois.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce que** ledit au moins un composé pyrotechnique est de la nitrocellulose, une poudre militaire pour armes à tube de petit calibre, du RDX, du HMX, du CL20, de la nitroglycérine, du propergol solide fragmenté.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce qu'il est mis en oeuvre de façon continue ou séquentielle**.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, **caractérisé en ce que** ledit traitement thermique est mis en oeuvre en condition aérobie à une température très supérieure à la température de décomposition dudit au moins un composé pyrotechnique et **en ce que** ledit matériau pulvérulent est une matière minérale.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, **caractérisé en ce que** ledit traitement thermique est mis en oeuvre, en condition anaérobie ou quasi anaérobie, à une température égale ou légèrement supérieure à la température de décomposition dudit au moins un composé pyrotechnique et **en ce que** ledit matériau pulvérulent est une matière minérale et/ou organique.

12. Procédé selon la revendication 11 **caractérisé en ce qu'en fin de procédé**, le produit de traitement récupéré est, au moins en partie, déposé pour compostage en bio-décharge ou remis sur le lieu de prélèvement dudit au moins un composé pyrotechnique.

13. Dispositif convenant à la mise en oeuvre du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, **caractérisé en ce qu'il comprend** un mélangeur, avantageusement de type bétonnière, un four, avantageusement tournant ou à circulation de matière, et une ventilation d'aspiration des gaz et particules volatiles produites dans le four associée à une bouche d'évacuation dudit four ; ainsi qu'avantageusement un moyen d'analyse par thermogravimétrie consistant en une macro thermobalance.

14. Dispositif selon la revendication 13, **caractérisé en ce que** ladite bouche d'évacuation est prolongée par une cheminée munie de filtres à particules et d'un

moyen de postcombustion de gaz.

15. Dispositif selon la revendication 13, **caractérisé en ce que** ladite bouche d'évacuation est munie de filtres à charbon actif et à particules. Procédé et dispositif de destruction de composés pyrotechniques

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 11 16 5514

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (IPC)
X	DE 40 37 919 A1 (K B A KRAFTWERKS UND ANLAGENBA [DE]) 27 mai 1992 (1992-05-27)	1-6,8-13	INV.
Y	* colonne 1, ligne 55 - colonne 2, ligne 60; revendications 1,2,4 *	7,14,15	F42B33/06
	-----		C06B21/00
Y	DE 296 23 410 U1 (RUDAT GMBH [DE]) 27 août 1998 (1998-08-27)	7	A62D3/38
A	* page 3, ligne 28 *	1,3,6,8,	A62D3/40
	* page 2, alinéa 2 *	9,11,13	

Y	US 2009/044692 A1 (IVANY DERICK [CA] ET AL) 19 février 2009 (2009-02-19)	14	
A	* alinéa [0030] *	1,13	

Y	EP 1 870 692 A1 (KOBE STEEL LTD [JP]) 26 décembre 2007 (2007-12-26)	15	
A	* alinéa [0033] *	1,13	

A	US 4 137 849 A (HONTGAS CHRISTOPHER P ET AL) 6 février 1979 (1979-02-06)	1,13	
	* colonne 7, ligne 52 *		

Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC)
			F42B
			F42D
			C06B
			A62D
1	Lieu de la recherche	Date d'achèvement de la recherche	Examineur
	La Haye	8 août 2011	Beaufumé, Cédric
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie		E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date	
A : arrière-plan technologique		D : cité dans la demande	
O : divulgation non-écrite		L : cité pour d'autres raisons	
P : document intercalaire		& : membre de la même famille, document correspondant	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C02)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 11 16 5514

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

08-08-2011

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
DE 4037919	A1	27-05-1992	AUCUN	
DE 29623410	U1	27-08-1998	AUCUN	
US 2009044692	A1	19-02-2009	CA 2639091 A1	15-02-2009
EP 1870692	A1	26-12-2007	CA 2600513 A1	26-10-2006
			CN 101120239 A	06-02-2008
			JP 3938584 B2	27-06-2007
			JP 2006292514 A	26-10-2006
			WO 2006112152 A1	26-10-2006
			RU 2369829 C2	10-10-2009
			US 2009013762 A1	15-01-2009
US 4137849	A	06-02-1979	AUCUN	

EPO FORM P0460

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

Cette liste de références citées par le demandeur vise uniquement à aider le lecteur et ne fait pas partie du document de brevet européen. Même si le plus grand soin a été accordé à sa conception, des erreurs ou des omissions ne peuvent être exclues et l'OEB décline toute responsabilité à cet égard.

Documents brevets cités dans la description

- DE 4037919 [0010]
- DE 29623410 [0011]

Littérature non-brevet citée dans la description

- **KHALIL R. A.** Thermal analysis of energy crops, Part I. The applicability of a macro-thermobalance for biomass studies. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 2008, vol. 81 (1), 52-59 [0032]