

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 02.06.23.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 06.12.24 Bulletin 24/49.

56 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

60 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

71 Demandeur(s) : ARIANEGROUP SAS Société par
actions simplifiée — FR.

72 Inventeur(s) : DERODE Thibault.

73 Titulaire(s) : ARIANEGROUP SAS Société par actions
simplifiée.

74 Mandataire(s) : CABINET BEAU DE LOMENIE.

54 Procédé d'extraction d'un matériau énergétique solide d'un sol contaminé.

57 Procédé d'extraction d'un matériau énergétique solide
d'un sol contaminé

La présente invention concerne un procédé d'extraction
d'un matériau énergétique solide d'un sol contaminé com-
prenant un mélange du matériau énergétique avec des
substances végétales, des granulats minéraux et des
pièces métalliques, le procédé comprenant :

- un tamisage et un lavage du sol contaminé pour récu-
pérer ledit mélange et éliminer la terre et le sable éventuel-
lement présent,

- une première séparation densimétrique entre une frac-
tion légère comprenant les substances végétales, et une
fraction lourde comprenant le matériau énergétique, les gra-
nulats minéraux et les pièces métalliques, par immersion du
mélange ainsi récupéré dans un bain d'eau,

- une extraction de la fraction lourde obtenue lors de la
première séparation densimétrique,

- un séchage ou un égouttage de la fraction lourde ainsi
extraite,

- une deuxième séparation densimétrique entre le maté-
riau énergétique d'une part, et les granulats minéraux et les
pièces métalliques d'autre part, par immersion de la fraction
lourde ainsi séchée ou égouttée dans un bain de saumure
d'un formiate de métal alcalin, ladite saumure ayant une

densité supérieure à celle du matériau énergétique et infé-
rieure à chacune des densités des pièces métalliques et des
granulats minéraux, et

- une extraction du matériau énergétique obtenu suite à
la deuxième séparation densimétrique.

Pas de figure pour l'abrégé.



Description

Titre de l'invention : Procédé d'extraction d'un matériau énergétique solide d'un sol contaminé

Domaine technique

[0001] Le présent exposé concerne un procédé d'extraction d'un matériau énergétique solide pour la dépollution d'un sol contaminé.

Technique antérieure

[0002] Le sol d'anciens lieux de production ou de stockage peut être contaminé par des matériaux énergétiques solides à caractère explosif. Une technique de criblage densimétrique peut être envisagée pour extraire le matériau énergétique et procéder à une dépollution du sol. Cette technique est toutefois sensible à la forme géométrique des matériaux, or le matériau énergétique peut se trouver sous un mélange d'éléments de forme variée allant de grains millimétriques à des plaquettes de plusieurs dizaines centimètres de long dans le cas de la poudre B par exemple. Par ailleurs, le sol contaminé comprendra très fréquemment des granulats minéraux d'échelle centimétrique et potentiellement des pièces métalliques (comme des petites pièces de quincaillerie), qui ne seront pas séparées du matériau énergétique lors du criblage. La présence de ces pièces peut poser un problème de sécurité pyrotechnique lors de l'étape de préparation à la destruction du matériau énergétique qui met classiquement en œuvre un broyage préalable.

[0003] Il est donc souhaitable de disposer d'un procédé de traitement d'un sol contaminé par un matériau énergétique ayant une efficacité améliorée et qui donne toutes les garanties de sécurité pyrotechnique pour les étapes de traitement ultérieures.

Exposé de l'invention

[0004] Le présent exposé concerne un procédé d'extraction d'un matériau énergétique solide d'un sol contaminé comprenant un mélange du matériau énergétique avec des substances végétales, des granulats minéraux et des pièces métalliques, le procédé comprenant :

- un tamisage et un lavage du sol contaminé pour récupérer ledit mélange et éliminer la terre et le sable éventuellement présent,
- une première séparation densimétrique, entre une fraction légère comprenant les substances végétales et une fraction lourde comprenant le matériau énergétique, les granulats minéraux et les pièces métalliques, par immersion du mélange ainsi récupéré dans un bain d'eau,
- une extraction de la fraction lourde obtenue lors de la première séparation densimétrique,

- un séchage ou un égouttage de la fraction lourde ainsi extraite,
- une deuxième séparation densimétrique, entre le matériau énergétique d'une part, et les pièces métalliques et granulats minéraux d'autre part, par immersion de la fraction lourde ainsi séchée ou égouttée dans un bain de saumure d'un formiate de métal alcalin, ladite saumure ayant une densité supérieure à celle du matériau énergétique et inférieure à chacune des densités des pièces métalliques et des granulats minéraux, et
- une extraction du matériau énergétique obtenu suite à la deuxième séparation densimétrique.

- [0005] L'invention est remarquable en ce qu'elle repose sur le principe de séparation densimétrique, ou séparation par flottaison, pour séparer le matériau énergétique des pièces métalliques et des granulats minéraux.
- [0006] Lors de cette étape, les granulats minéraux et les pièces métalliques coulent au fond du bain de saumure, alors que le matériau énergétique flotte en surface et peut ainsi être aisément extrait. La saumure permet d'extraire le matériau énergétique quelle que soit sa forme avec une efficacité élevée, ne pose pas de risque pyrotechnique et permet une séparation simple. Elle présente également un très faible impact environnemental et une viscosité modérée, même à une forte concentration du formiate. En outre, on procède à un séchage ou un égouttage de la fraction lourde avant la deuxième séparation densimétrique afin de limiter l'emport d'eau qui aurait pour conséquence de dénaturer le bain de saumure.
- [0007] Dans un exemple de réalisation, le formiate de métal alcalin est le formiate de potassium.
- [0008] Un tel sel de formiate présente avantageusement un coût moindre par rapport au formiate de césium.
- [0009] Dans un exemple de réalisation, un écart entre la densité de la saumure et la densité du matériau énergétique n'excède pas 0,05.
- [0010] Une telle caractéristique permet d'améliorer davantage encore l'efficacité de l'extraction du matériau énergétique.
- [0011] Dans un exemple de réalisation, le procédé comprend en outre :
- [0012] - une extraction des pièces métalliques et des granulats minéraux suite à la deuxième séparation densimétrique,
- [0013] - une extraction du formiate de métal alcalin résiduel, présent sur le matériau énergétique, sur les pièces métalliques et sur les granulats minéraux ainsi extraits suite à la deuxième séparation densimétrique, par rinçage à l'eau,
- [0014] - une récupération de l'eau de rinçage comprenant le formiate de métal alcalin résiduel ainsi extrait, et
- [0015] - une concentration du formiate de métal alcalin résiduel par évaporation sous vide de l'eau de rinçage.

- [0016] Ce mode de réalisation vise à récupérer le formiate de métal alcalin résiduel présent sur les pièces métalliques, granulats minéraux et sur le matériau énergétique suite à la deuxième séparation densimétrique, pour le rendre disponible pour une réutilisation ultérieure. Cela permet avantageusement de limiter la consommation de matière et donc le coût de mise en œuvre.
- [0017] Dans un exemple de réalisation, le matériau énergétique est à base de nitrocellulose.
- [0018] Le présent exposé concerne également un procédé de destruction d'un matériau énergétique solide extrait d'un sol contaminé, comprenant :
- [0019] - une extraction du matériau énergétique solide du sol contaminé par mise en œuvre d'un procédé tel que décrit plus haut,
- un broyage du matériau énergétique ainsi extrait, et
- une destruction du matériau énergétique ainsi broyé.
- [0020] L'invention trouve un intérêt particulier dans ce cadre dans la mesure où l'étape de broyage ne présente plus de risque pyrotechnique du fait de la séparation du matériau énergétique des pièces métalliques et granulats minéraux.

Brève description des dessins

- [0021] [Fig.1] La [Fig.1] représente une succession d'étapes d'un exemple de procédé selon l'invention.

Description des modes de réalisation

- [0022] L'invention est à présent décrite au moyen de la [Fig.1], présente à but descriptif pour illustrer un mode de réalisation de l'invention et qui ne doit pas être interprétée comme limitant cette dernière.
- [0023] Le procédé décrit concerne le traitement d'un volume de sol 10 contaminé par un matériau énergétique. Le sol 10 comprend de la terre, éventuellement du sable, des granulats minéraux tels que des pierres, des substances végétales (feuilles, branches etc.) et des pièces métalliques (vis, écrous, déchets métalliques ou autres), ainsi que le matériau énergétique.
- [0024] L'échantillon de sol 10 à traiter est tout d'abord tamisé et lavé (étape S1) de sorte à récupérer un mélange 14 comprenant, dans l'exemple illustré, le matériau énergétique, les substances végétales, les granulats minéraux et les pièces métalliques, et le séparer des autres constituants du sol tels que la terre et le sable. L'étape S1 permet d'éliminer des particules 12 de terre et de sable ayant une dimension inférieure à une dimension prédéfinie, par exemple inférieure ou égale à 2 mm. L'étape S1 peut être réalisée à l'aide d'un trommel, éventuellement sous écoulement d'eau pour faciliter l'élimination des particules 12.
- [0025] Le mélange 14 ainsi récupéré est immergé dans un bain BE d'eau de sorte à réaliser une première séparation densimétrique entre les éléments présents (étape S2). Lors de

l'étape S2, les substances végétales 15 flottent à la surface du bain BE car elles ont une densité inférieure à celle de l'eau. Le reste du mélange 14 comprenant le matériau énergétique 171, les pièces 173 métalliques et les granulats minéraux 175 coule au fond du bain BE, car ses constituants ont chacun une densité supérieure à celle de l'eau.

- [0026] On notera que le matériau 171 énergétique ne présente pas une granulométrie homogène, et peut comme illustré être sous la forme d'un mélange de grains, ayant une forme sensiblement sphérique, et de plaquettes, distinctes des grains, ayant une forme élancée. La personne du métier reconnaîtra que l'invention peut s'appliquer à de nombreux types de matériaux énergétiques. A titre d'exemple, le matériau énergétique peut être un matériau explosif. Le matériau énergétique peut être à base de nitro-cellulose, avec éventuellement un plastifiant comme la nitroglycérine et/ou une charge énergétique, comme la nitroguanidine. Le matériau énergétique peut être de la poudre B. Toujours à titre d'exemple, le matériau énergétique peut présenter une teneur massique en nitrocellulose supérieure ou égale à 95 %, par exemple supérieure ou égale à 98%.
- [0027] La première séparation densimétrique permet de séparer la fraction légère, formée par les substances végétales 15, qui flotte en surface du bain BE d'eau, de la fraction lourde 17, comprenant le matériau énergétique 171, les pièces 173 métalliques et les granulats minéraux 175, qui est au fond du bain BE. Les substances végétales 15 flottantes sont retirées du bain BE à l'aide de techniques connues en soi, par exemple manuellement avec une épuisette ou automatiquement à l'aide de technologies de récupération des flottants utilisées dans le domaine du traitement des eaux. La fraction légère a une densité inférieure à celle de l'eau et inférieure à celle de la fraction lourde 17. La fraction lourde 17 a une densité supérieure à celle de l'eau. Le bain BE est ensuite évacué pour extraire la fraction lourde 17, ou la fraction lourde tombe dans un contenant, par exemple sous la forme d'un panier, qui est retiré sans vidanger le bain.
- [0028] La fraction lourde 17 ainsi extraite est ensuite séchée ou égouttée pour éliminer l'eau résiduelle présente. On peut par exemple mettre en œuvre un soufflage d'air à vitesse élevée qui constitue une technique adaptée à l'automatisation, par exemple de part et d'autre d'un tapis convoyeur perforé.
- [0029] La fraction lourde 17 extraite, et séchée ou égouttée, est ensuite immergée dans un bain BS d'une saumure, c'est-à-dire une solution aqueuse, d'un sel de formiate de métal alcalin, de sorte à réaliser une deuxième séparation densimétrique (étape S3). Le sel de formiate peut être le formiate de potassium ou le formiate de césium. Comme indiqué plus haut, le formiate de potassium présente un coût inférieur au formiate de césium et une densité suffisante pour le cas d'application. Le formiate de césium est significativement plus coûteux mais permet d'accéder à des densités supérieures, ce qui

est utile pour l'extraction de matériaux énergétiques de densité supérieure à 1,7.

- [0030] La densité de la saumure est fonction de la concentration en formiate, une concentration plus élevée aboutit à une augmentation de la densité. La densité de la saumure est intermédiaire entre celle du matériau énergétique 171 et celle des pièces métalliques 173. La densité de la saumure est également intermédiaire entre celle du matériau énergétique 171 et celle des granulats minéraux 175. En d'autres termes, la densité de la saumure est supérieure à la densité du matériau énergétique 171 mais inférieure à celle(s) des pièces métalliques 173 (et inférieure à celle(s) des granulats minéraux 175). Ainsi lors de l'étape S3, le matériau énergétique 171 flotte à la surface du bain BS car il a une densité inférieure à celle de la saumure. Les pièces métalliques 173, et les granulats minéraux 175, coulent, en revanche, au fond du bain BS car ils ont chacun une densité supérieure à celle de la saumure, et forment un résidu lourd 19.
- [0031] Quel que soit le mode de réalisation considéré, la densité du matériau énergétique 171 peut être inférieure ou égale à 1,6. Il peut être intéressant pour améliorer encore l'efficacité de la séparation, d'ajuster la densité de la saumure à une valeur proche de la densité du matériau énergétique 171, tout en restant supérieure à celle-ci. Quel que soit le mode de réalisation considéré, l'écart entre la densité de la saumure et la densité du matériau énergétique n'excède pas 0,05, voire 0,02. A titre d'exemple, la densité du matériau énergétique 171 peut être sensiblement égale à 1,6 et la densité de la saumure peut être sensiblement égale à 1,62. Toujours à titre d'exemple lorsqu'une saumure de formiate de potassium est mise en œuvre, la concentration en formiate de potassium peut être supérieure ou égale à 80% en masse, par exemple à 81%. La saumure peut éventuellement être une solution aqueuse saturée de formiate de potassium. Sauf mention contraire, la densité et la concentration de la saumure sont prises avant immersion de la fraction lourde 17 séchée ou égouttée.
- [0032] Le matériau énergétique 171 flottant est extrait du bain BS à l'aide de techniques connues en soi, par exemple manuellement avec une épuisette ou automatiquement à l'aide de technologies de récupération des flottants utilisées dans le domaine du traitement des eaux. Le bain BS est ensuite évacué pour extraire le résidu lourd 19. En variante, le résidu lourd 19 tombe dans un contenant, par exemple sous la forme d'un panier, qui est retiré sans vidanger le bain. Le bain BS peut être stocké en vue d'une utilisation ultérieure.
- [0033] On notera que les étapes S2 et S3 présentent l'avantage de pouvoir être réalisées à une température modérée, par exemple inférieure ou égale à 30°C, par exemple comprise entre 5°C et 30°C, voire à température ambiante (20°C). Cela participe au caractère hautement sécuritaire du procédé proposé.
- [0034] L'exemple illustré à la [Fig.1] propose un recyclage du formiate ayant servi à la deuxième séparation densimétrique au travers des étapes S41, S42, S5 et S6 qui vont à

présent être décrites. On ne sort toutefois pas du cadre de l'invention si ce recyclage est omis.

- [0035] Les étapes S41 et S42 permettent d'extraire le formiate de métal alcalin résiduel présent sur le matériau énergétique 171 et sur le résidu lourd 19, après la deuxième séparation densimétrique. Cette récupération est réalisée par rinçage à l'eau. A l'issue du rinçage de l'étape S41, on obtient un matériau énergétique 171' nettoyé du formiate. Selon l'état du matériau 171', il peut être détruit, ou recyclé et réintégré dans une composition énergétique. La destruction du matériau 171' fait appel à des techniques connues en soi comme l'incinération, l'hydrolyse basique ou plus avantageusement l'oxydation hydrothermale supercritique comme par exemple décrit dans la demande WO2020188221. Elle est précédée d'un broyage du matériau 171'. On obtient également des pièces métalliques 173' et des granulats minéraux 175' nettoyés du formiate après l'étape S42.
- [0036] L'eau de rinçage 21 des étapes S41 et S42 est récupérée puis subit une évaporation sous vide pour concentrer le formiate de métal alcalin résiduel qui a été extrait (étape S5). On peut ainsi obtenir une saumure de formiate de métal alcalin résiduel 23 de densité adaptée à son réemploi direct ou du formiate de métal alcalin cristallisé qui peut ensuite être mélangé à de l'eau E, ou à une saumure, pour obtenir une saumure concentrée utilisable pour une nouvelle deuxième séparation densimétrique (étape S6).
- [0037] L'expression « comprise entre ... et ... » doit se comprendre comme incluant les bornes.

Revendications

- [Revendication 1] Procédé d'extraction d'un matériau énergétique solide d'un sol (10) contaminé comprenant un mélange (14) du matériau énergétique (171) avec des substances végétales (15), des granulats minéraux (175) et des pièces métalliques (173), le procédé comprenant :
- un tamisage et un lavage (S1) du sol contaminé pour récupérer ledit mélange et éliminer la terre et le sable éventuellement présent,
 - une première séparation (S2) densimétrique, entre une fraction légère comprenant les substances végétales et une fraction lourde comprenant le matériau énergétique, les granulats minéraux et les pièces métalliques, par immersion du mélange ainsi récupéré dans un bain (BE) d'eau,
 - une extraction de la fraction lourde obtenue lors de la première séparation densimétrique,
 - un séchage ou un égouttage de la fraction lourde ainsi extraite,
 - une deuxième séparation (S3) densimétrique, entre le matériau énergétique d'une part, et les pièces métalliques et granulats minéraux d'autre part, par immersion de la fraction lourde ainsi séchée ou égouttée dans un bain (BS) de saumure d'un formiate de métal alcalin, ladite saumure ayant une densité supérieure à celle du matériau énergétique et inférieure à chacune des densités des pièces métalliques et des granulats minéraux, et
 - une extraction du matériau énergétique obtenu suite à la deuxième séparation densimétrique.
- [Revendication 2] Procédé selon la revendication 1, dans lequel le formiate de métal alcalin est le formiate de potassium.
- [Revendication 3] Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel un écart entre la densité de la saumure et la densité du matériau énergétique (171) n'excède pas 0,05.
- [Revendication 4] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel le procédé comprend en outre :
- une extraction des pièces métalliques (173) et des granulats minéraux suite à la deuxième séparation densimétrique,
 - une extraction (S41 ; S42) du formiate de métal alcalin résiduel, présent sur le matériau énergétique (171), sur les pièces métalliques et sur les granulats minéraux ainsi extraits suite à la deuxième séparation (S3) densimétrique, par rinçage à l'eau,
 - une récupération de l'eau de rinçage (21) comprenant le formiate de

métal alcalin résiduel ainsi extrait, et

- une concentration (S5) du formiate de métal alcalin résiduel par évaporation sous vide de l'eau de rinçage.

[Revendication 5] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel le matériau énergétique (171) est à base de nitrocellulose.

[Revendication 6] Procédé de destruction d'un matériau énergétique solide extrait d'un sol (10) contaminé, comprenant :

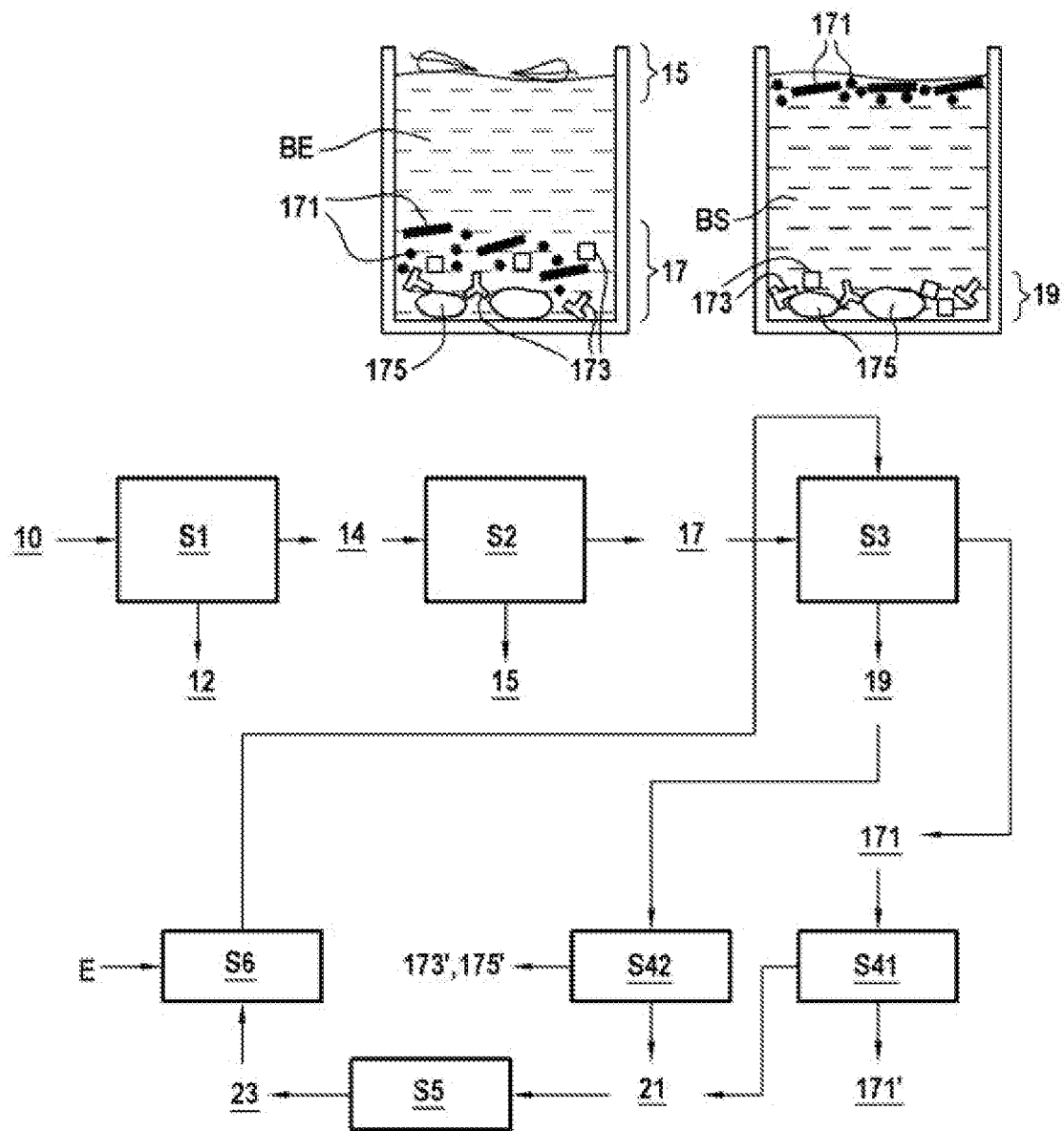
- une extraction du matériau énergétique (171) du sol contaminé par mise en œuvre d'un procédé selon l'une quelconque des revendications

1 à 5,

- un broyage du matériau énergétique ainsi extrait, et

- une destruction du matériau énergétique ainsi broyé.

[Fig. 1]



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 920119
FR 2305530

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	DE 195 26 371 A1 (WISSTRANS UMWELT GMBH [DE]) 23 janvier 1997 (1997-01-23) * revendications; figure 1 * -----	1-6	B09B 5/00
A	KR 2017 0113841 A (DAEIL E&C CO LTD [KR]) 13 octobre 2017 (2017-10-13) * revendications *	1-6	
A	US 6 121 506 A (ABEL ALBERT E [US] ET AL) 19 septembre 2000 (2000-09-19) * revendications 1,10 *	1-6	
A	US 2020/094301 A1 (MACBETH TAMZEN W [US] ET AL) 26 mars 2020 (2020-03-26) * revendication 1 *	1-6	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			B09C B03B C06F F42D C06B F42B
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
17 décembre 2023		Tassinari, Francesca	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE **RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2305530 FA 920119**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
 Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **17-12-2023**
 Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
DE 19526371 A1	23-01-1997	AUCUN	
KR 20170113841 A	13-10-2017	AUCUN	
US 6121506 A	19-09-2000	AR 010761 A1 12-07-2000 AU 6645898 A 17-07-1998 CA 2275154 A1 02-07-1998 EP 0958001 A2 24-11-1999 ID 19131 A 18-06-1998 JP 2001506161 A 15-05-2001 RU 2195987 C2 10-01-2003 US 6121506 A 19-09-2000 WO 9828045 A2 02-07-1998 ZA 9710751 B 28-05-1999	
US 2020094301 A1	26-03-2020	AUCUN	