(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) **EP 2 470 305 B1**

(12) **FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

(45) Date de publication et mention de la délivrance du brevet:
25.09.2019 Bulletin 2019/39

(21) Numéro de dépôt: **10729881.2**

(22) Date de dépôt: **07.07.2010**

(51) Int Cl.:
B02C 19/18 *(2006.01)*

(86) Numéro de dépôt international:
PCT/EP2010/059704

(87) Numéro de publication internationale:
WO 2011/023443 (03.03.2011 Gazette 2011/09)

(54) PROCÉDÉ ET SYSTÈME DE VALORISATION DE MATÉRIAUX ET / OU PRODUITS PAR PUISSANCE PULSÉE

VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUR VERWERTUNG VON MATERIALIEN UND/ODER PRODUKTEN MITTELS GEPULSTE ENERGIE

METHOD AND SYSTEM FOR REUSING MATERIALS AND/OR PRODUCTS BY PULSED POWER

(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 SE SI SK SM TR

(30) Priorité: **26.08.2009 FR 0955819**

(43) Date de publication de la demande:
04.07.2012 Bulletin 2012/27

(73) Titulaire: **XCRUSHER**
67100 Strasbourg (FR)

(72) Inventeurs:
- **BENTAJ, Abdelaziz**
  F-92390 Villeneuve La Garenne (FR)
- **OUAYAHYA, Nadir**
  F-91120 Palaiseau (FR)
- **CLEMENT, Jean-Louis**
  F-75015 Paris (FR)
- **BUREY, Marc**
  F-92700 Colombes (FR)

(74) Mandataire: **Regimbeau**
20, rue de Chazelles
75847 Paris Cedex 17 (FR)

(56) Documents cités:
WO-A-02/47803
WO-A-03/049865
DE-A1-102004 041 287
DE-A1-102005 061 822

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la publication de la mention de la délivrance du brevet européen au Bulletin européen des brevets, toute personne peut faire opposition à ce brevet auprès de l'Office européen des brevets, conformément au règlement d'exécution. L'opposition n'est réputée formée qu'après le paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

EP 2 470 305 B1

Printed by Jouve, 75001 PARIS (FR)

Description

[0001] L'invention concerne un procédé et un système de valorisation des matériaux et/ou produits par puissance pulsée.

[0002] Elle trouve application dans le domaine des nanoparticules, typiquement pour le broyage des particules de diamant.

[0003] Le broyage de matériaux joue un rôle important dans de nombreux procédés de fabrication ou de traitement de matériaux. Les procédés conventionnels présentent toutefois des inconvénients qui ont amené à développer des solutions nouvelles.

[0004] Le broyage de matériaux par décharges électriques est un procédé connu, présentant de nombreux avantages par rapport aux procédés conventionnels utilisant des broyeurs mécaniques, pour lesquels l'usure des pièces détériore le rendement du système.

[0005] Des exemples en ce sens ont notamment été décrits dans les différentes brevets ou demandes de brevet suivants : JP 10-180133 ; WO 2008/017172 ; WO 2005/032722 ; US 4 540 127; CA 2555476 ; EP 1 375-004, ou encore DE102004041287 qui présente un procédé selon le préambule de la revendication 1.

[0006] Classiquement, on applique une succession d'impulsions électriques de très haute puissance sur des produits et matériaux préalablement immergés dans un milieu ambiant liquide.

[0007] La résistivité du liquide ambiant ainsi que l'état transitoire de la matière lors des impulsions entraîne le passage de canaux d'arcs électriques chargés d'énergie à l'intérieur du matériau immergé et entre les grains du dit matériau, jusqu'à la création d'un arc électrique unique ou multiple entre les deux électrodes et passant à travers ledit matériau immergé.

[0008] Le passage de l'arc électrique à travers ledit matériau entraine la dislocation des grains au niveau des points de discontinuité (clivages, inclusions, fractures), au niveau des contacts inter granulaires, et la rupture de certaines liaisons chimiques suivie par la recombinaison chimique des éléments et molécules ainsi libérées en de nouveaux composés en équilibre de phase avec le milieu ambiant.

[0009] Cependant, les procédés conventionnels de broyage pour l'obtention de matériaux à l'échelle nanométrique ne présentent pas des résultats satisfaisants en termes de rendement.

[0010] Un procédé de valorisation et un système polyfonctionnel amélioré sont décrits dans la demande de brevet FR 09 50945, non encore publiée.

PRESENTATION GENERALE DE L'INVENTION

[0011] Un but de l'invention est de proposer un procédé de valorisation de matériaux et/ou produits par puissance pulsée encore amélioré, notamment en termes de temps de traitement et de coûts énergétiques, et permettant d'obtenir des matériaux à l'échelle nanométrique avec un rendement élevé et un coût moindre par rapport à l'état de l'art.

[0012] Un autre but encore de l'invention est de permettre une libération des éléments constitutifs des produits et/ou matériaux par fragmentation, pulvérisation, et le cas échéant séparation électrocinétique et électrochimique, voire par recombinaisons chimiques de certains de ces éléments, sans passer par des traitements pyrométallurgiques ou chimiques lourds et polluants.

[0013] Notamment, l'invention propose un procédé de valorisation de matériaux par puissance pulsée selon lequel on génère une succession de décharges électriques entre au moins deux électrodes dans un réacteur recevant un liquide ambiant ainsi que des matériaux à valoriser, caractérisé en ce que la succession desdites décharges électriques produit, du fait de l'énergie, de la fréquence des décharges électriques, ainsi que du fait de la tension entre les électrodes et le temps de commutation, une onde de choc mécanique qui se propage sur les matériaux et/ou produits à traiter dans le réacteur, et en ce que, lors de la mise en oeuvre dudit procédé, ledit liquide ambiant est refroidi par un système de refroidissement en continu ou en carrousel, ledit procédé permettant l'obtention de matériaux à l'échelle nanométrique.

[0014] En complément le cas échéant, après une première étape de fragilisation par l'onde de choc mécanique ainsi produite, on fait subir aux produits et/ou matériaux une succession de décharges électriques dont l'énergie, la tension entre les électrodes qui les génèrent, le temps de commutation et la fréquence de décharge sont choisis telles que lesdites décharges réalisent un broyage du matériau par effet direct des décharges électriques.

[0015] Le procédé peut en outre comporter une étape de captation des matériaux résultant du broyage en fonction du diamètre des particules par le système de refroidissement, lesdits matériaux résultant du broyage étant en suspension dans le liquide ambiant.

[0016] Cette onde de choc mécanique qui se propage dans le réacteur et le cas échéant l'arc électrique complémentaire permet(tent) d'obtenir la fragmentation, séparation, pulvérisation des matériaux et/ou produits à traiter, et favorise(nt) la recombinaison chimique de quelques constituants ou molécules.

[0017] L'invention propose également un système adapté pour la mise en oeuvre de ce procédé.

[0018] Dans tout le présent texte, on entend par matériau et/ou produit toute matière ou substance monophasique ou

pluri-phasique (solide, liquide, gaz, vapeur, ...), mono ou pluri-constituants, pur ou composite, pouvant contenir des solides de cristallisation ou amorphes ; par exemple (liste non exhaustive) : minéral, minerai, déchet ou sous-produit d'une ou plusieurs activités, notamment industrielles ou humaines, tout produit devant subir une opération de broyage, fragmentation, pulvérisation, concassage, séparation en ses constituants, décontamination, valorisation avec comme objectif une augmentation de sa valeur ajoutée, les matériaux composites à base de fibres de carbone ou de résine et métaux (titane, acier, alliages).

[0019] Le procédé et le système décrits ont une application particulière pour l'obtention de nanoparticules de diamant irradiées.

[0020] Un tel procédé a l'avantage d'éviter l'utilisation de pièces mécaniques mobiles (cas des broyeurs mécaniques), de boulets, barres ou autres pièces d'usures (broyeurs à boulets, barres, cônes). Il en résulte une réduction des coûts de maintenance de ce procédé par rapport aux autres procédés.

[0021] Un autre avantage de ce procédé concerne la non-utilisation de produits chimiques hautement toxiques et réactifs inorganiques qui sont souvent nécessaires pour le traitement des minerais.

[0022] Un autre avantage de ce procédé tient en ce que la libération, la fragmentation, la séparation, la pulvérisation se produisent dans des temps très brefs grâce au temps de commutation des éclateurs qui déclenchent la décharge des condensateurs qui permet de restituer l'énergie stockée en des temps très brefs (puissances pulsées très élevées) au réacteur contenant les produits à traiter et/ou valoriser, ceci pour une consommation énergétique globale très faible.

[0023] Avantageusement, après une première étape de fragilisation par l'onde de choc mécanique ainsi produite, on fait subir aux produits et/ou matériaux une succession de décharges électriques dont l'énergie, l'intensité, la tension entre les électrodes qui les génèrent, les temps et fréquence de décharge sont choisis tels que lesdites décharges réalisent un broyage du matériau par effet direct des décharges électriques (arcs électriques). Egalement, l'invention propose un système de valorisation mettant en oeuvre un tel procédé.

PRESENTATION DES FIGURES

[0024] D'autres caractéristiques, buts et avantages de l'invention ressortiront de la description qui suit, qui est purement illustrative et non limitative, et qui doit être lue en regard des dessins annexés, sur lesquels :

- La figure 1 présente un schéma du système polyfonctionnel tri-étagé ;
- La figure 2 présente un schéma de réacteur basé sur l'effet indirect ;
- La figure 3 présente un schéma de réacteur basé sur l'effet direct ;
- Les figures 4a et 4b présentent un type d'électrode multi pointes ayant des tiges coniques ;
- La figure 5a et 5b présentent un type d'électrode multi pointes pour lesquelles les tiges ont des sections carrées ;
- La figure 6 présente un ensemble de pilotage de système polyfonctionnel.
- La figure 7a présente une analyse qualitative par chromatographie gazeuse couplée à une détection par ionisation de flamme (GC - FID).
- La figure 7b présente une analyse par chromatographie gazeuse couplée à une détection spectrométrique de masse (GC-MS).
- Le tableau 1 présente le degré d'abrasivité des particules de diamant en fonction de la granulométrie.
- La figure 8 présente une courbe granulométrique de la fragmentation de la poudre de diamant.
- La figure 9 présente un réacteur de production de nanoparticules avec un système de refroidissement des électrodes.

DESCRIPTION D'UN OU PLUSIEURS MODES DE REALISATION OU DE MISE EN ŒUVRE

1. Exemples de réalisation d'un système polyfonctionnel

[0025] Le système polyfonctionnel présenté ci-après est similaire à celui décrit dans la demande de brevet FR 09 50945, non encore publiée.

1.1. Etages et réacteurs

[0026] Le système polyfonctionnel de valorisation de matériaux et/ou de produits tel que représenté sur la figure 1 comprend plusieurs étages de réacteurs en série, en l'occurrence trois.

[0027] Dans l'exemple de cette figure, chaque étage comprend deux réacteurs, lesquels sont référencés R(i,j) sur la figure, où i et j sont des indices muets qui sont des nombres entiers tel que $1 \leq i \leq 3$ et $1 \leq j \leq 2$, les réacteurs étant répartis en trois étages (i) en série :

- Etage 1 : R(1,1) et R(1,2) - effet indirect (onde de choc mécanique).

- Etage 2 : R(2,1) et R(2,2) - effet direct (dislocation par arc électrique).
- Etage 3 : R(3,1) et R(3,2) - séchage.

[0028] L'étage 1 de traitement par onde de choc mécanique permet de fragiliser par onde de choc les matériaux et/ou produits à valoriser. Les matériaux ou produits ainsi fragilisés sont ensuite fragmentés et pulvérisés dans un second temps dans l'étage 2 (effet direct de l'arc électrique). L'étage 3 est un étage de séchage.

L'étage 1 - effet indirect

[0029] L'étage 1 - à effet indirect - comprend deux réacteurs en parallèle, fonctionnant en cycle décalé. On active un réacteur (en l'occurrence R(1,1)) pendant que l'autre (R(1,2)) est en phase de chargement ou de déchargement de matériaux et/ou produits.

[0030] L'onde de choc mécanique est générée dans le réacteur qui fonctionne, par décharge rapide d'énergie électrique dans le milieu réactionnel (liquide ambiant newtonien ou non newtonien).

[0031] Comme l'illustre la figure 2, les réacteurs R(1,1) et R(1,2) (Etage 1) comportent plusieurs couples d'électrodes, en l'occurrence trois couples d'électrodes triaxiales (E1,E'1),(E2,E'2),(E3,E'3) (Figure 3). Chaque couple est associé à un module d'alimentation M1, M2, M3 haute tension et comprend d'une part une électrode multi-pointe E1, E2, E3 liée à la borne positive du module électrique haute tension M1, M2, M3 correspondant; l'autre électrode E'1, E'2, E'3 est plane et connectée à la masse (terre).

[0032] La distance entre deux électrodes (E1,E'1),(E2,E'2),(E3,E'3) d'un même couple est choisie inférieure à la distance seuil pour générer une décharge électrique (distance seuil qui dépend du champ électrique de claquage et de la tension appliquée entre l'anode et la cathode).

[0033] Le liquide ambiant qui contient les matériaux à traiter et/ou à valoriser est par exemple de l'eau dont les propriétés de changement de phase en fonction de la tension électrique et de la durée d'impulsion sont connues. Tout autre liquide newtonien ou non newtonien de résistivité connue ou mesurable peut bien entendu être utilisé. Sur la figure 2, on a représenté un niveau bas NB et un niveau haut NH entre lesquels le niveau du liquide dans le réacteur doit se trouver.

[0034] La forme, la dimension des réacteurs R(1,1) et R(1,2), ainsi que celles des électrodes sont choisies en fonction de l'application envisagée et des matériaux et/ou produits à traiter.

[0035] L'utilisation d'un réacteur à fond sphérique concave amplifie l'effet de l'onde de choc générée par les décharges électriques avec les réflexions sur la paroi sphérique du réacteur.

[0036] Les modules d'alimentation M1, M2, M3 permettent de stocker de l'énergie électromagnétique dans des éléments de charge (condensateurs ou/et bobines à hautes performances : générateur de Marx). Cette énergie est libérée dans un circuit de décharge électrique composé d'un réacteur (pour broyage et traitement des matériaux) et d'autres composants (résistances, bobines, etc...) à travers un système de commutation très rapide (éclateurs avec un temps de commutation par exemple compris entre 250 ns et 900 ns, préférentiellement supérieur à 500 ns).

[0037] Les tensions entre électrodes sont de l'ordre de plusieurs kilovolts.

[0038] L'énergie utilisée pour chaque réacteur est de l'ordre de 600 joules à 50000 joules, par exemple de 600 à 12000 joules selon les applications.

[0039] La fréquence de fonctionnement varie entre 0.5 Hz et 5 Hz, variant selon les applications, par exemple entre 1 et 2 Hz pour certaines applications, et entre 2 et 5 Hz pour d'autres applications..

[0040] Le temps mort entre deux décharges électriques consécutives varie entre 200 ms et 1 s.

[0041] Avec l'effet indirect, un arc électrique et un plasma sont créés, mais l'onde de choc mécanique OCM générée a un effet dominant lors du broyage, concassage, fragmentation, pulvérisation et séparation des éléments par compression mécanique sur lesdits matériaux et/ou produits à traiter.

[0042] Le brassage induit par les impulsions dans la cuve (réacteur) provoque une homogénéisation des fragments en facilitant leur séparation.

[0043] Cette onde de choc mécanique OCM est due à une succession de surpressions (compressions) et de sous-pressions (détentes) générées par les décharges électriques à travers des électrodes distancées. La décharge des électrodes en milieu aqueux produit une explosion et un plasma chaud.

[0044] L'énergie mécanique transmise par l'onde de choc au milieu est donnée par l'équation (1) :

$$E = \frac{1}{2} \rho \, u^2 \qquad (1)$$

[0045] Où p est la masse volumique du milieu et *u* est la vitesse du front de l'onde.

[0046] L'intensité de l'onde de choc est proportionnelle à la variation du courant de décharge électrique car elle existe

une relation entre la puissance délivrée dans le réacteur et la variation du courant de décharge électrique (équation .2).

$$\frac{dE}{dt} = 2\left[\frac{k\,s i^2}{3}\left(\frac{di}{dt}\right)_{t=0}\right]^{2/3} \qquad (2)$$

i(t) étant le courant de décharge électrique dans le circuit et *s'* est la distance entres les deux électrodes générant l'arc électrique et l'onde de choc.

[0047] L'énergie de l'onde de choc peut s'écrire sous la forme suivante :

$$E(t) = \frac{4\pi s^2}{\rho c}\int_0^t p^2(t)dt \qquad (3)$$

[0048] Où ρ est la masse volumique du milieu, *c* est la célérité de l'onde dans le milieu, *s* est la longueur du canal d'arc générée et *p* est la surpression dans le milieu qui est donnée par la relation (équation 4) :

$$p(t) = p_0 e^{-t/\tau} \qquad (4)$$

p_0 (équation 5) étant la valeur maximale de la surpression produite par l'onde de choc et τ une constante de temps qui dépend du module électrique.

$$p_0 = \frac{1}{s}\sqrt{\frac{\rho c E}{2\pi\tau}} \qquad (5)$$

L'étage 2 - effet direct

[0049] Dans le cas de l'effet direct, l'arc électrique traverse le liquide et passe à travers les matériaux et/ou produit à valoriser.

[0050] Les réacteurs R(2,1) et R(2,2) (Etage 2) comprennent à cet effet chacun trois couples d'électrodes pointe/plane (figure 2) (on peut augmenter le nombre d'électrodes afin d'amplifier l'effet de la décharge électrique sur le matériau et/ou produit à traiter en modifiant aussi la géométrie du réacteur, par exemple : un polyèdre avec un nombre de faces paire, une face sert de d'anode et l'autre en face sert de cathode).

[0051] De la même façon que pour l'étage 1, l'énergie électrique est stockée dans des modules d'alimentation M1, M2, M3, puis libérée dans un circuit de décharge via un système de commutation ultra rapide avec un temps de commutation compris entre 200 ns à 900 ns, les commutateurs pouvant varier selon les applications, avec par exemple des temps de commutation compris entre 200 ns et 500 ns, ou entre 250 ns et 900 ns.

[0052] Les tensions entre électrodes sont de l'ordre de plusieurs kilovolts.

[0053] L'énergie utilisée pour chaque réacteur est de l'ordre de 50 joules à 1000 joules, pouvant être de l'ordre de 100 joules à 1000 joules pour certaines applications.

[0054] La fréquence de fonctionnement varie entre 1 Hz et 40 HZ, pouvant varier entre 1 Hz et 20 Hz selon les applications..

[0055] Le temps mort entre deux décharges électriques consécutives varie entre 1 ms et 1 s.

[0056] Les éclateurs de l'étage 1 et de l'étage 2 (déclencheurs de la décharge rapide des condensateurs stockant de l'énergie) peuvent être installés dans une enceinte fermée, remplie d'un gaz inerte (par exemple : azote) avec deux avantages :

- rendre la tension de rupture indépendante du taux d'humidité existant,
- et permettre la récupération et l'évacuation de l'ozone généré de façon plus simple.

[0057] Ce deuxième étage à effet direct permet de séparer les différents éléments constitutifs desdits matériaux et/ou produits par la traversée de l'arc électrique entraînant une séparation sélective des éléments qui est due au fait que le milieu newtonien ou non-newtonien devient plus résistant électriquement que les matériaux et/ou produits à traiter pendant le passage de l'arc, à la variation de la résistivité des différents éléments constitutifs desdits matériaux et/ou produits et au phénomène de résonance.

[0058] Dans le cas de l'effet direct, la présence de sphères élastomères dans le réacteur ayant une raideur supérieure à 1 N/cm et le cas échéant un coefficient d'amortissement visqueux adapté (compris de préférence entre 0.5 et 2 N.s/m) permet d'améliorer le traitement et de la valorisation des produits. Ces élastomères atténuent l'effet de l'onde de choc, ce qui favorise l'effet de l'arc électrique, d'où une efficacité meilleur avec l'effet direct (Etage 2).

L'étage 3 - séchage par micro-ondes

[0059] Les réacteurs R(3,1) et R(3,2) comportent chacun un générateur de micro-ondes.

[0060] Le troisième étage sert de séchage de matériaux et/ou produits par induction thermique due aux micro-ondes générées par ce générateur de micro-ondes.

[0061] Ceci facilite par exemple la séparation des éléments constituant les matériaux et/ou produits une fois fragmentés sans recours à des méthodes de séchage classiques qui sont coûteuses.

[0062] Les trois étages mentionnés ci-dessus peuvent toutefois être utilisés dans un ordre quelconque.

[0063] Par exemple, l'étage de séchage peut être utilisé, préalablement au broyage par effet direct - par exemple avant ou après la fragilisation par effet indirect - pour la fragilisation desdits matériaux et/ou produits par évaporation des poches d'eau présentes à l'intérieur, ce qui facilite le broyage et la séparation dans l'étage de traitement par effet direct.

[0064] Egalement, un ou deux des étages (i) peuvent ne pas être utilisés.

[0065] En variante encore, les trois étages ci-dessus peuvent être modifiés en un système continu, tout en conservant les phénomènes qui sursoient à la valorisation des matériaux et produits.

[0066] L'efficacité du procédé (direct et indirect) est liée à la configuration géométrique des électrodes et du réacteur, au contenu énergétique et au profil chronologique du système d'ondes de choc générées.

[0067] On peut remarquer que :

- des bulles de vapeur se forment localement dans le milieu liquide (expansion) et disparaissent après (implosion). L'énergie libérée en phase d'implosion est supérieure à celle libérée en phase d'expansion.
- le réglage des paramètres opératoires permet de solliciter le matériau ou produit à valoriser de façon à :
  - exciter simultanément le plus grand nombre possible de modes propres du matériau ou produit.
  - s'approcher d'une sollicitation pratiquement instantanée (Dirac), à profil oscillatoire limité dans le temps.
  - atteindre une impédance acoustique dans le matériau ou produit à valoriser d'au moins : $3\ 10^6$ ($kg/m^2.s$).

[0068] Dans ce contexte, la brisance du matériau et/ou produit à valoriser permet d'une part d'atteindre un taux de cisaillement suffisant, d'autre part d'obtenir une fragmentation sélective, ce qui optimise l'indice de Bond réalisé.

1.2. Multi-électrodes et électrode multi-pointes

[0069] Le choix des électrodes dépend du type d'application envisagée et du matériau et/ou produit à traiter. Afin d'élargir le champ d'exposition dudit matériau et/ou produit aux arcs électriques et multiplier la génération des ondes de choc, plusieurs couples d'électrodes pointes/pointes, pointes/planes ou multi-pointes/planes peuvent être utilisés dans le système polyfonctionnel, ainsi l'effet de broyage, fragmentation et séparation varie d'une configuration à l'autre.

[0070] Un meilleur rendement est toutefois obtenu avec une configuration d'électrodes multi-pointes/planes.

[0071] Les figures 4a, 4b, 5a et 5b montrent deux exemples d'électrodes multi-pointes.

[0072] Dans le cas des figures 4a et 4b, il s'agit de multi-pointes MP coniques, alors que dans le cas illustré sur les figures 5a et 5b, il s'agit de tiges dont les sommets sont des carrés (pointes carrées PC).

[0073] Les pointes sont elles-mêmes séparées par des ouvertures ○ permettant d'atténuer l'effet de retour de l'onde de choc.

[0074] Lors d'une décharge électrique, chaque tige est considérée comme quatre pointes adjacentes ce qui entraîne leur auto-nettoyage par le passage de l'arc électrique (dégagement des microbulles présentes à proximité de des pointes).

[0075] Cet auto-nettoyage permet d'améliorer le rendement de broyage, fragmentation et séparation des éléments constitutifs des matériaux et/ou produits traités.

[0076] Par exemple, dans le cas d'un étage de fragilisation par onde de choc mécanique (effet indirect), un couple d'électrodes multi-pointe (figure 4 et 5) et plane est introduit dans un réacteur ; le support de l'électrode contient par exemple 68 emplacements (voire plus) séparés par des ouvertures pour atténuer l'effet du retour de l'onde de choc. Sur chaque emplacement est installée une pointe conique ou une tige dont le sommet est carré ce qui correspond à quatre pointes (une pour chaque sommet du carré).

[0077] On notera qu'une forme polyédrique est avantageuse pour les réacteurs, puisqu'elle permet l'introduction de plusieurs couples d'électrodes dans chaque réacteur (de 1 à 15 couples par exemple).

[0078] Un réacteur polyédrique peut toutefois être remplacé par un réacteur cylindrique à fond sphérique concave où

l'anode a une forme multi-pointes (figures 4a, 4b et 5a, 5b) et où la cathode est plane.

1.3. Système de pilotage

[0079] La figure 6 présente un ensemble de pilotage du système polyfonctionnel de valorisation des matériaux et/ou produits.

[0080] Il comporte une unité de contrôle CC qui commande des éclateurs CM et un générateur de haute tension AL qui échangent avec différents capteurs. On utilise des générateurs de Marx dans le cas de l'effet direct, et on utilise des électrodes initiatrices dans le cas de l'effet indirect. Les différents capteurs comprennent par exemple un spectrographe de masse SPM, un chromatographe CH, des capteurs de pression et de température CP et CT, ainsi que des capteurs de rayonnements UV.

[0081] L'ensemble comporte également des moyens d'acquisition et de réglage des paramètres de fonctionnement permettant

- L'acquisition des données ;
- Le contrôle commande ;
- Le réglage des paramètres fondamentaux de fonctionnement en particulier (liste non exhaustive) :

    1. énergie stockée;
    2. tension appliquée;
    3. temps de décharge ;
    4. fréquence de décharge ;
    5. intensité de crête ;
    6. temps de résidence dans le réacteur ;

[0082] L'efficacité de la réduction des dimensions du matériau et/ou produit à valoriser est mesurable par les méthodes de la théorie de la comminution (indice de BOND, ...).

• Contrôleur du générateur de haute tension

[0083] Le stockage de l'énergie électrostatique dans des condensateurs CO du module d'alimentation est assuré par le générateur de haute tension AL. Ce générateur AL est commandé à distance par la même commande numérique du système de pilotage du système polyfonctionnel (unité de contrôle CC). Avec ce type de générateur, on a la possibilité de relever la tension seuil du déclenchement du premier éclateur dans le circuit électrique et qui amorce la décharge rapide des condensateurs CO.

[0084] Ceci permet de comparer la tension seuil donnée par la loi de Paschen et celle délivrée par le générateur de haute tension.

• Contrôle de l'impédance Z du réacteur

[0085] L'enregistrement et l'analyse des signaux concernant la tension aux bornes du réacteur et le courant de décharge électrique qui traverse le circuit permet de déterminer l'impédance Z de la charge (réacteur) à partir du déphasage entre les deux signaux et qui dépend à la fois des composants du circuit électrique en question et du matériau et/ou produit traité.

[0086] Pour un fonctionnement du procédé polyfonctionnel à impédance Z constante, il suffit de modifier la distance inter-électrodes dans le réacteur à l'aide un système de motorisation automatisé et inclus dans ledit système de pilotage.

• Automatisme de capteurs de pression, température et UV, chromatographe et spectroscope de masse

[0087] On associe au système polyfonctionnel des appareils de mesure et d'analyse : capteurs de pression CP, thermocouples CT, détecteurs de rayonnement UV (capUV), analyseur chromatographe CH, spectroscope de masse SPM, etc. Le contrôle de ces moyens de mesure et d'analyse est assuré par l'intermédiaire de la commande numérique CC du système de pilotage du système polyfonctionnel.

1.4. Détection des rayonnements UV, chromatographie et spectroscopie de masse

Rayonnements UV

[0088] L'analyse des signaux de détection des rayonnements UV émis par les arcs électriques qui se déclenche dans les éclateurs (liant les condensateurs) et entre les électrodes introduites dans un réacteur permet de savoir si ledit système polyfonctionnel fonctionne et en particulier si la décharge des condensateurs de haute tension s'est produite. Ces signaux en question sont transmis vers le système de pilotage via des fibres optiques pour éviter des perturbations causées par le champ électromagnétique qui règne lors du fonctionnement dudit système polyfonctionnel.

[0089] Lorsque le système de pilotage a détecté, à travers ces informations, la non-décharge des condensateurs, il commande la mise à la terre de l'ensemble des condensateurs pour les décharger et éviter le risque de les endommager. Cela réduit le coût d'entretien et de maintenance dudit procédé polyfonctionnel.

Chromatographie/spectographie de masse

[0090] Lors du traitement des matériaux et/ou produits par le système polyfonctionnel, des gaz se génèrent à travers des réactions chimiques (par exemple H_2S).

[0091] L'analyse de ces gaz par un chromatographe et un spectroscope de masse pendant le déroulement des essais permet de délivrer des informations concernant l'état d'avancement de broyage, fragmentation et séparation des éléments constituants les matériaux et/ou produits traités.

[0092] L'analyse d'une partie des matériaux et/ou produits en cours de traitement par le système polyfonctionnel en temps réel ou après arrêt des décharges électriques par chromatographie et spectroscopie de masse (figures 7a et 7b) permet d'obtenir des informations notamment utilisées pour optimiser l'énergie injectée dans le réacteur en limitant ou arrêtant les décharges électriques. Elles peuvent être également exploitées pour automatiser le chargement et le déchargement des réacteurs. Les figures 7a et 7b montrent des pics correspondant à des chaines carboniques données.

[0093] La figure 7a montre une analyse qualitative de sable bitumineux après un traitement par le système polyfonctionnel, on observe des pics qui correspondent à des hydrocarbures ayant un certain nombre de liaisons carbone/carbone.

[0094] La figure 7b représente une analyse par chromatographie gazeuse couplée avec une détection par spectrométrique de masse, on constate la présence d'un pic correspondant à des composés entre C20 et C40.

[0095] Par exemple, le système peut comprendre une base de données qui recense pour des produits donnés des courbes granulométriques en fonction de taux de libération gazeux mesurés, d'énergie déployée, de nombre de tirs (décharges électrique) et des gaz générés.

Autres mesures

[0096] La mesure de la pression à l'intérieur du réacteur en quelques points permet d'évaluer l'effet de l'onde de choc générée en tenant compte des caractéristiques mécaniques des matériaux et/ou produits à traiter ou à valoriser.

[0097] Les produits obtenus sont en outre analysés par granulométrie laser ou sur une colonne de tamis à granulométrie décroissante (variant entre quelques μm et quelques mm).

[0098] Dans le cas des applications (exemple : minerais et minéraux, sable et schiste bitumineux, etc...) où le système polyfonctionnel génère des gaz tel le dihydrogène sulfuré H_2S lors de la valorisation desdits matériaux et/ou produits, la récupération de ce gaz et la mesure de sa concentration permet d'avoir des éléments importants sur l'état de broyage et de la fragmentation des matériaux et/ou produits. Si la concentration de ce gaz a tendance à se stabiliser, cela s'explique par le fait que la séparation de l'élément souffre présent dans les matériaux et/ou produits a atteint son optimum.

2. Exemples d'applications spécifiques du système polyfonctionnel

2.1. Fragmentation et broyage de poudre de diamants

[0099] Cette application spécifique du système polyfonctionnel est déjà présentée dans la demande de brevet FR 09 50945, non encore publiée.

[0100] Actuellement le broyage des poudres de diamants abrasifs se fait par attrition dans des broyeurs spécifiques. La durée de broyage pour obtenir une granulométrie de l'ordre de 20 microns est supérieure à la vingtaine d'heures. Il est encore quasiment impossible d'obtenir des diamants de dimensions nanométriques en quantité suffisante par ces méthodes classiques.

[0101] L'utilisation du système polyfonctionnel provoque une fragmentation électrocinétique par dilatation et contrainte pulsées « explosives » sur les cristaux de diamant traités, provoquant leur éclatement en esquilles à très fort taux d'abrasivité. Le temps de traitement pour obtenir 50% de grains à une taille inférieure à 50μm est de l'ordre de quelques

minutes. Compte tenu du mode d'abrasion par écaillage du diamant, la granulométrie finale n'est limitée que par la durée et le nombre des impulsions. Il est donc parfaitement possible de réaliser des poudres de diamant de taille nanométrique par cette technique.

[0102] La poudre des diamants est soumise à des ondes de choc mécaniques (Etage 1) afin de casser les particules fragiles, puis à la traversée des arcs électriques (Etage 2) pour fragmenter les particules les plus dures. Le résultat est la fragmentation, la micronisation et la nanonisation des particules de diamants.

[0103] Une flottation de quelques particules très fines de diamants est observée, cela est du aux phénomènes de capillarité et mouillabilité. L'addition de produits tensioactifs permet la migration de ces particules de diamants au fond du réacteur pour mieux les exposer à l'arc électrique et à l'onde de choc, d'où une meilleure fragmentation et un meilleur broyage de la poudre de diamants.

[0104] A titre d'exemple, l'énergie déployée pour le traitement préalable de la poudre de diamant (diamètre compris entre 400 et 500 μm) dans le réacteur de l'étage 1 est de l'ordre de 4000 J par décharge électrique, après une application de 50 décharges électriques, la poudre de diamant récupérée est introduite dans le réacteur de l'étage 2 pour subir 1000 impulsions d'une énergie de 800 J par impulsion.

[0105] Les fréquences de fonctionnement (de récurrence) dans les étages 1 et 2 sont respectivement de l'ordre de 0.5 Hz (étage 1) et 5 Hz (étage 2).

[0106] Les temps morts entre deux décharges électriques consécutives sont de l'ordre de 500 ms pour l'étage 1 et 900 ms pour l'étage 2 (ce qui permet aux particules fines de diamant de se regrouper et de rejoindre le fond du réacteur afin de favoriser l'action de l'arc électrique et l'effet mécanique de l'onde de choc sur les particules du diamant).

[0107] Des produits tensioactifs sont ajoutés au liquide ambiant, afin de remédier aux effets de mouillabilité et de capillarité.

[0108] Un système de jets d'eau à l'intérieur des réacteurs empêche ou limite le contact des particules de diamant avec la cathode et réduit le traitement des impuretés.

[0109] La cathode est caractérisée par des propriétés ferromagnétiques permettant un traitement de séparation des impuretés par un champ magnétique.

[0110] Une granulométrie inférieure à 20 μm est sollicitée et est atteinte très rapidement (2 minutes environ).

[0111] Le degré d'abrasivité des diamants augmente au fur et à mesure de la fragmentation en réduisant la granulométrie des particules (tableau 1).

[0112] La médiane A/R du degré d'abrasivité des diamants est de l'ordre de 1.39 pour des diamants d'une taille de 180 μm à 300 μm ; elle passe à 1.55 pour pour une granulométrie de 50 μm à 70 μm et elle atteint 1.63 pour des diamants de tailles comprises entre 20 μm et 50 μm (voir tableau 1).

[0113] Le figure 8 montre la courbe granulométrique de la fragmentation de la poudre du diamant par le système polyfonctionnel, la présence de deux gaussiennes sur la courbe est expliquée par la réalisation de deux analyses granulométriques : une pour des particules ayant une granulométrtie inférieure à 180 μm et l'autre pour des particules dont la granulométrie est supérieure à 180 μm.

2.2. Fragmentation pour l'obtention de nanoparticules

[0114] La présente invention propose d'adapter le système et le dispositif décrits dans la demande de brevet FR 09 50945, non encore publiée pour l'obtention de matériaux à l'échelle nanométrique.

[0115] Une application spécifique du système polyfonctionnel est la production de nanoparticules, et plus particulièrement la production de nanodiamants.

[0116] Comme mentionné précédemment dans le cadre de la poudre de diamant, le système polyfonctionnel permet d'obtenir une poudre à l'échelle micrométrique. On peut généraliser cette application à de nombreux matériaux autres que la poudre de diamant, on peut citer à titre d'exemple : les oxydes (oxyde de titane TiO, dioxyde de titane TiO_2 TiON (dopé à l'azote), TiCON (dopé à l'azote et au carbone)). Ces matériaux à l'échelle nanométrique peuvent être utilisés dans divers applications : électronique, optique, photocatalyse, biotechnologie, etc... Le TiO_2 sous forme de grains nanométriques pourrait remplacer le Silicium dans certains cas (cellules photovoltaïques). Le dopage de ces oxydes avec l'azote et le carbone permet d'améliorer leur potentiel pour une efficacité meilleure dans les applications cités précédement.

[0117] Il permet en outre d'aller au-delà de cette échelle micrométrique, et d'obtenir une poudre dont les particules sont à l'échelle nanométrique.

[0118] Dans l'application concernant la production des nanoparticules, l'énergie d'une décharge électrique peut varier entre 100 joules et 1200 joules, ou plus précisément entre 200 et 1000 joules pour l'étage 2 à effet direct, et entre 1000 joules et 15000 joules, ou plus précisément entre 2000 et 12000 joules pour l'étage 1 à effet indirect.

[0119] Dans l'étage 1, la durée d'une décharge est de l'ordre de quelques centaines microsecondes, alors qu'elle est de l'ordre de quelques dizaines de microsecondes dans l'étage 2.

[0120] La fréquence de récurrence varie entre 0.5 et 2 Hz, plus précisément entre 0.5 et 1 Hz pour l'étage 1 et entre

1 et 20 Hz pour l'étage 2.

[0121] Le temps mort entre deux décharges électriques consécutives varie entre 1 ms et 1 s, ou plus précisément entre 10 ms et 1 s.

[0122] Le temps de commutation d'une décharge d'une succession de décharges est compris entre 250 ns et 2 μs ou plus précisément entre 300 ns et 900 ns.

2.2.1. Structure de cuve de refroidissement :

[0123] Le broyage du diamant entraîne une élévation thermique importante de l'eau (ou plus généralement du liquide utilisé en tant que milieu ambiant), ce qui pose donc la question du refroidissement du réacteur, et plus particulièrement du liquide ambiant.

[0124] En effet, les énergies mises en oeuvre pour passer de l'échelle micrométrique à l'échelle nanométrique entrainent une élévation de la température très importante, alors qu'avec les énergies mises en jeu pour atteindre l'échelle micrométrique, le refroidissement du réacteur n'est pas nécessaire.

[0125] A cet effet, des cuves spécifiques ont été développées permettant de refroidir en permanence le liquide ambiant. Ces cuves sont représentées sur la figure 9.

[0126] L'emploi d'un système de refroidissement adapté permet d'améliorer le rendement du dispositif, en limitant les temps morts.

[0127] La figure 9 présente un réacteur de production de nanoparticules avec un système de refroidissement des électrodes.

[0128] Le réacteur a typiquement une forme polyédrique, ou cylindrique à fond sphérique.

[0129] Le dispositif représenté comporte une anode en pointe E1, E2, E3, et une cathode plane E'1, E'2, E'3 (dispositif de type pointe/plane, tel que décrit précédemment).

[0130] La cathode E'1, E'2, E'3 est refroidie au moyen d'une boucle de refroidissement conventionnelle, en faisant circuler un fluide dans un conduit 50 dans et autour de la cathode E'1, E'2, E'3, ce fluide étant injecté dans le conduit 50 par une entrée 52, et en sortant par une sortie 54 le conduisant à des moyens de refroidissement 56 tels que connus par l'homme du métier, avant d'être réinjecté pour refroidir la cathode E'1, E'2, E'3.

[0131] Pour le refroidissement de l'anode, un fluide est injecté par l'entrée 22 d'un conduit 20 qui traverse l'anode E1, E2, E3, puis passe par les sorties 24 dudit conduit 20. Le fluide de refroidissement se trouve alors dans le coeur C(i,j) du réacteur R(i,j). Le fluide de refroidissement peut ensuite passer par des tuyaux 30 de sortie, lesdits tuyaux 30 de sortie ayant des entrées 32 disposées le long de l'anode E1, E2, E3, et servant à faire sortir le fluide du coeur du réacteur R(i,j), pour l'amener via une sortie 34 dans un circuit de refroidissement et de filtration 40 tel que connu par l'homme du métier, avant d'être réinjecté pour refroidir l'anode E1, E2, E3.

[0132] En outre, on peut influer les entrées 32, et en particulier sur la taille de ces entrées afin de choisir les particules qui passent dans le système de filtration.

[0133] En effet, le broyage entraîne une suspension d'éléments dans le liquide ambiant. La vitesse de décantation de ces éléments dépend de leur taille; plus les particules sont de taille élevée, plus elles décantent rapidement (gravitation et loi de Stockes).

[0134] On peut donc déterminer la taille des particules qui seront captées par les tuyaux 30 puis par le système de filtration 40, en plaçant les entrées 32 des tuyaux 30 à une hauteur adaptée à la vitesse de décantation correspondant au diamètre de particules souhaité.

[0135] Les particules d'un diamètre supérieur ne seront alors pas captées, et restent dans le liquide ambiant (à une hauteur inférieure à celle des entrées 32 des tuyaux 30), pour être soumises à des ondes de choc et des arcs électriques supplémentaires, afin d'être réduites jusqu'à atteindre la granulométrie souhaitée.

[0136] Un autre mode de réalisation possible est un système de refroidissement en carrousel.

[0137] Contrairement au dispositif présenté sur la figure 9, un dispositif muni d'un système de refroidissement en carrousel ne va pas fonctionner en continu.

[0138] Plus précisément, le système fonctionnel fonctionne ici en alternance. Le dispositif comporte plusieurs cuves dans lesquelles sont réalisées les opérations telles que le broyage par effet direct et le broyage par effet indirect.

[0139] Les opérations sont réalisées de manière séquentielle ; par exemple, lorsque le broyage par effet indirect est réalisé dans une première cuve, la ou les autres cuves sont refroidies. Le broyage par effet direct est ensuite réalisé dans une des cuves refroidies au préalable, tandis que la cuve ayant servi au broyage par effet indirect est refroidie à son tour.

2.2.2. Application spécifique à la production de nanodiamants

[0140] Les nanodiamants sont des éléments utilisés dans le domaine médical, par exemple en tant que traceurs. Des particules de diamants dont la taille est de l'ordre du nanomètre sont irradiées de manière à être fluorescentes une fois

injectées dans le corps d'un sujet.

[0141] Actuellement, le broyage de diamants dans le but d'obtenir des nanodiamants se fait au moyen de broyeurs conventionnels. Un tel broyage présente toutefois des inconvénients en termes de rendement, de coût et de durée.

[0142] Une autre méthode est basée sur les jets d'air, mais le broyage par cette technique est limité à une granulométrie, c'est-à-dire qu'il ne permet pas d'aller au dessous 100 nanomètres. Le rendement dans ce cas est très faible et d'autres problèmes concernant la récupération des nanoparticules se posent.

[0143] En effet, les opérations de broyage et d'irradiation sont actuellement réalisées de manière distincte. De plus, le rendement d'un tel broyage est très faible, de l'ordre de 10% des particules de diamant sont broyées jusqu'à une taille de l'ordre du nanomètre.

[0144] Par ailleurs, l'utilisation du système polyfonctionnel permet des économies importantes en termes de coût ; en effet, les moyens conventionnels pour le broyage de diamant entrainent des dépenses énergétiques très importantes sur des périodes de temps de l'ordre d'une semaine. Le système polyfonctionnel réduit considérablement le temps nécessaire pour l'obtention de nanoparticules de diamant, ce qui réduit ainsi le coût du broyage.

[0145] L'utilisation du système polyfonctionnel permet de remédier à ces inconvénients.

[0146] Le système polyfonctionnel permet de broyer les particules de diamant ; comme mentionné précédemment, le premier étage à effet indirect (ondes de choc) permet d'affaiblir la résistance du diamant, tandis que le second étage à effet direct (arcs électriques) va réaliser le broyage en lui-même.

[0147] Les particules de diamant ont tendance à devenir plus fragile après l'exposition à des décharges électriques, ainsi il y a un seuil d'énergie délivrée à ces particules (correspondant à un nombre de décharges dans le réacteur) à partir duquel leur fragmentation s'accélère brutalement.

[0148] L'analyse de la dureté des particules de diamant (Syndia, Grade : CD-FS 40/45) montre que les particules de granulométrie 50 micromètres obtenues après broyage par Xcrusher ont une dureté 40 % inférieure à celles de référence (avant broyage). En moyenne la dureté des particules après broyage par décharges électriques baisse de 30 %.

[0149] Par ailleurs, lors des décharges électriques produites dans le réacteur,les électrons (relativistes) ont une énergie cinétique très élevée, de l'ordre de 0.5 à 1 MeV, ce qui permet d'irradier les particules de diamant après l'impact, d'où le phénomène de luminescence. Ces nanoparticules luminescentes de diamant peuvent servir de marqueurs en biologie et en médecine et ce qui présente un intérêt pour les scientifiques et les industriels. Il y a donc conjointement broyage (nanonisation) et irradiation du diamant du fait de l'arc électrique.

[0150] Ce phénomène de luminescence des nanoparticules est dû à la présence des centres colorés NV composés d'un atome d'azote (impureté présente dans le diamant) et d'une lacune qui prend la place d'un atome de carbone, générée par la traversée des électrons lors de la décharge électrique ; ainsi l'excitation de ces centres NV se traduit par l'émission d'une lumière.

[0151] Dans ce procédé, l'irradiation est réalisée en solution liquide, ce qui n'est pas réalisable dans l'état de l'art.

[0152] Les particules de diamant ainsi irradiées pourront alors être utilisées pour le traçage biomédical en raison de leur luminescence.

[0153] Les étapes de broyage et d'irradiation sont donc réalisées conjointement sans nécessiter une étape supplémentaire.

Revendications

1. Procédé de valorisation de matériaux par puissance pulsée selon lequel on génère une succession de décharges électriques entre au moins deux électrodes dans un réacteur recevant un liquide ambiant ainsi que des matériaux à valoriser, dans lequel en ce que la succession desdites décharges électriques produit, du fait de l'énergie, de la fréquence des décharges électriques, ainsi que du fait de la tension entre les électrodes et le temps de commutation, une onde de choc mécanique qui se propage sur les matériaux et/ou produits à traiter dans le réacteur, **caractérisé en ce que**, lors de la mise en oeuvre dudit procédé, ledit liquide ambiant est refroidi par un système de refroidissement en continu ou en carrousel, et **en ce qu'**après une première étape de fragilisation par l'onde de choc mécanique ainsi produite, on fait subir aux matériaux une succession de décharges électriques dont l'énergie, l'intensité, la tension entre les électrodes qui les génèrent, le temps de commutation et la fréquence de décharge sont choisis telles que lesdites décharges réalisent un broyage du matériau par effet direct des décharges électriques, ledit procédé permettant l'obtention de particules à l'échelle nanométrique.

2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** l'énergie, l'intensité, la tension entre les électrodes qui les génèrent, le temps de commutation et la fréquence de décharge sont également choisis telles que l'énergie cinétique des électrons émis lors du broyage du matériau par effet direct des décharges électriques est comprise entre 0.5 MeV et 1 MeV.

3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, **caractérisé en ce qu'**il comporte en outre une étape de captation des matériaux résultant du broyage en fonction du diamètre des particules par le système de refroidissement, lesdits matériaux résultant du broyage étant en suspension dans le liquide ambiant.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce qu'**on met en oeuvre un séchage des matériaux par induction thermique due à une génération de micro-ondes, ladite étape de séchage intervenant à l'issue des étapes de broyage par effet indirect et direct.

5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'énergie d'une décharge électrique d'une succession de décharges produisant une onde de choc mécanique est comprise entre 1000 joules et 15000 joules, ou plus précisément entre 5000 joules et 12000 joules

6. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la fréquence de fonctionnement d'une succession de décharges produisant une onde de choc mécanique est comprise entre 0.5 Hz et 2 Hz, ou plus précisément entre 0.5 Hz et 1 Hz.

7. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'énergie d'une décharge électrique d'une succession de décharges produisant un broyage du matériau par effet direct d'arcs électriques est comprise entre 100 joules et 1200 joules, ou plus précisément entre 200 joules et 1000 joules.

8. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la fréquence de fonctionnement d'une succession de décharges produisant un broyage du matériau par effet direct d'arcs électriques est comprise entre 1 Hz et 20 HZ, ou plus précisément entre 5 Hz et 20 Hz.

9. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le temps mort entre deux décharges électriques consécutives varie entre 1 ms et 1 s, ou plus précisément entre 10 ms et 1 s.

10. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le temps de commutation d'une décharge d'une succession de décharges est compris entre 250 ns et 2 μs ou plus précisément entre 300 ns et 900 ns.

11. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le matériau valorisé est de la poudre de diamant, pour l'obtention de nanoparticules de diamant irradiées par irradiation, lesdites nanoparticules irradiées étant luminescentes.

12. Système de valorisation de matériaux par puissance pulsée comportant au moins un réacteur recevant un liquide ambiant ainsi que les matériaux et/ou produits à valoriser, ainsi qu'au moins deux électrodes et des moyens d'alimentation aptes à être commandés pour générer entre lesdites électrodes une succession de décharges électriques, lesdits moyens d'alimentation et leur commande étant aptes à générer des décharges électriques telles que l'énergie de ces décharges électriques, leur intensité, la tension entre les électrodes, les temps et fréquence de décharge produisent une onde de choc mécanique qui se propage sur les matériaux à traiter dans le réacteur, **caractérisé en ce qu'**il comporte en outre des moyens de refroidissement en continu ou en carrousel adaptés pour assurer un refroidissement du liquide ambiant et qu'il comporte au moins deux étages de réacteur(s), l'un pour la fragilisation matériaux par une onde de choc mécanique générée par effet indirect d'arc électrique, ainsi qu'au moins un autre pour le broyage des matériaux par effet direct des décharges électriques, ledit système étant adapté pour l'obtention de particules à l'échele nanométrique.

13. Système selon la revendications 12, **caractérisé en ce que** les moyens d'alimentation et leur commande sont aptes à générer des décharges électriques telles que la vitesse des électrons traversant le milieu à valoriser, l'énergie stockée dans les condensateurs ou bobines, l'intensité et la fréquence des décharges électriques et la tension entre les électrodes produisent une énergie cinétique des électrons comprise entre 0.5 MeV et 1 MeV.

14. Système selon l'une des revendications 12 ou 13, **caractérisé en ce qu'**il comporte en outre des moyens de captation des matériaux résultant du broyage en fonction du diamètre des particules par les moyens de refroidissement, lesdits matériaux résultant du broyage étant en suspension dans le liquide ambiant.

15. Système selon l'une des revendications 12 à 14, **caractérisé en ce qu'**au moins un réacteur comporte un module de génération des micro-ondes pour le séchage des matériaux.

16. Système selon l'une des revendications 12 à 15, **caractérisé en ce qu'**au moins un des réacteurs comporte au moins un couple d'électrodes de forme pointe/plane.

17. Système selon l'une des revendications 12 à 16, **caractérisé en ce qu'**un réacteur a une forme polyédrique ou cylindrique à fond sphérique.

18. Utilisation du système selon l'une des revendications 12 à 17 pour la valorisation de poudre de diamant, pour l'obtention de nanoparticules de diamant irradiées.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Verwertung von Materialien durch gepulste Leistung, bei dem eine Folge von elektrischen Entladungen zwischen mindestens zwei Elektroden in einem Reaktor generiert wird, der eine umgebende Flüssigkeit sowie Materialien, die verwertet werden sollen, aufnimmt, wobei die Folge der elektrischen Entladungen aufgrund der Energie, der Frequenz der elektrischen Entladungen, sowie aufgrund der Spannung zwischen den Elektroden und der Umschaltzeit eine mechanische Stoßwelle erzeugt, die sich über die zu behandelnden Materialien und/oder Produkte im Reaktor ausbreitet, **dadurch gekennzeichnet, dass** bei der Umsetzung des Verfahrens die umgebende Flüssigkeit durch ein kontinuierliches oder Karussell-Kühlsystem gekühlt wird, und dadurch, dass nach einem ersten Schritt des Schwächens durch die so erzeugte mechanische Stoßwelle die Materialien einer Folge von elektrischen Entladungen ausgesetzt werden, von denen die Energie, die Stärke, die Spannung zwischen den sie generierenden Elektroden, die Umschaltzeit und die Entladungsfrequenz so gewählt werden, dass die Entladungen ein Zerkleinern des Materials durch direkte Wirkung der elektrischen Entladungen ausführen, wobei das Verfahren das Erhalten von Teilchen im Nanometerbereich ermöglicht.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Energie, die Stärke, die Spannung zwischen den sie generierenden Elektroden, die Umschaltzeit und die Entladungsfrequenz ebenfalls so gewählt werden, dass die kinetische Energie der Elektronen, die beim Zerkleinern des Materials durch direkte Wirkung der elektrischen Entladungen emittiert wird, im Bereich zwischen 0,5 MeV und 1 MeV liegt.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** es weiter einen Schritt des Auffangens der aus der Zerkleinerung resultierenden Materialien in Abhängigkeit vom Durchmesser der Teilchen durch das Kühlsystem umfasst, wobei sich die aus der Zerkleinerung resultierenden Materialien in der umgebenden Flüssigkeit in Suspension befinden.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** ein Trocknen der Materialien durch thermische Induktion infolge einer Generierung von Mikrowellen umgesetzt wird, wobei der Schritt des Trocknens am Ende der Schritte des Zerkleinerns durch indirekte und direkte Wirkung stattfindet.

5. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Energie einer elektrischen Entladung einer Entladungsfolge, welche eine mechanische Stoßwelle erzeugt, im Bereich zwischen 1000 Joules und 15000 Joules, oder genauer zwischen 5000 Joules und 12000 Joules liegt.

6. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Arbeitsfrequenz einer Entladungsfolge, welche eine mechanische Stoßwelle erzeugt, im Bereich zwischen 0,5 Hz und 2 Hz, oder genauer zwischen 0,5 Hz und 1 Hz liegt.

7. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Energie einer elektrischen Entladung einer Entladungsfolge, welche eine Zerkleinerung des Materials durch direkte Lichtbogenwirkung erzeugt, im Bereich zwischen 100 Joules und 1200 Joules, oder genauer zwischen 200 Joules und 1000 Joules liegt.

8. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Arbeitsfrequenz einer Entladungsfolge, welche eine Zerkleinerung des Materials durch direkte Lichtbogenwirkung erzeugt, im Bereich zwischen 1 Hz und 20 HZ, oder genauer zwischen 5 Hz und 20 Hz liegt.

9. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Totzeit zwischen zwei aufeinanderfolgenden elektrischen Entladungen zwischen 1 ms und 1 s, oder genauer zwischen 10 ms und 1 s variiert.

10. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Umschaltzeit einer Entladung einer Entladungsfolge im Bereich zwischen 250 ns und 2 μs, oder genauer zwischen 300 ns und 900 ns liegt.

11. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das verwertete Material Diamantstaub ist, zum Erhalten von mit Strahlung bestrahlten Diamant-Nanoteilchen, wobei die bestrahlten Nanoteilchen lumineszierend sind.

12. System zur Verwertung von Materialien durch gepulste Leistung, das mindestens einen Reaktor, der eine umgebende Flüssigkeit sowie die Materialien und/oder Produkte, die verwertet werden sollen, aufnimmt, sowie mindestens zwei Elektroden und Versorgungsmittel umfasst, die gesteuert werden können, um zwischen den Elektroden eine Folge von elektrischen Entladungen zu generieren, wobei die Versorgungsmittel und ihre Steuerung elektrische Entladungen so erzeugen können, dass die Energie dieser elektrischen Entladungen, ihre Stärke, die Spannung zwischen den Elektroden, die Entladungszeit und -frequenz eine mechanische Stoßwelle erzeugen, die sich über die zu behandelnden Materialien im Reaktor ausbreitet, **dadurch gekennzeichnet, dass** es weiter kontinuierliche oder Karussell-Kühlmittel umfasst, um eine Kühlung der umgebenden Flüssigkeit sicherzustellen, und dass es mindestens zwei Reaktorstufen umfasst, eine zum Schwächen von Materialien durch eine mechanische Stoßwelle, die durch indirekte Lichtbogenwirkung generiert wird, sowie mindestens eine andere zum Zerkleinern der Materialien durch direkte Wirkung der elektrischen Entladungen, wobei das System zum Erhalten von Teilchen im Nanometerbereich geeignet ist.

13. System nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Versorgungsmittel und ihre Steuerung elektrische Entladungen so generieren können, dass die Geschwindigkeit der Elektronen, die das zu verwertende Medium durchqueren, die in den Kondensatoren oder Spulen gespeicherte Energie, die Stärke und die Frequenz der elektrischen Entladungen und die Spannung zwischen den Elektroden eine kinetische Energie der Elektronen im Bereich zwischen 0,5 MeV und 1 MeV erzeugen.

14. System nach einem der Ansprüche 12 oder 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** es weiter Mittel zum Auffangen der aus der Zerkleinerung resultierenden Materialien in Abhängigkeit vom Durchmesser der Teilchen durch die Kühlmittel umfasst, wobei sich die aus der Zerkleinerung resultierenden Materialien in der umgebenden Flüssigkeit in Suspension befinden.

15. System nach einem der Ansprüche 12 bis 14, **dadurch gekennzeichnet, dass** mindestens ein Reaktor ein Modul zum Generieren der Mikrowellen zum Trocknen der Materialien umfasst.

16. System nach einem der Ansprüche 12 bis 15, **dadurch gekennzeichnet, dass** mindestens einer der Reaktoren mindestens ein Elektrodenpaar von Spitz- /Flach-Form umfasst.

17. System nach einem der Ansprüche 12 bis 16, **dadurch gekennzeichnet, dass** ein Reaktor eine vieleckige oder zylindrische Form mit kugelförmigem Boden aufweist.

18. Verwendung des Systems nach einem der Ansprüche 12 bis 17 zur Verwertung von Diamantstaub zum Erhalten von bestrahlten Diamant-Nanoteilchen.

Claims

1. Method for enhancing materials by pulsed power according to which a succession of electrical discharges are generated between at least two electrodes in a reactor receiving an ambient liquid as well as materials to be enhanced, wherein the succession of said electrical discharges produces, due to the energy, the frequency of electrical discharges, as well as due to the voltage between the electrodes and the switching time, a mechanical shockwave which is propagated on the materials and/or products to be treated in the reactor, **characterised in that**, during the implementation of said method, said ambient liquid is cooled by a continuous or carrousel cooling system, and **in that** after a first step of weakening by the mechanical shockwave thus produced, the materials are subjected to a succession of electrical discharges, of which the energy, the intensity, the voltage between the electrodes which generate them, the switching time and the discharge frequency are selected such that said discharges produce a grinding of the material by direct effect of the electrical discharges, said method making it possible to obtain particles on a nanometric scale.

2. Method according to claim 1, **characterised in that** the energy, the intensity, the voltage between the electrodes which generate them, the switching time and the discharge frequency are also selected such as the kinetic energy of the electrons emitted during the grinding of the material by direct effect of electrical discharges is between 0.5MeV and 1MeV.

3. Method according to one of claims 1 or 2, **characterised in that** it further comprises a step of collecting materials resulting from the grinding according to the diameter of the particles by the cooling system, said materials resulting from the grinding being suspended in the ambient liquid.

4. Method according to one of claims 1 to 3, **characterised in that** a drying of the materials by thermal induction due to a generation of microwaves is implemented, said drying step intervening from the steps of grinding by indirect and direct effect.

5. Method according to one of the preceding claims, **characterised in that** the energy from an electrical discharge of a succession of discharges producing a mechanical shockwave is between 1000 joules and 15000 joules, or more specifically between 5000 joules and 12000 joules.

6. Method according to one of the preceding claims, **characterised in that** the functioning frequency of a succession of discharges producing a mechanical shockwave is between 0.5Hz and 2Hz, or more specifically between 0.5Hz and 1Hz.

7. Method according to one of the preceding claims, **characterised in that** the energy from an electrical discharge of a succession of discharges producing a grinding of the material by direct effect of electrical arcs is between 100 joules and 1200 joules, or more specifically between 200 joules and 1000 joules.

8. Method according to one of the preceding claims, **characterised in that** the functioning frequency of a succession of discharges producing a grinding of the material by direct effect of electrical arcs is between 1Hz and 20Hz, or more specifically between 5Hz and 20Hz.

9. Method according to one of the preceding claims, **characterised in that** the dead time between two consecutive electrical discharges varies between 1ms and 1s, or more specifically between 10ms and 1s.

10. Method according to one of the preceding claims, **characterised in that** the switching time of a discharge of a succession of discharges is between 250ns and 2μs, or more specifically between 300ns and 900ns.

11. Method according to one of the preceding claims, **characterised in that** the enhanced material is diamond powder, to obtain diamond nanoparticles irradiated by irradiation, said irradiated nanoparticles being luminescent.

12. System for enhancing material by pulsed power comprising at least one reactor receiving an ambient liquid as well as the materials and/or products to be enhanced, as well as at least two electrodes and supply means capable of being controlled to generate between said electrodes, a succession of electrical discharges, said supply means and the control thereof being capable of generating electrical discharges such as the energy from these electrical discharges, the intensity thereof, the voltage between the electrodes, the discharge time and frequency produce a mechanical shockwave which is propagated on the materials to be treated in the reactor, **characterised in that** it further comprises continuous or carrousel cooling means adapted to ensure a cooling of the ambient liquid and that it comprises at least two reactor stages, one for the material weakening by a mechanical shockwave generated by indirect effect of electrical arc, as well as at least one other for the grinding of the materials by direct effect of electrical discharges, said system being adapted to obtain particles on a nanometric scale.

13. System according to claim 12, **characterised in that** the supply means and the control thereof are capable of generating electrical discharges such as the speed of the electrons passing through the environment to be enhanced, the energy stored in the condensers or coils, the intensity and the frequency of the electrical discharges and the voltage between the electrodes produce a kinetic energy from the electrons of between 0.5MeV and 1MeV.

14. System according to one of claims 12 or 13, **characterised in that** it further comprises means for collecting materials resulting from the grinding according to the diameter of the particles by cooling means, said materials resulting from the grinding being suspended in the ambient liquid.

15. System according to one of claims 12 to 14, **characterised in that** at least one reactor comprises a module for generating microwaves to dry the materials.

16. System according to one of claims 12 to 15, **characterised in that** at least one of the reactors comprises at least one pair of pointed/flat electrodes.

17. System according to one of claims 12 to 16, **characterised in that** a reactor has a polyhedral or cylindrical shape with a spherical bottom.

18. Use of the system according to one of claims 12 to 17, to enhance diamond powder, to obtain irradiated diamond nanoparticles.

FIG. 1

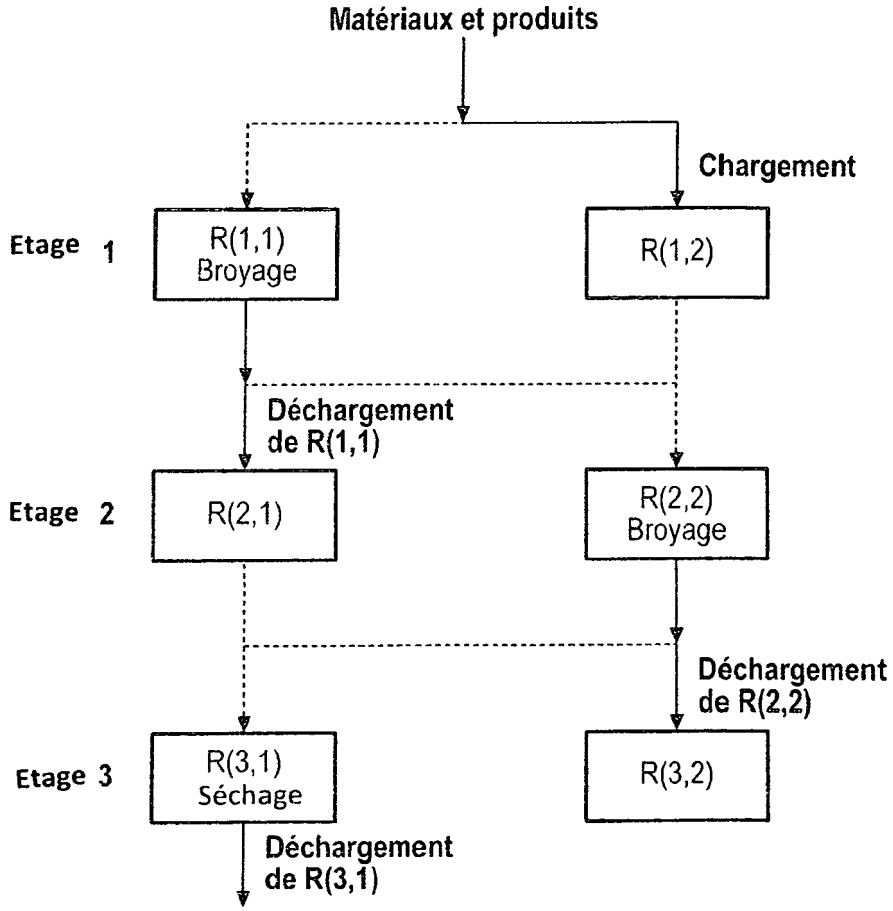

Matériaux et produits
Chargement
Etage 1
R(1,1)
Broyage
R(1,2)
Déchargement
de R(1,1)
Etage 2
R(2,1)
R(2,2)
Broyage
Déchargement
de R(2,2)
Etage 3
R(3,1)
Séchage
R(3,2)
Déchargement
de R(3,1)

FIG. 2

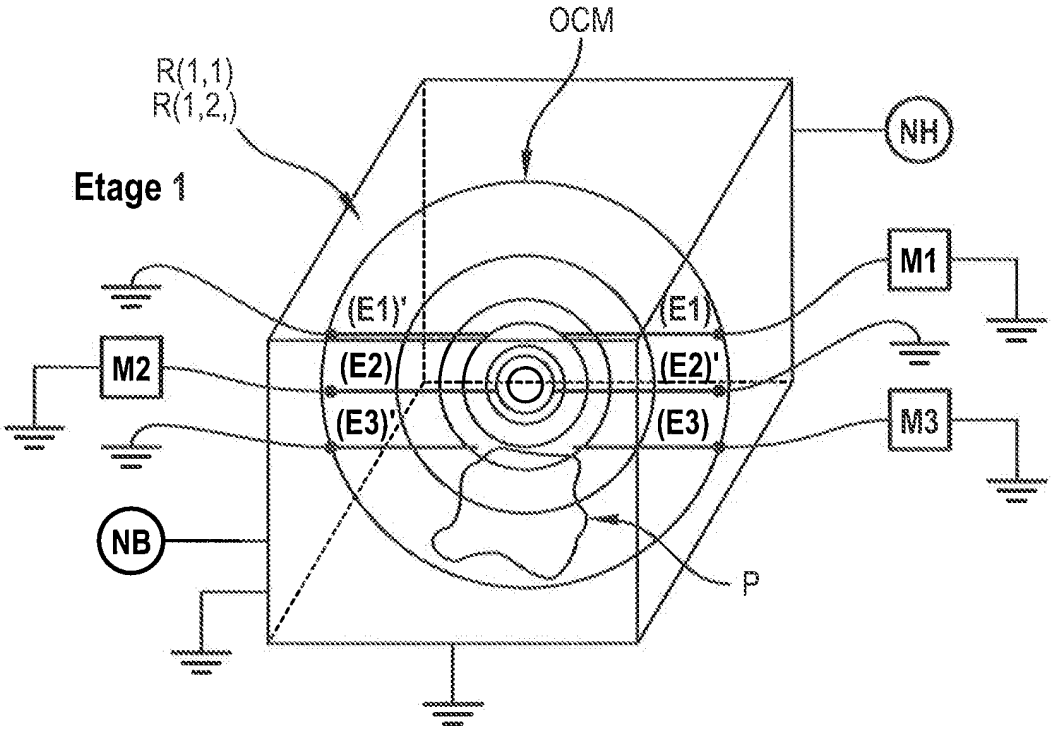

OCM
R(1,1)
R(1,2,)
Etage 1
NH
M1
M2
M3
NB
(E1)'
(E1)
(E2)
(E2)'
(E3)'
(E3)
P

FIG. 3

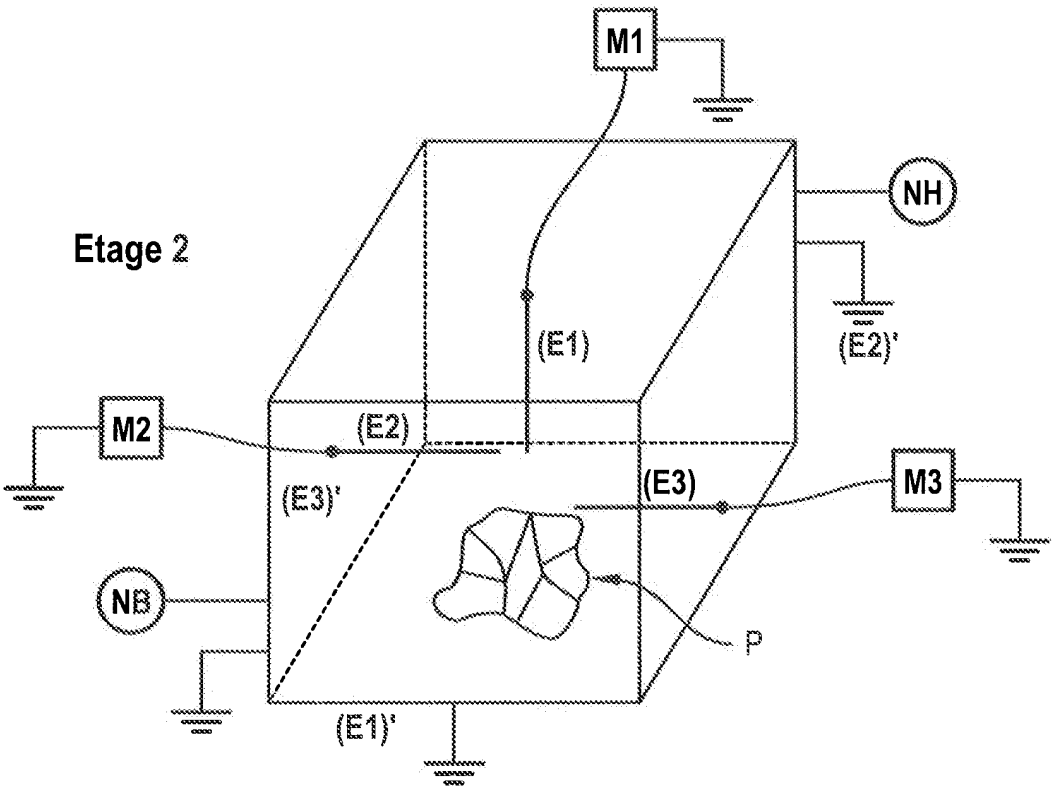

M1
Etage 2
NH
(E1)
(E2)'
M2
(E2)
(E3)'
(E3)
M3
NB
P
(E1)'

FIG. 4a

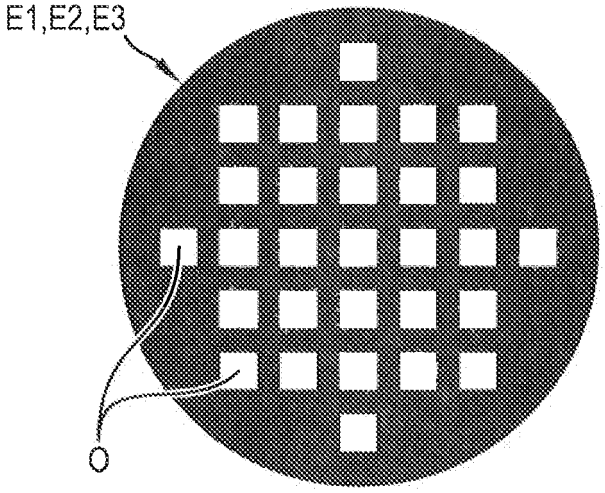


FIG. 4b

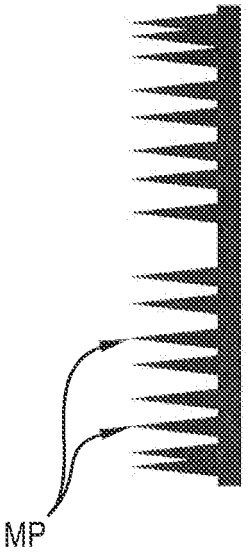


FIG. 5a

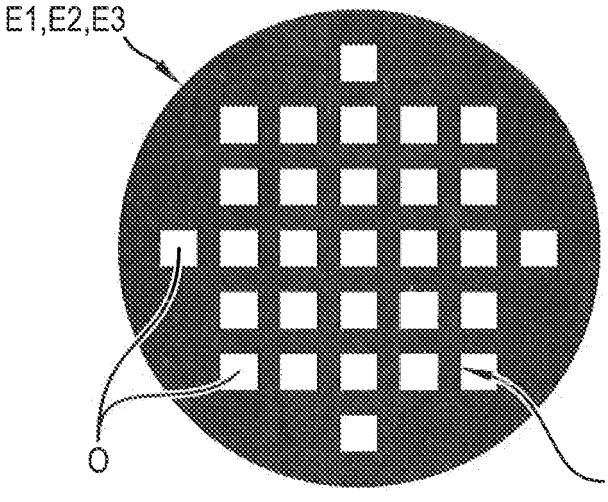


FIG. 5b

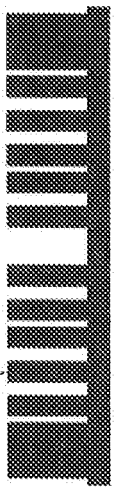


FIG. 6

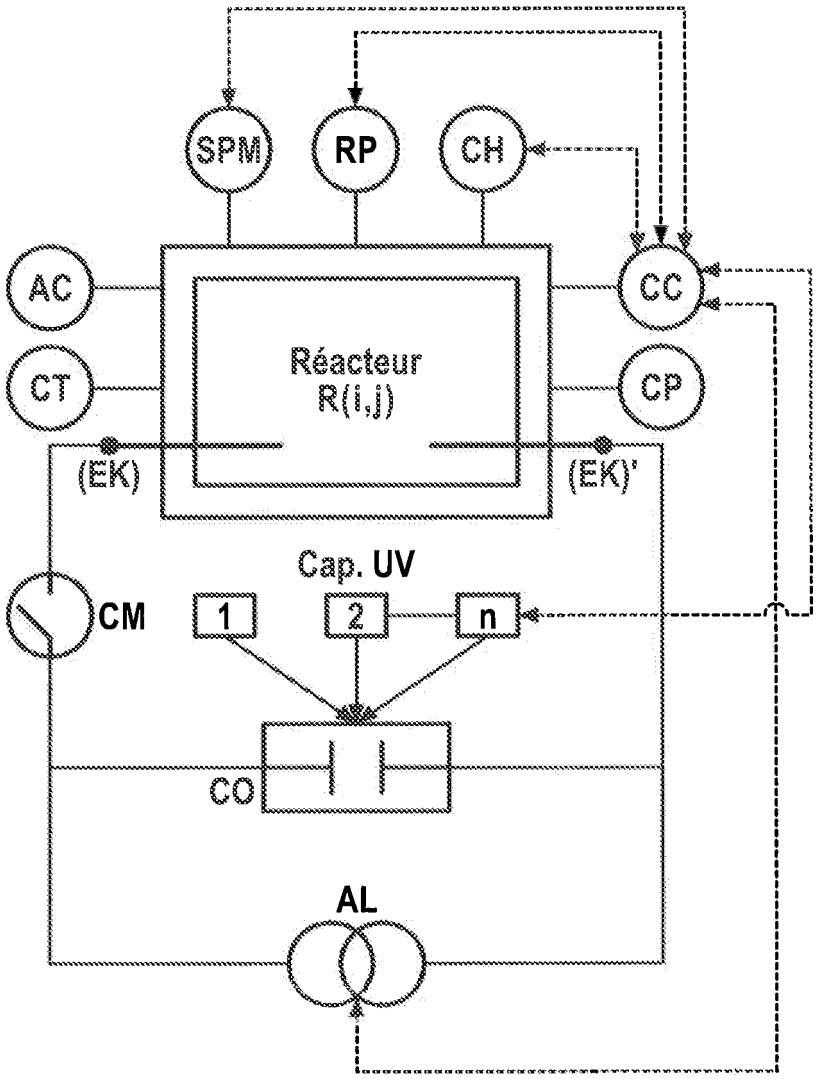


FIG. 7a

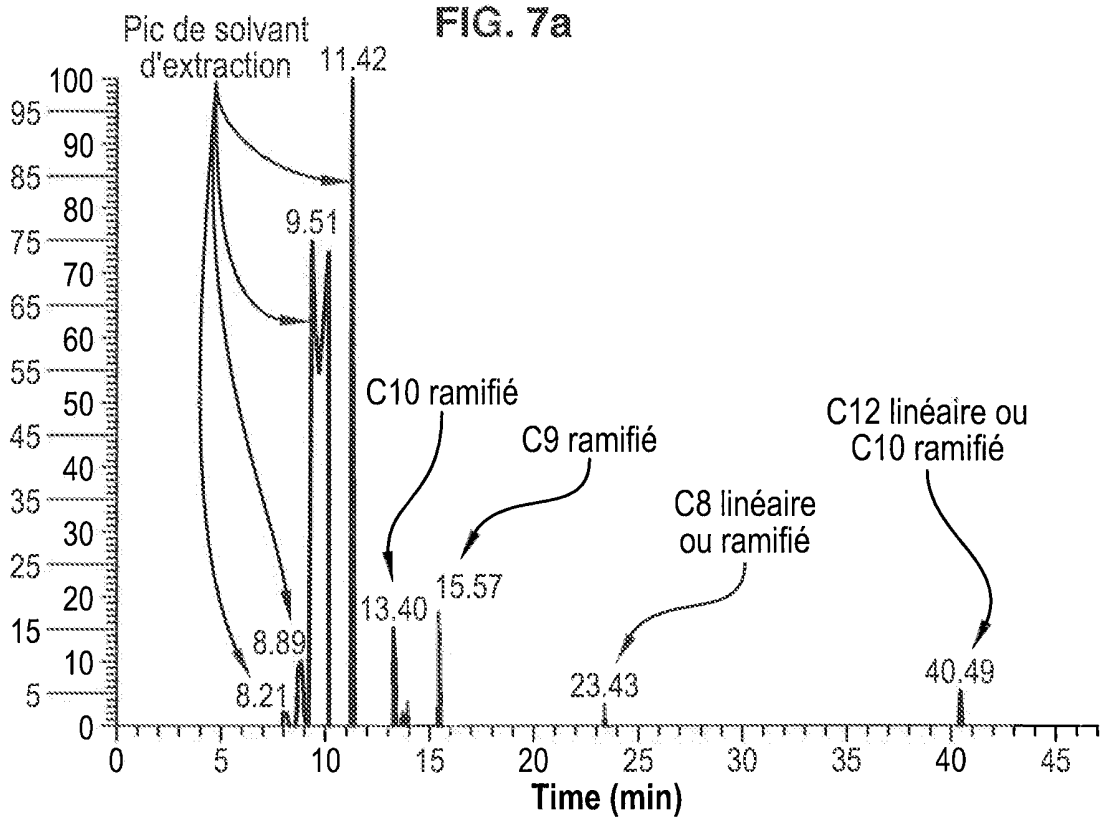

Pic de solvant d'extraction
11.42
9.51
C10 ramifié
C9 ramifié
C12 linéaire ou C10 ramifié
C8 linéaire ou ramifié
15.57
13.40
8.89
8.21
23.43
40.49
Time (min)

FIG. 7b

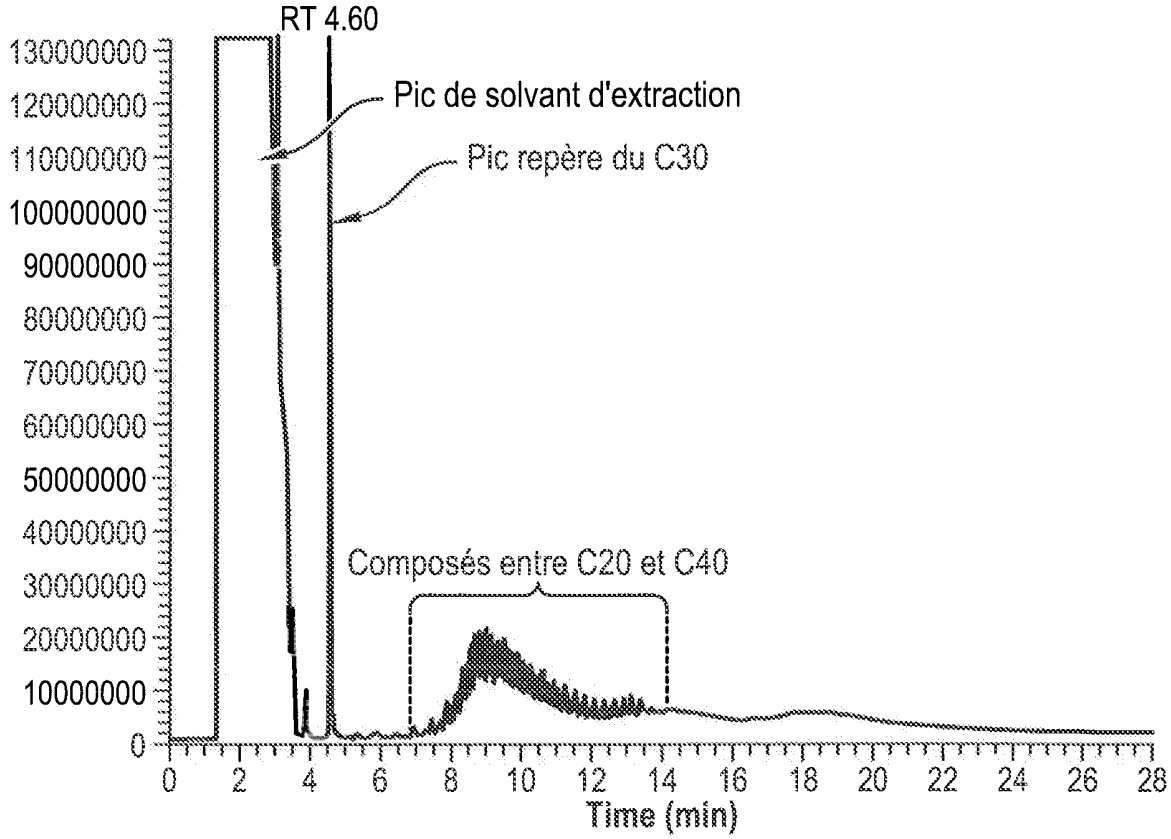

RT 4.60
Pic de solvant d'extraction
Pic repère du C30
Composés entre C20 et C40
Time (min)

Tableau 1

Granulométrie du diamant (µm)	180 - 300	50 - 70	20 - 50
Degré d'abrasivité (médiane)	1.39	1.55	1.63
Degré d'abrasivité (moyenne)	1.42	1.73	1.79

FIG. 8

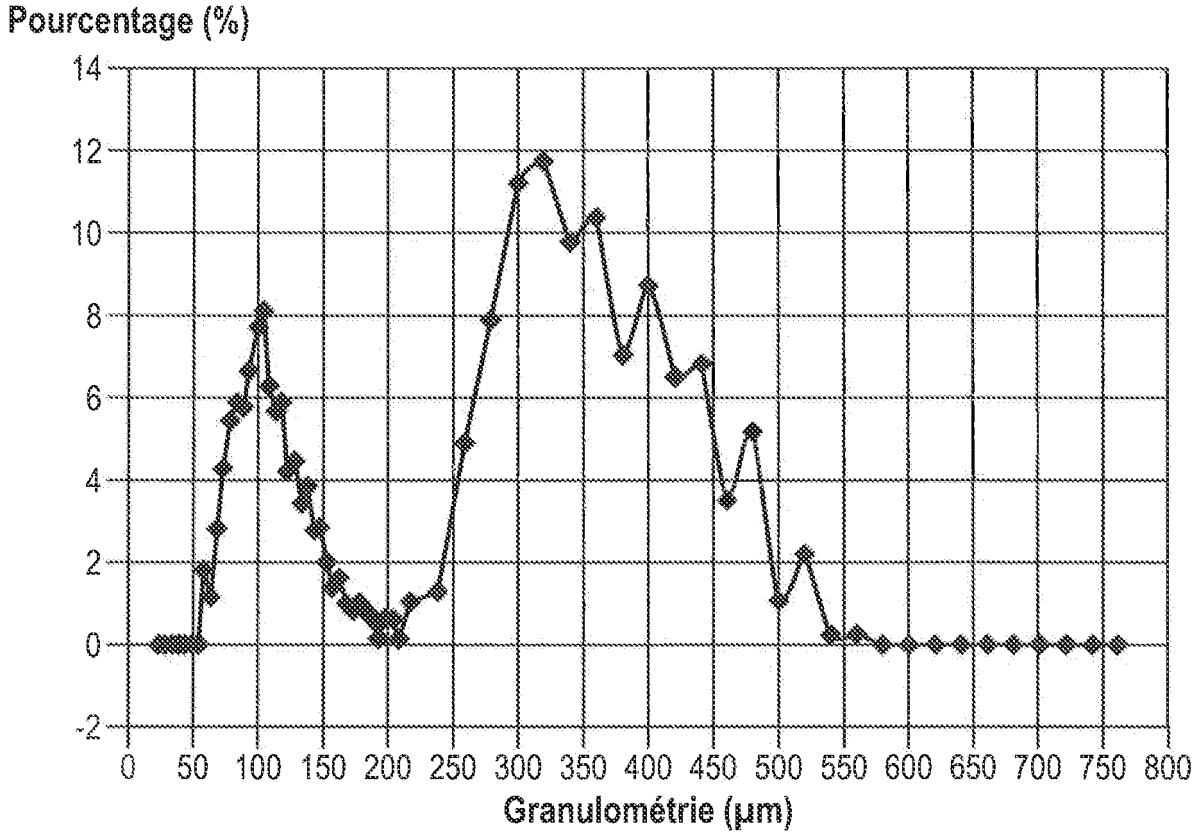
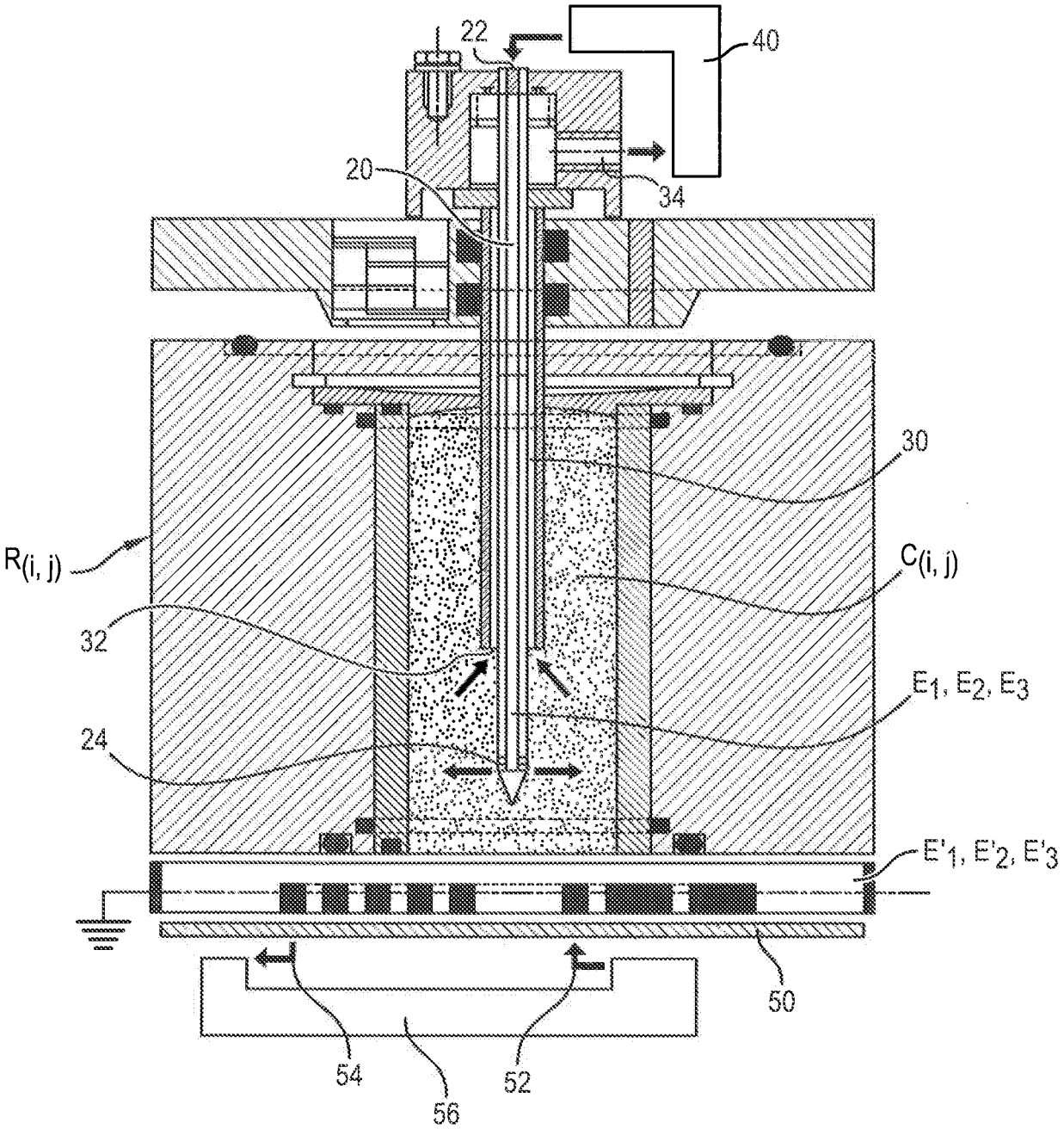


FIG. 9



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

- JP 10180133 A **[0005]**
- WO 2008017172 A **[0005]**
- WO 2005032722 A **[0005]**
- US 4540127 A **[0005]**
- CA 2555476 **[0005]**
- EP 1375004 A **[0005]**
- DE 102004041287 **[0005]**
- FR 0950945 **[0010] [0025] [0099] [0114]**