

Journée de restitution RECORD

Présentation des derniers résultats issus de
ses programmes d'études et de recherche

2008-07-04

" Dispersion de traceurs dans des plastiques
en vue du tri automatisé des déchets. Analyse
critique des méthodes envisageables et
premiers essais »

E. Maris¹, V. Massardier²

¹ MAPIE, ARTS ET MÉTIERS ParisTech

² IMP, UMR CNRS 5223 Ingénierie des Matériaux Polymères, INSA de Lyon



Sommaire

- Objectifs et contexte de l'étude
- Cahier des charges
- Résultats de la recherche bibliographique
- Essais

Contexte de l'étude

- Matières recyclées : Forte demande, peu d'offre
- Trier les gisements complexes
- Massifier la collecte pour diminuer les coûts de traitements et de tri (si bonne séparation, pas de substances toxiques)
- Améliorer la qualité du tri et donc des matières recyclées
- Limites des techniques de tri : basées sur des propriétés intrinsèques des polymères

Contexte de l'étude

- Détection de la signature d'un polymère: complexe
- Détection de la signature d'un système traceur dans un polymère: plus rapide
- Travail de thèse financé par RECORD et l'ADEME est en cours et comprend deux parties:
 - La dispersion, l'étude des matériaux tracés... (IMP-UMR 5223-INSA)
 - La détection des polymères à tracer en vue de leur tri, l'étude de leur cycle de vie... (ARTS et METIER ParisTech)

Objectifs de l'étude

Recherche exploratoire : Bibliographique+essais

- Techniques de **détection de signature** avec des traceurs dispersés dans des matériaux polymères
- Procédés de **tri automatisé** de ces matériaux, transposables à la **discrimination positive** du polypropylène (PP) dans un gisement de polymères mélangés.

Cahier des charges I

Conditions pour le choix du **système traceur**

- Non toxique et écotoxique
- Etre bon marché (env. 0.06€/kg pour l'automobile)
- Avoir une bonne détectabilité malgré la présence de pigments dans la matière (noir de carbone et peinture)
- Ne pas dégrader les propriétés fonctionnelles et le vieillissement du matériau
- Augmenter la sélectivité du PP
- Ne pas se dégrader dans le temps

Cahier des charges II

Critères de choix du mode de **détection et tri**

- Haut débit par seconde
- Détection par discrimination positive
- Tri automatisé existant
- Rendement et taux de pureté des matières séparées élevés
- Détection et tri des plastiques broyés de granulométrie d'environ 20mm
- Pas d'interférence avec les additifs du PP ou l'état de surface

Résultats de la recherche bibliographique

Usage traceurs non normalisé dans la
production des polymères

- peu d'applications industrielles sur les
polymères
- autres applications
- brevets

Systeme de detection et tri repondant au cahier des charges

Trois types de systeme de detection sont a etudier en particulier:

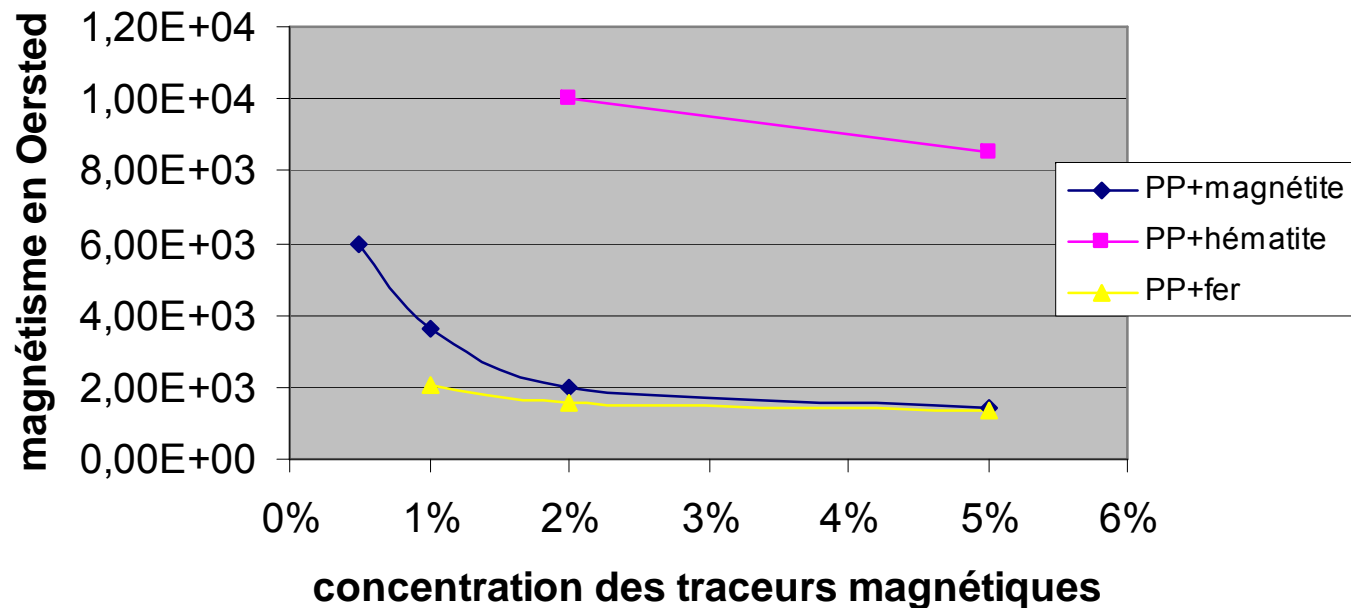
- Systeme de detection et de tri magnetique
- Systeme de detection par activation neutronique
- Systeme de detection spectrometrique

I-Tri magnétique principe

- Il faut une variation de flux pour qu'il y ait attraction des particules
- Les aimants haute intensité ont un champ magnétique d'environ 10^6 A/m et ont comme application le tri des paramagnétiques
- Le tri se fait par contact
- L'aimantation ne doit être trop forte afin de pouvoir éjecter les particules après tri

I-Tri magnétique: expérimentation

Déplacement de particules en plastique magnétique en fonction du magnétisme et de la concentration en traceur

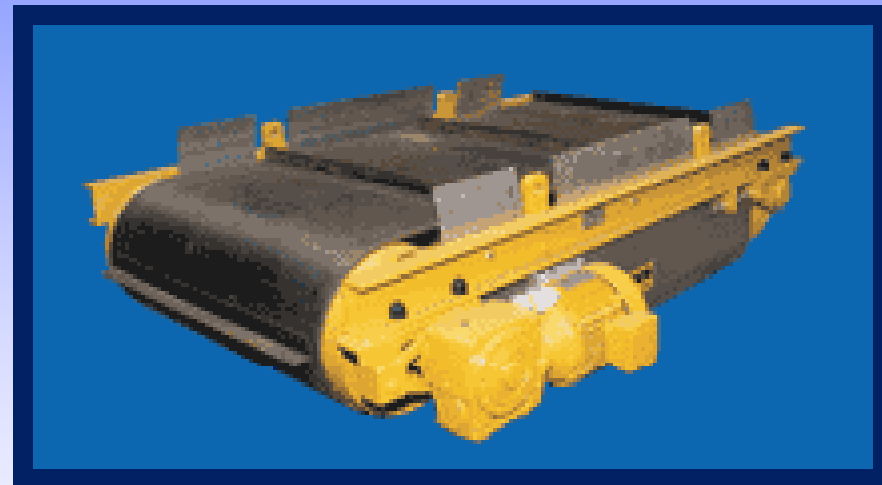


I-Tri magnétique

Polymère/Traceurs magnétiques	Champ magnétique: polymère/traceur (A/m)	Commentaire
Aimant haute intensité	10^6	
Fer doux	10^5	😊
Magnétite	10^5	😊
Hématite	10^6	😊 😞
Polymag additive	10^5	😊
Charbon actif magnétique	10^6	😊 😞

I-Tri magnétique

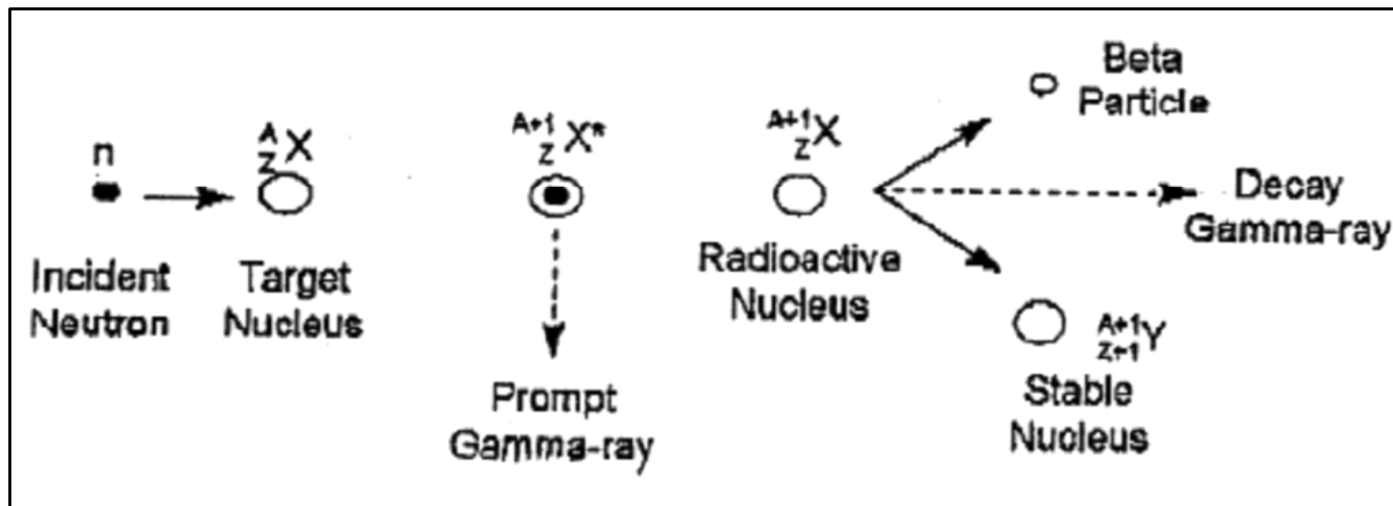
Machine de tri magnétique ERIEZ



Machine Raoul Lenoir

II-Activation neutronique

- Irradier un échantillon par un flux de neutrons;
- Formation d'isotopes instables par réactions nucléaires;
- Identification et quantification des spectres de rayons émis



II-Activation neutronique

Activation neutronique	Type d'excitation	commentaires
Source de neutrons	atomique	<ul style="list-style-type: none">☺ rapide, fiable☺ analyse même si mauvais état de surface☺ bonne sécurité☺ machines automatisées industrielles☹ pas d'essais réalisés avec des traceurs (terre rares)

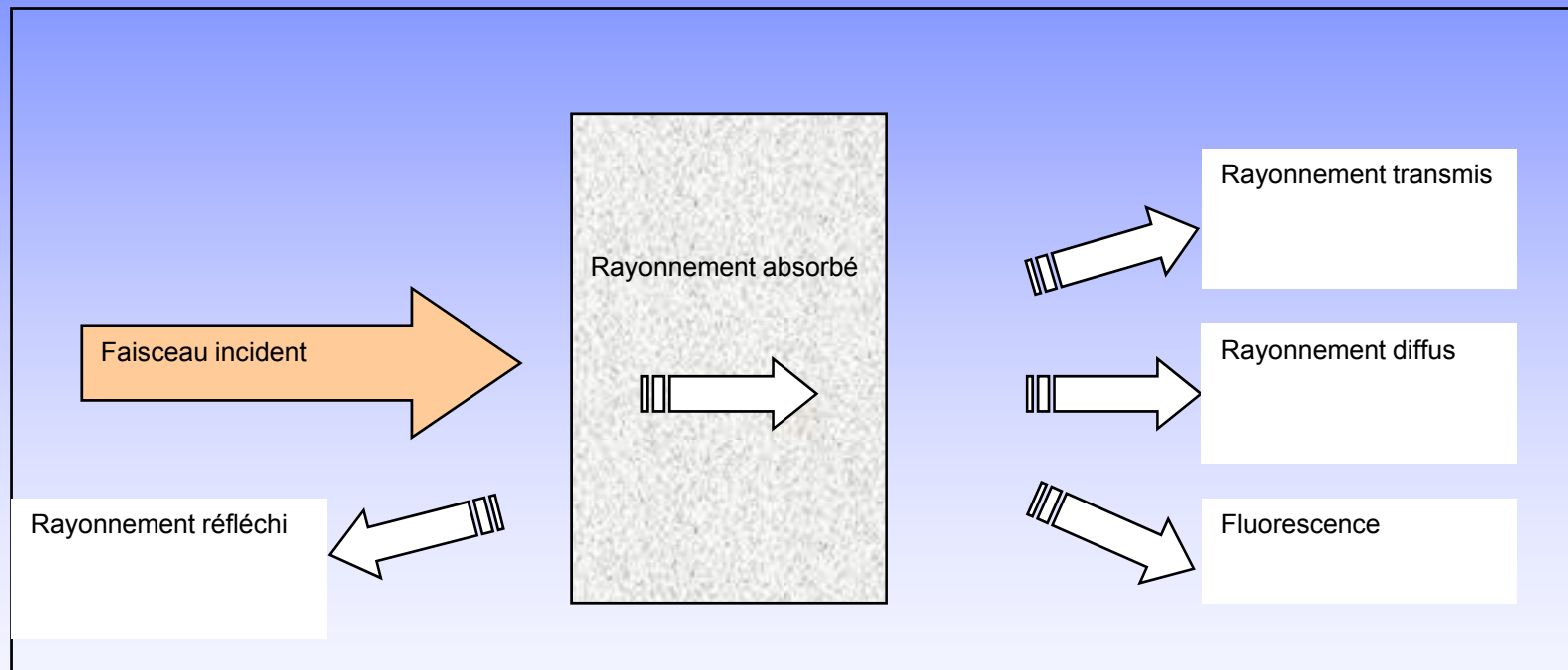
II-Tri par activation neutronique

- Machine EADS Soderm



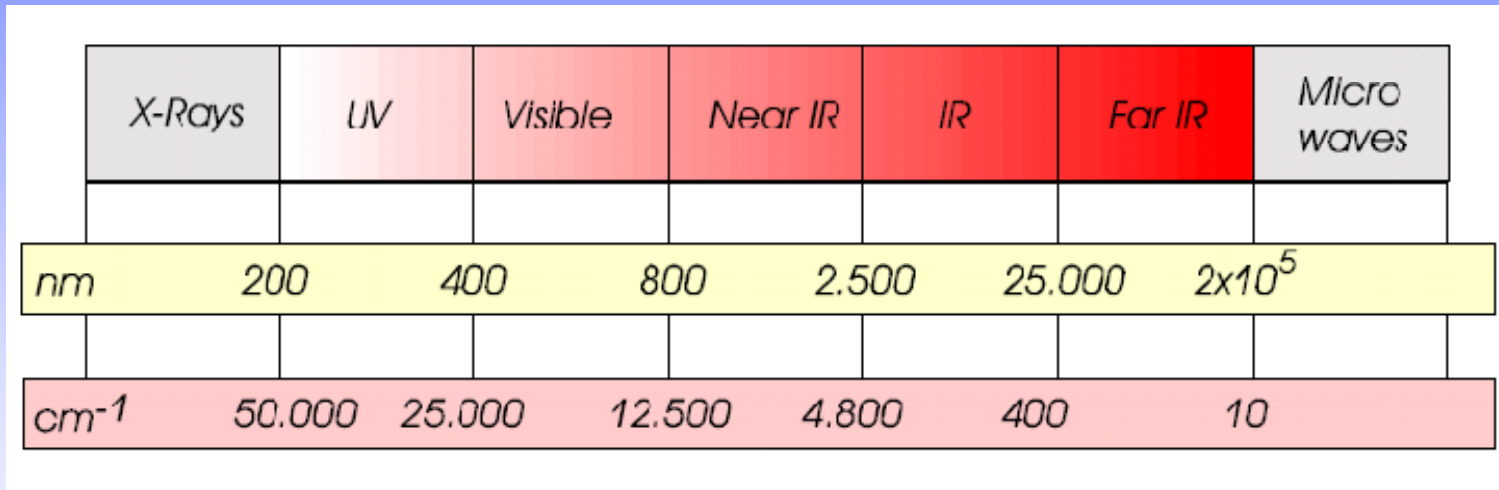
III-Principe de la spectrométrie

- Interaction matière/lumière



III-Principe de la spectrométrie

- Spectre



TRI OPTIQUE

Type de rayonnement	Longueur d'onde	Type d'excitation mesurée	Commentaires
Rayon X	<100 nm	Electronique (fluorescence)	<ul style="list-style-type: none"> ☺ Pas de problème avec le noir de carbone ☹ Limité dans la détection d'élément de numéro atomique élevé ☺ Bonne vitesse de détection ☺ Lignes automatisées déjà existantes. ☺ Traceurs potentiels déjà identifiés par certaines entreprises
Ultra violet UV Lointain Proche	100 à 200 nm 200 à 350 nm	Electronique (fluorescence)	<ul style="list-style-type: none"> ☹ Risque de fluorescence de la matrice polymère pouvant nuire à la détection des traceurs ☹ Fluorescence dans le visible, signal atténué par le noir de carbone ☺ Lignes automatisées déjà existantes
Infra Rouge IR Proche Moyen Lointain	0.8 à 2.0 µm 2 à 16 µm 16 à 300 µm	Vibration des liaisons atomiques Electronique (fluorescence)	<ul style="list-style-type: none"> ☹ Le noir de carbone gêne la détection dans le NIR ☺ Peu de fluorescence de la matrice polymère. ☺ Lignes automatisées déjà existantes et très performantes ☺ Le noir de carbone ne gêne pas la détection dans le MIR. ☺ Peu de fluorescence de la matrice polymère. ☹ Lignes automatisées existantes ☹ Nécessite une préparation de l'échantillon

III-Détection par fluorescence X

- Machine Mogensen, Austin Al...



IV-Scénarios possibles de tri du PP de couleur sombre/système traceur

Détection optique	Tri automatisé	Traceurs/polymère	concentration	essais	col orant	faisabilité
Tri magnétique	Industriel	Traceurs magnétiques	0,1 à 1%	Industriel	😊	😊😊
Activation neutronique	industriel	Terres rares, métaux	ppm	∅	😊	😊
Fluo X	industriel	Terres rares, Cl, S, Ca	ppm	Pilote	😊	😊😊
Fluo UV	Industriel	Terres rares	ppm	Pilote	😞	😊😞
Absorption IR	NIR industriel MIR ∅	∅ ∅	∅ ∅	∅ ∅	😞 😊	😞 😞

Conclusions

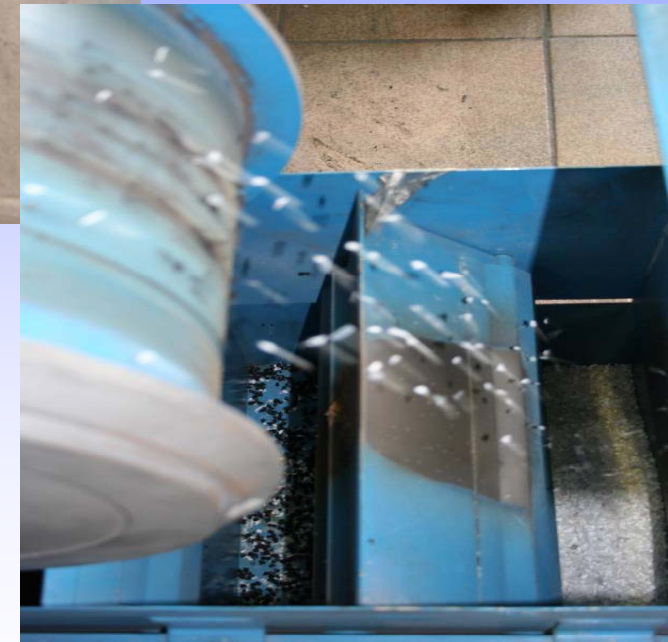
Les technologies sont appropriées

- Tri automatisé industriel
- Limites pour les plastiques sombres
- Faisabilité pour la détection magnétique et la Fluorescence X

Essais : traceurs magnétiques

- → Réalisation d'éprouvettes
- PP/hématite
- PP/magnétite
- En vue d'un tri magnétique semi industriel (Raoul Lenoir)
- En vue de l'analyse de la tenue des propriétés mécaniques

Essais de détection et de tri magnétique

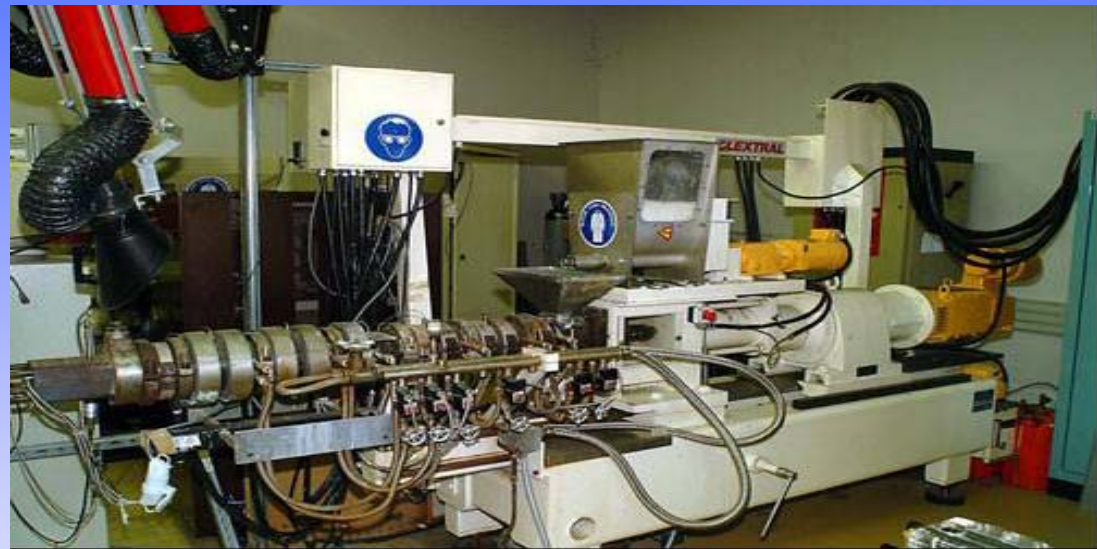


Résultats d'essais : Tri magnétique

Essai 1SLT, Magnétite 1%, d=266,4kg/h, pour l= 11cm, d= 3,6t/h pour l=150cm				
Essai 1	M initial	M final	rendement	Taux de pureté
C+T1	1010	980	97%	99,9%
C	1010	980		
FM		60		
Essai 2 SLT, Magnétite 1%, d=55,66kg/h pour l=11cm, d=723kg/h pour l=150cm				
Essai 2	M initial	M final	rendement	Taux de pureté
C+T1	750	720	96%	100%
C	750	740		
FM		40		
Essai 3 SLT, Charbon actif magnétique 4%, d=55,66kg/h pour l=11cm, d=723kg/h pour l=150cm				
Essai3	M initial	M final	rendement	Taux de pureté
C+T2	310	280	90%	100%
C	310	340		
FM		0		
Essai 4 ROLLAP, Charbon actif magnétique 4%, d=74,32kg/h pour l=10cm, d= 740kg/h pour l= 100cm				
Essai 4	M initial	M final	rendement	Taux de pureté
C+T2	330	320	97%	99,9%
C	330	340		
FM		0		
Essai 5 ROLLAP , Hématite 2% d=74,32kg/h pour l=10cm, d= 740kg/h pour l= 100cm				
Essai 5	M initial	M final	rendement	Taux de pureté
C+T3	800	700	88%	100%
C	800	900		
FM		0		

Dispersion de Traceurs dans le PP

- Mise en oeuvre



Comportement mécanique en traction

Eprouvette PP	Module (MPa)		σ_e (MPa)		σ_r (MPa)		Δl (%)	
	moyenne	Ecart type	moyenne	Ecart type	moyenne	Ecart type	moyenne	Ecart type
PP extrudé injecté	743,3	41,6	32,28	0,22	38,20	0,63	964,5	22,6
+ 2 vol % Neo	745,5	31,8	32,62	0,35	36,52	0,59	941,0	25,3
+ 2 vol % Hem	760,9	20,3	33,08	0,10	38,52	0,39	1007,7	9,2
+ 2 vol % Mag	718,8	32,6	32,87	0,31	37,91	0,65	1033,5	32,6

Pas de dégradation des propriétés mécaniques.
Bonne tenue au vieillissement.

Conclusion des essais

- Parmi les matériaux étudiés, la magnétite semble être une bonne solution, ce traceur à comme inconvénient de colorer la matière
- L'hématite & le NC magnétique donnent aussi de bons résultats mais nécessitent des intensités d'aimantation plus importantes
- Ces traceurs sont peu coûteux, ils colorent la matière mais n'ont pas d'effets à concentrations faibles sur les propriétés mécaniques des polymères