



RECY-COMPOSITE

Recyclage de matériaux composites :
approche transfrontalière vers une économie circulaire
Événement de clôture

Recyclage van composiet materialen:
een grensoverschrijdende aanpak naar een circulaire economie
Slotevent



17/09/2020, Webinar

14.30 RECY-COMPOSITE - Recyclage de matériaux composites

Recyclage mécanique, développement de systèmes intumescents, recyclage chimique (solvololyse)

- CTP – Jean-Michel Clanet

Développement d'un procédé de recyclage global pour la récupération de fibres de carbone



- Crepim - Raphaël Lorigny

Innovative recycling strategy for thermoplastic composites development in intumescent systems



- Certech – Mathieu Dubois

Recyclage des matériaux composites thermodurs par solvololyse



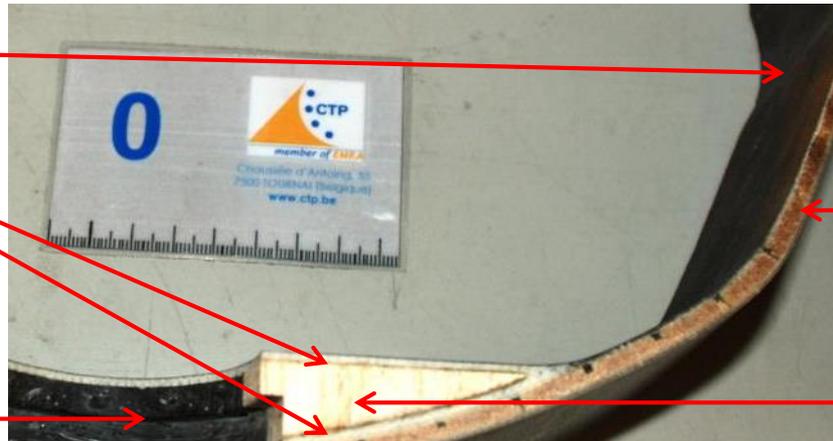
- VKC - Centexbel - Wim Grymonprez

Conclusion



Développement d'un procédé de recyclage global pour la récupération de fibres de carbone

Epoxy /
fibre de
verre



Mousse
PUR

Bois

Epoxy / Fibres
carbone

- Composition typique de pales d'éoliennes, bateaux de plaisance, équipements sportifs, automobiles...
- Objectif : Séparer les matières à haute valeur ajoutée (CFRP) pour la solvolysse pour la récupération des fibres de carbone

Broyage - Libération des constituants

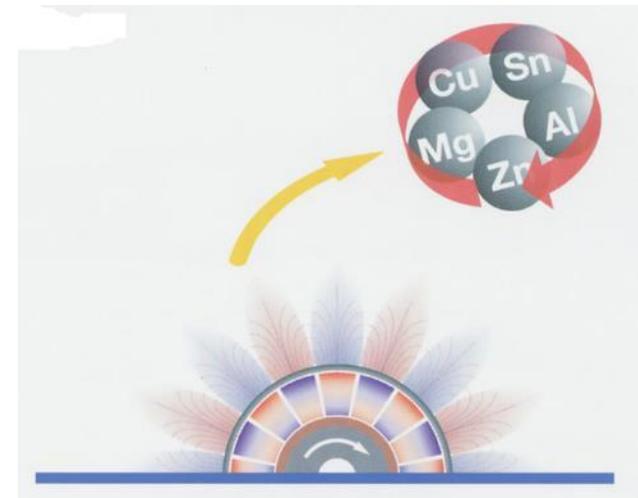
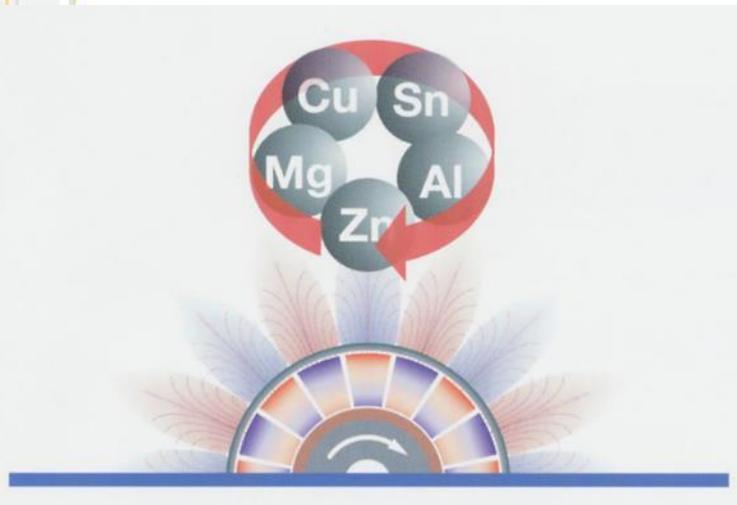
- Shredding – libération des constituants

	Bois	CFRP	GFRP	Mousses /Mixtes GFRP
Proportion	10%	20%	40%	30%



- Criblages pour optimiser les procédés en aval

- Aciers : séparation magnétique
- Cu, Al, Zn, alliages... : Courants de Foucault (Eddy current separator)
 - Induction par une roue polaire composée d'aimants à polarité inversée, provoquant un champ magnétique à haute fréquence
 - Facteur de forme : inopérante sur fils de cuivre



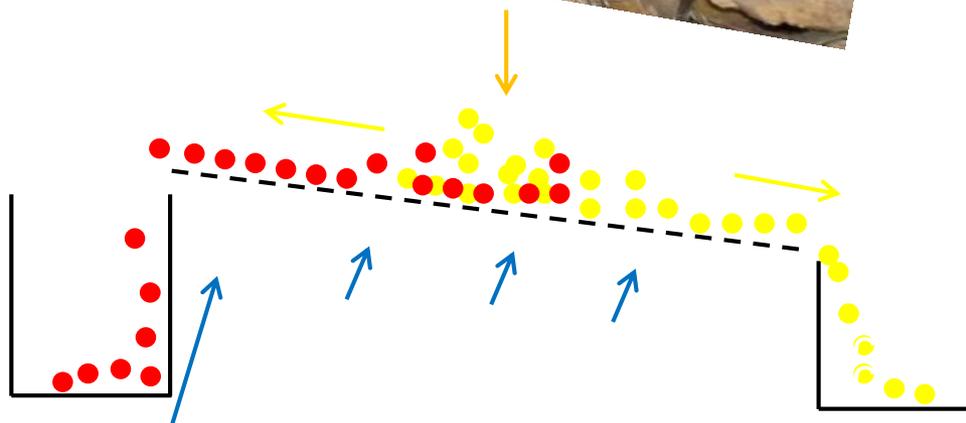
Séparation par densité

- Table densimétrique : Élimination du bois (et mousse)

- Lourds



- Légers

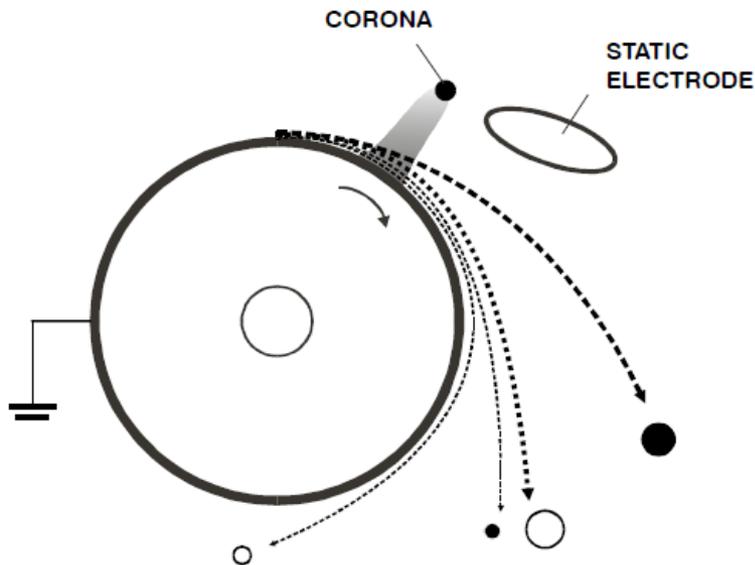


- 6 % en masse
- 23 % en volume

- Autre application : récupération fils de cuivre

Séparation électrostatique

- Application habituelle : séparation métal / plastiques

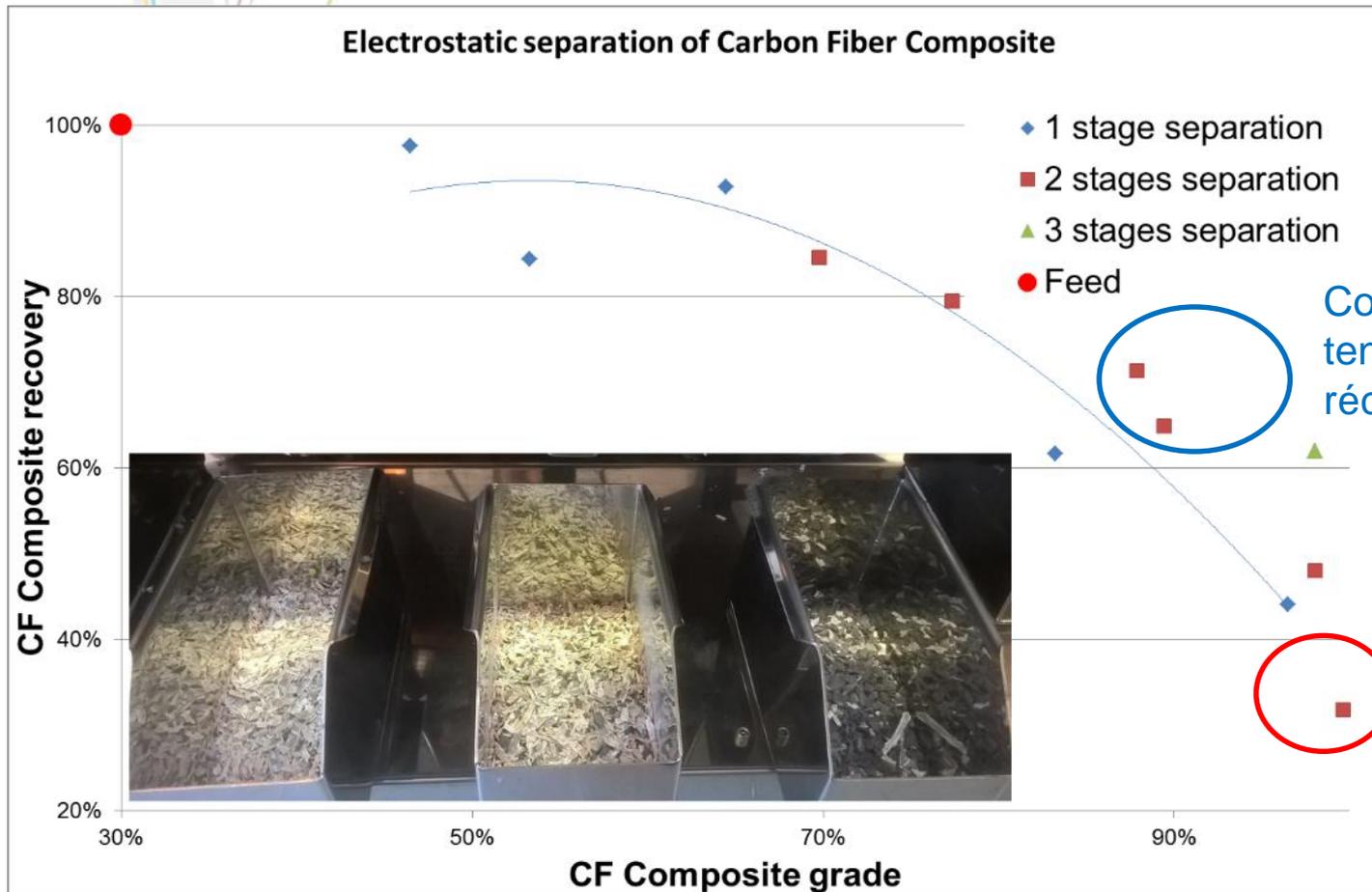


Matériaux	Conductivité électrique ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)
Métaux	$10^3 - 10^5$
Fibres de Carbone	10^2
Fibres de verre	$10^{-14} - 10^{-15}$
Epoxy	$1 \cdot 10^{-14}$
Polyéthylène	$2.5 \cdot 10^{-14}$

- Fuseau granulométrique étroit
- Matière > 0,1 mm (fines trop conductrices)

Séparation électrostatique

- Paramètres : vitesse de rotation, position des volets séparateurs, nombre de passages...



Compromis
teneur (90 % CFRP) /
récupération (70 %)

Optimisation teneur
(99% CFRP)

- Valorisation de fibres de carbone: 5-8 k€/t, soit 0,6-1 k€/t de matière initiale (20 % de CFRP)
- Procédé de démantèlement manuel et de tri : 2-4 k€/t => **Trop élevé!!!!**
- Procédé automatisé de broyage et de séparation : 0,5-0,8 k€/t 
- Marge potentiellement disponible pour les procédés aval (solvolyse) : jusqu'à 0,5 k€/t de matière initiale, soit 2,5 k€/t de CFRP en alimentation solvolyse

14.30 RECY-COMPOSITE - Recyclage de matériaux composites

Recyclage mécanique, développement de systèmes intumescents, recyclage chimique (solvololyse)

- CTP – Jean-Michel Clanet

Développement d'un procédé de recyclage global pour la récupération de fibres de carbone



- Crepim - Raphaël Lorigny

Innovative recycling strategy for thermoplastic composites development in intumescent systems



- Certech – Mathieu Dubois

Recyclage des matériaux composites thermodurs par solvololyse



- VKC - Centexbel - Wim Grymonprez

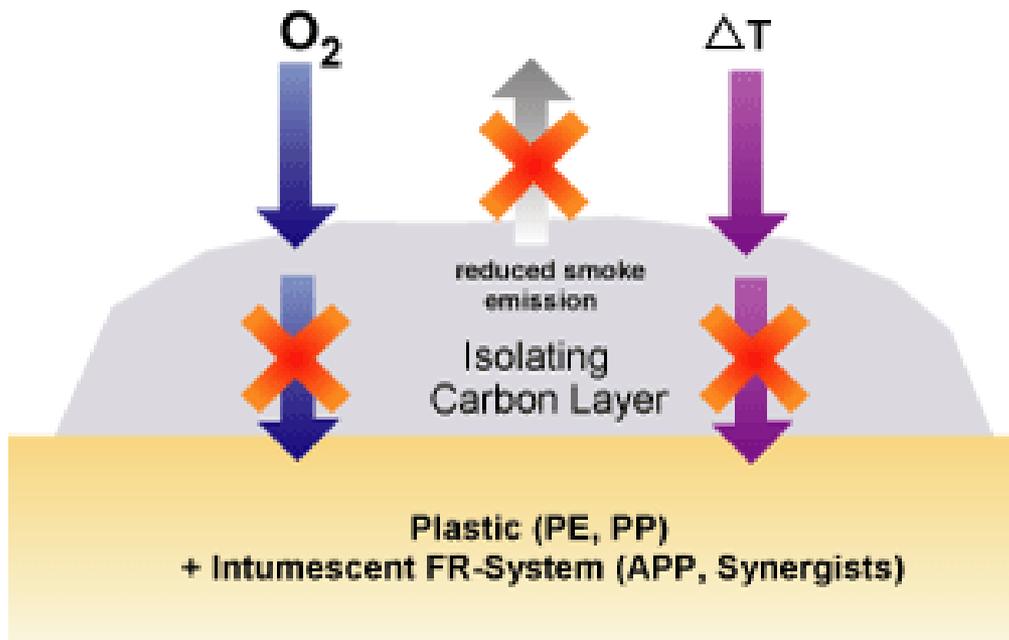
Conclusion



General introduction

- **Concept and mechanism of intumescence:**

=> **Intumescence:** formation of an expanded insulating protective layer through carbonization and simultaneous foaming (thermal barrier)



=> System acting in condensed phase, isolating the material from the heat and oxygen

General introduction

- **Concept and mechanism of intumescence:**

→ **Combining:**

Acid source
 => Initiates the carbonization



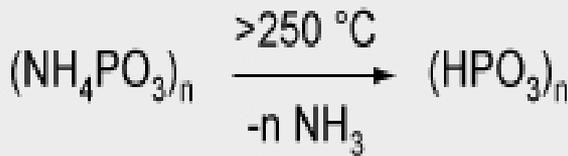
Carbon source
 => Forms the carbon char



Blowing agent
 => Produces gaseous products



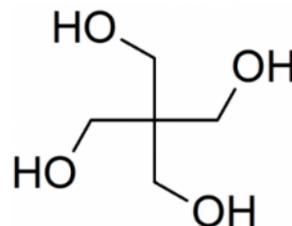
Decomposition of the acid source to yield an inorganic acid (ex: Ammonium polyphosphate APP)



in situ aenyuration of the carbon source

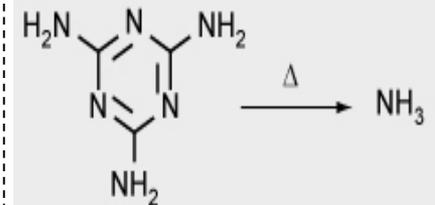
The number of C conditions the quality of the char and the number of reactive -OH its formation speed

Ex: Pentaerythritol (PER)



Causes the char to swell

Ex: Melamine



Development of FR formulations

- **Identifying sources of waste plastics:**

Thermoplastic composite parts from the automotive sector made of 30% glass reinforced Polyamide 6



Elimination of impurities + shredding (knife mill)



Fineness ~ 2 mm

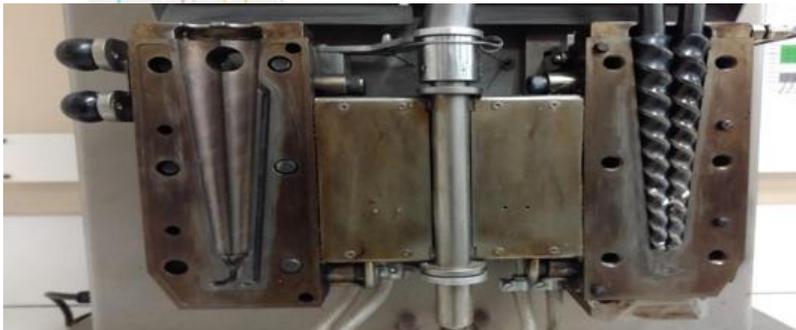
Micronization of plastic granules thanks to a mixer mill (cryogenic grinding)



Fineness ~ 5 µm

- **Making process:**

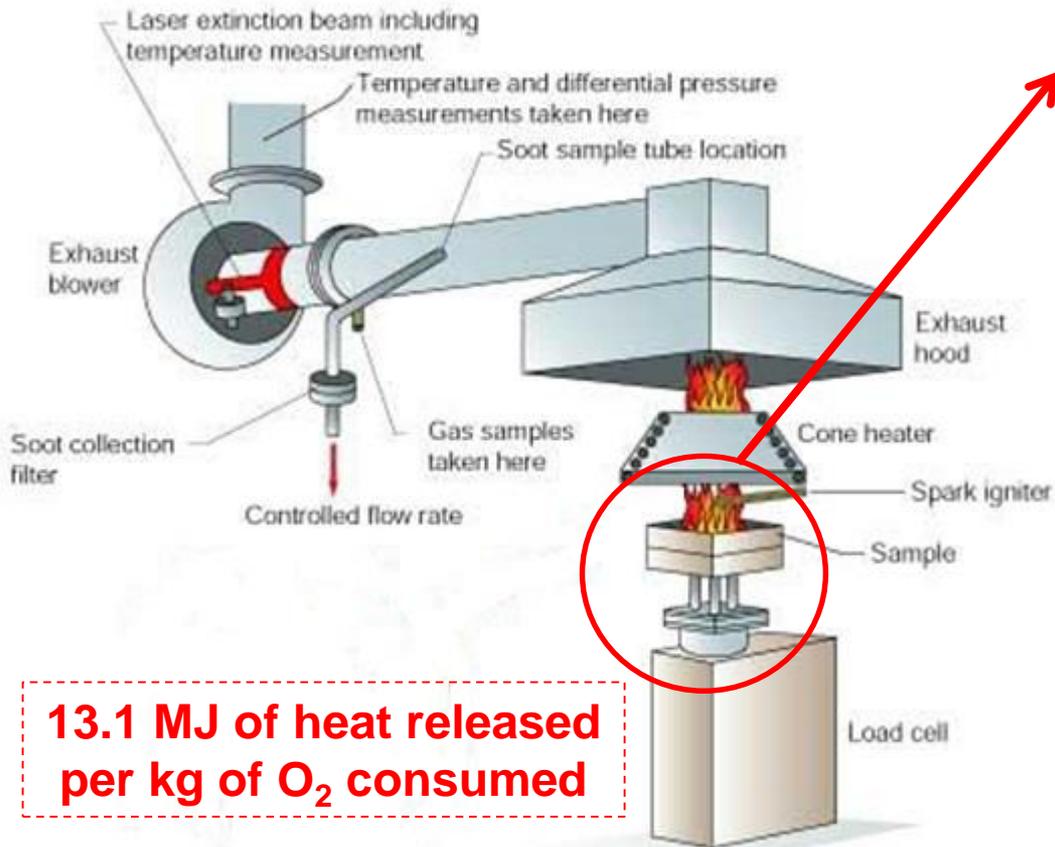
⇒ Compounding (twin screw extrusion) + thermoforming of test samples with standard dimensions



17-09-2020

Reaction to fire properties

- Standard test according to ISO 5660-1:



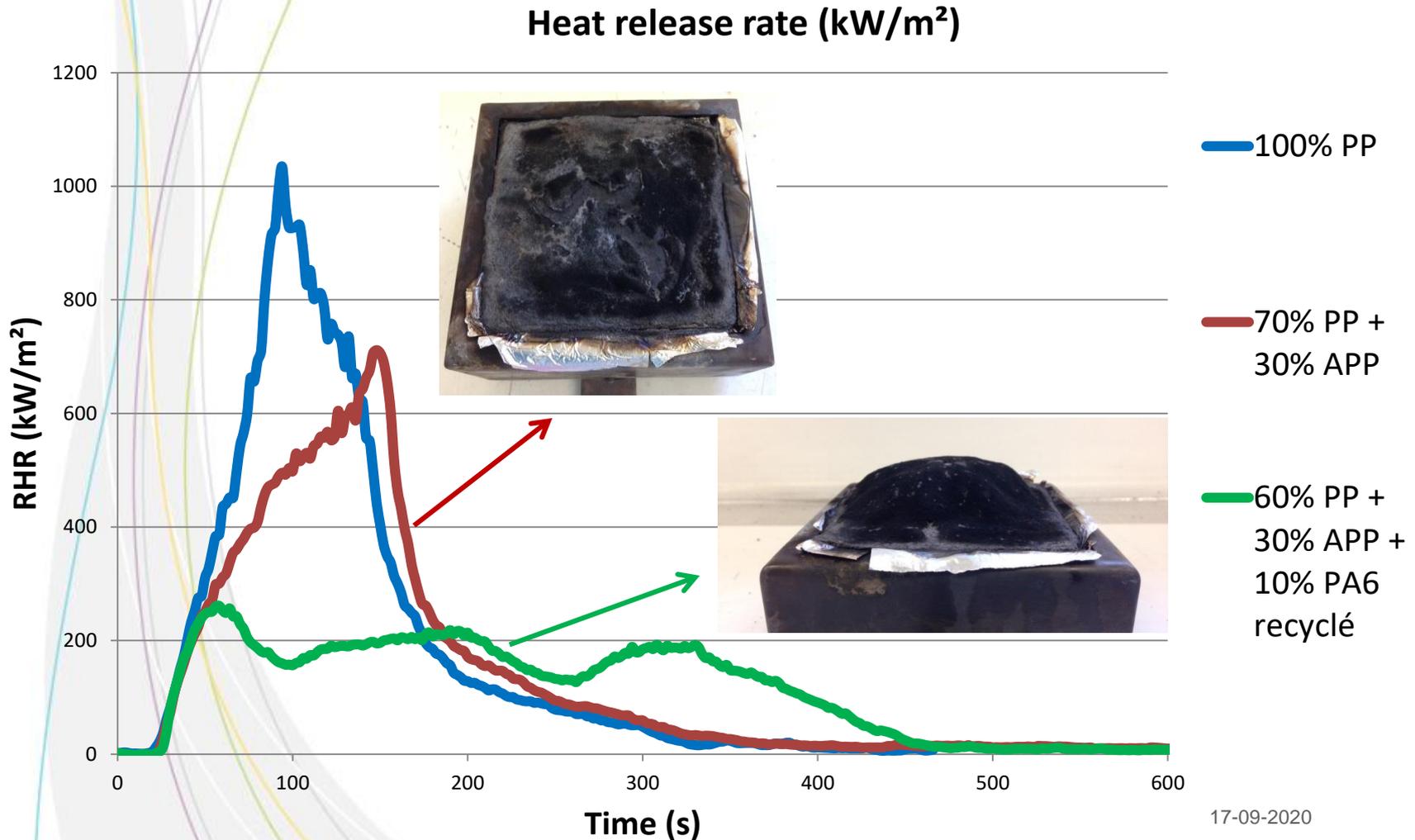
13.1 MJ of heat released per kg of O₂ consumed



- ✓ Assessing the **heat release rate** and **smoke production rate** of a specimen exposed in the horizontal orientation to controlled levels of irradiance
- ✓ Assessment of the **mass loss** of the sample

Reaction to fire properties

- **Tests results:** using an irradiance of 50 kW/m² (simulating a developed stage of a fire)



Reaction to fire properties – Main results

- *Assessment of the efficiency of recycled PA6 acting as carbon donor in a non-charring matrix (PP)*
- ⇒ Highlight of the synergistic effect of the use of recycled PA6 in intumescent blends (decrease by 65% of the peak heat release rate in comparison with the formulation made with PP and APP only)
- *Assessment of the variation of carbon donor's nature*



Glass reinforced recycled PA6

VS



Non-reinforced non-recycled PA6

VS



Pentaerythritol

- ⇒ No significant differences of the carbonization efficiency noticed between a glass reinforced recycled PA6 and a non-reinforced non-recycled PA6
- ⇒ Substitution of PER (« classic » carbon donor) by recycled PA6 leads to the same peak and total amount of heat released (but degradation kinetics differ)

Reaction to fire properties – Main results

- *Comparison of two recycled PA6 coming from two different sources*



- ⇒ No significant differences of the carbonization efficiency noticed between two glass reinforced recycled PA6 coming from two different sources with different ageing conditions (incorporated in both PP and PC matrices)
- *Assessment of the impact of ageing of the carbon source (PA6) on the efficiency of the carbonization :*
 - ⇒ Different ageing conditions assessed: thermo-mechanical ageing (5 and 10 extrusion cycles) and humid ageing (4 weeks at 23°C and 15% RH + 4 weeks at 23°C and 90% RH)
 - ⇒ Moderate degradation of the performance of the intumescent formulations when incorporating aged carbon source (recycled PA6)

Mechanical properties – Main results

- 5 formulations assessed – Tensile tests according to EN ISO 527-1

Formulation	Young's Modulus (MPa)	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)
100% PP	1850	34.7	> 200
70% PP + 30% APP	2260	28.8	> 200
60% PP + 30% APP + 10% PA6 (non water-assisted extrusion)	3390	27.5	3.8
60% PP + 30% APP + 10% PA6 (water-assisted extrusion)	2160	28.7	7.2
58% PP + 30% APP + 10% PA6 + 2% PPgMA	3320	32.2	3.1

- ⇒ Significant loss of ductility of the formulations made of PP/APP/PA6
- ⇒ Significant increase of the rigidity of the formulations incorporating the intumescent blend
- ⇒ Water-assisted extrusion enables to increase the elastic region, while limiting the fragility of the material (elongation at break increases by 47%) and its rigidity (Young's Modulus decreases by 36%)
- ⇒ Incorporation of PPgMA inside the intumescent formulation made of PP/APP/PA6 enhances the tensile strength

14.30 RECY-COMPOSITE - Recyclage de matériaux composites

Recyclage mécanique, développement de systèmes intumescent, recyclage chimique (solvolyse)

- CTP – Jean-Michel Clanet

Développement d'un procédé de recyclage global pour la récupération de fibres de carbone



- Crepim - Raphaël Lorigny

Innovative recycling strategy for thermoplastic composites development in intumescent systems



- Certech – Mathieu Dubois

Recyclage des matériaux composites thermodurs par solvolyse



- VKC - Centexbel - Wim Grymonprez

Conclusion



Recyclage des matériaux composites thermodurs par solvolyse

**Epoxy / Fibres de carbone
(Polyester / Fibres de verre)**



↑
Broyage
< 5mm



Solvolyse (pyrolyse)



↑
Eau
(+ co-solvant + additif)

Filtration



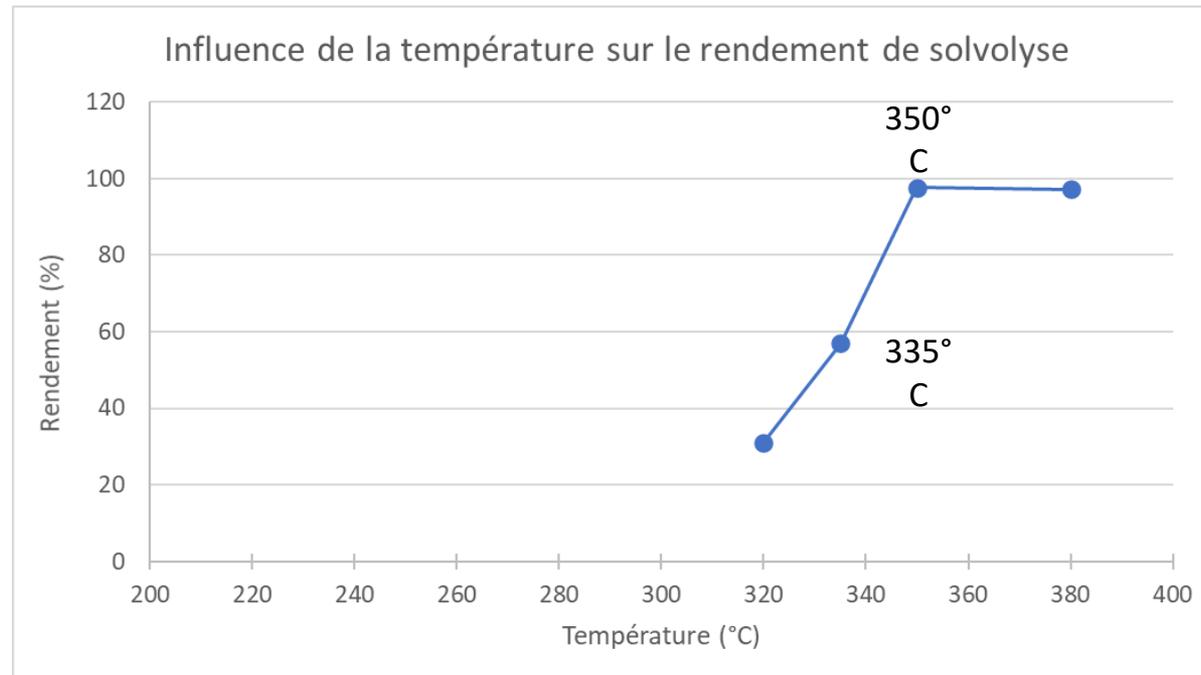
Solides
(fibres de
carbone)



Phase
liquide

↓
Produits gazeux (pression résiduelle)

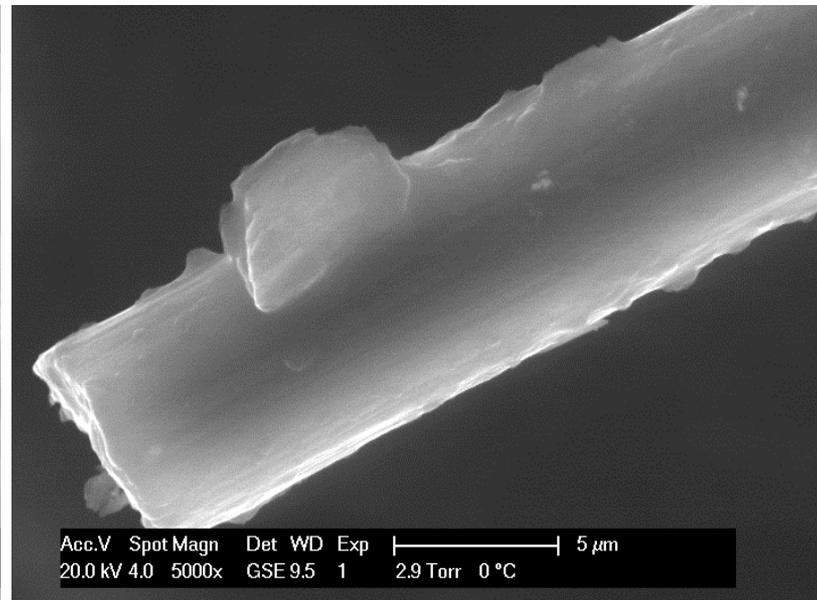
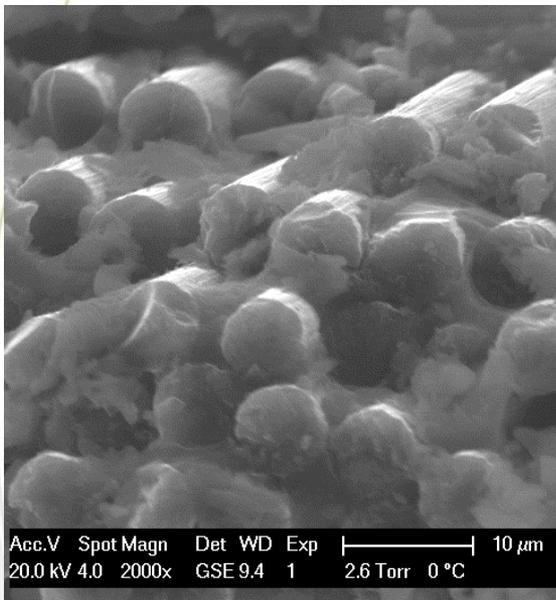
Recyclage des matériaux composites thermodurs par solvolyse



Conditions opératoires : Eau seule, conditions sub/supercritiques

Recyclage des matériaux composites thermodurs par solvolyse

RECY-COMPOSITE



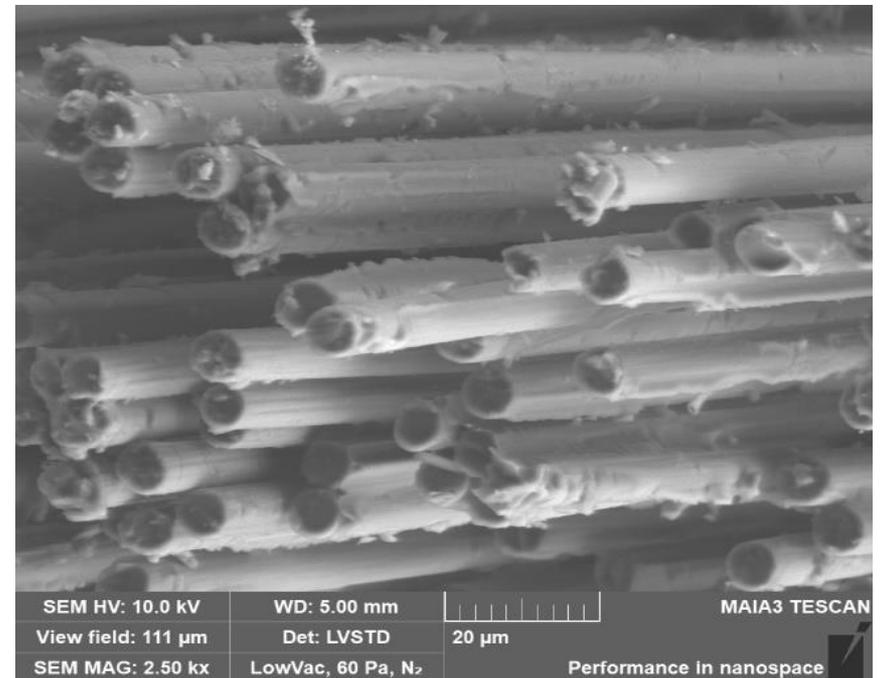
Conditions opératoires : Eau seule, conditions sub/supercritiques

Recyclage des matériaux composites thermodurs par solvolyse

RECY-COMPOSITE

Utilisation d'un co-solvant avec l'eau

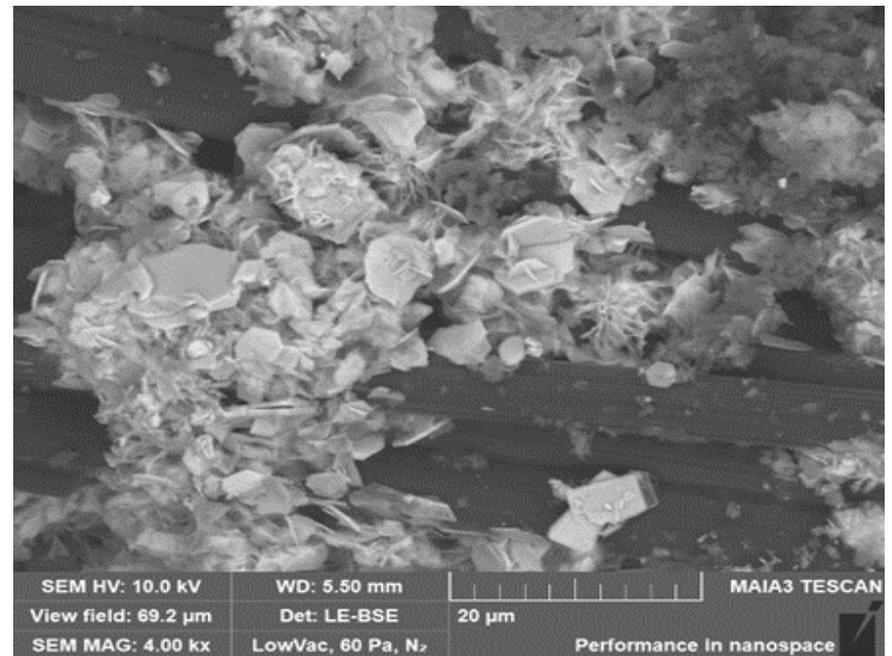
- Diminution de la température de travail de 350 à 335°C
- Temps de réaction divisé par 2



Recyclage des matériaux composites thermodurs par solvolyse

Recherche sur des catalyseurs de solvolyse

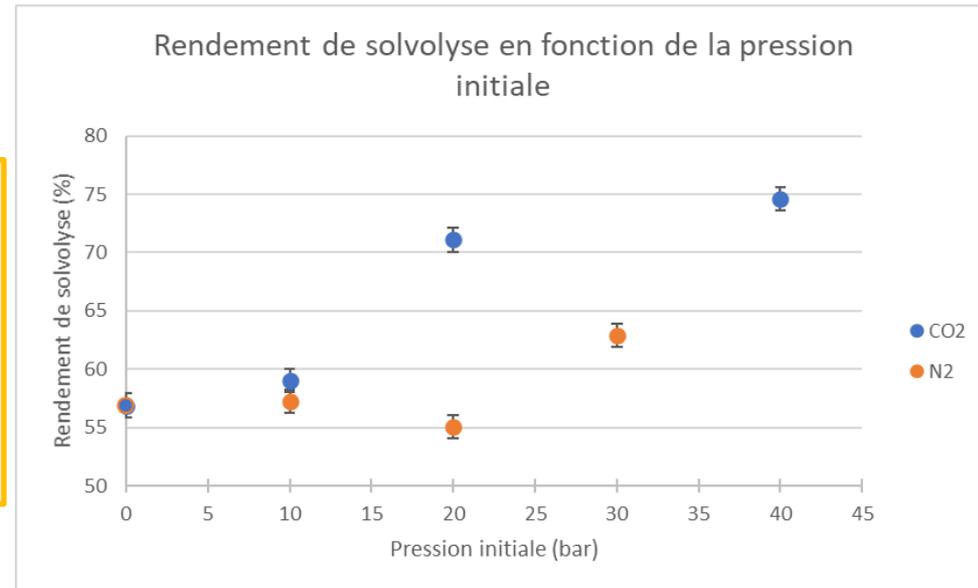
- But : Diminuer la température de solvolyse et accélérer la réaction
- Problème : résidus inorganiques présents même après lavage



Recyclage des matériaux composites thermodurs par solvolysse

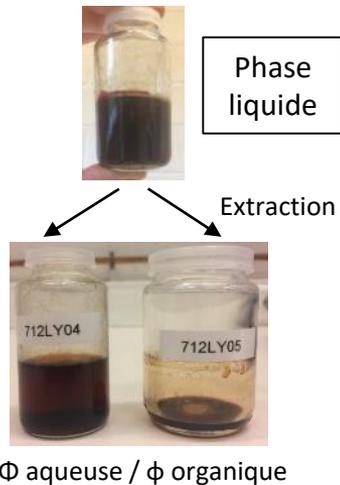
Recherche sur une amélioration du procédé de solvolysse

- Utilisation de CO₂ supercritique pour favoriser l'action du solvant
- Rendement de solvolysse augmenté de 20% à conditions opératoires équivalentes



Recyclage des matériaux composites thermodurs par solvolyse

GC-MS



Phase liquide :
Composés majoritaires

■ **Phase aqueuse**

- Alcools de basse masse molaire
- Amines

■ **Phase organique**

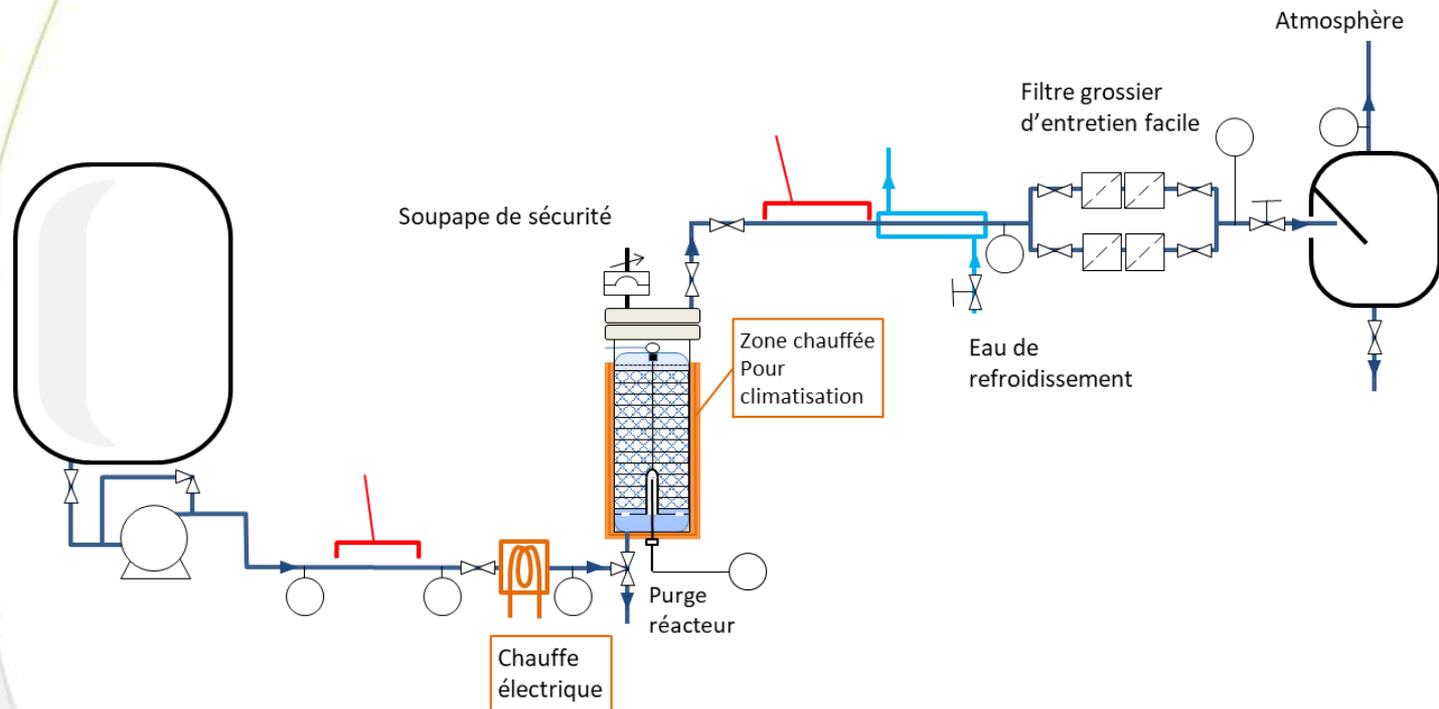
- Solvant d'extraction
- Alcools de basse masse molaire
- Phénol + dérivés
- Dérivés du benzène / de la pyridine
- Amines
- Cétones cycliques et linéaires

Plus de 50 molécules
!!

(pour tous les essais
de solvolyse réalisés)

Recyclage des matériaux composites thermodurs par solvolyse

RECY-COMPOSITE



Recyclage des matériaux composites thermodurs par solvolyse

- Un procédé semi-continu est envisageable
- Il faudra toutefois tester la possibilité de combiner plusieurs des technologies étudiées (CO₂ + utilisation de co-solvant) et valoriser les phases liquides
- Sans cela, le procédé ne sera pas rentable

14.30 RECY-COMPOSITE - Recyclage de matériaux composites

Recyclage mécanique, développement de systèmes intumescents, recyclage chimique (solvololyse)

- CTP – Jean-Michel Clanet

Développement d'un procédé de recyclage global pour la récupération de fibres de carbone



- Crepim - Raphaël Lorigny

Innovative recycling strategy for thermoplastic composites development in intumescent systems



- Certech – Mathieu Dubois

Recyclage des matériaux composites thermodurs par solvololyse



- VKC - Centexbel - Wim Grymonprez

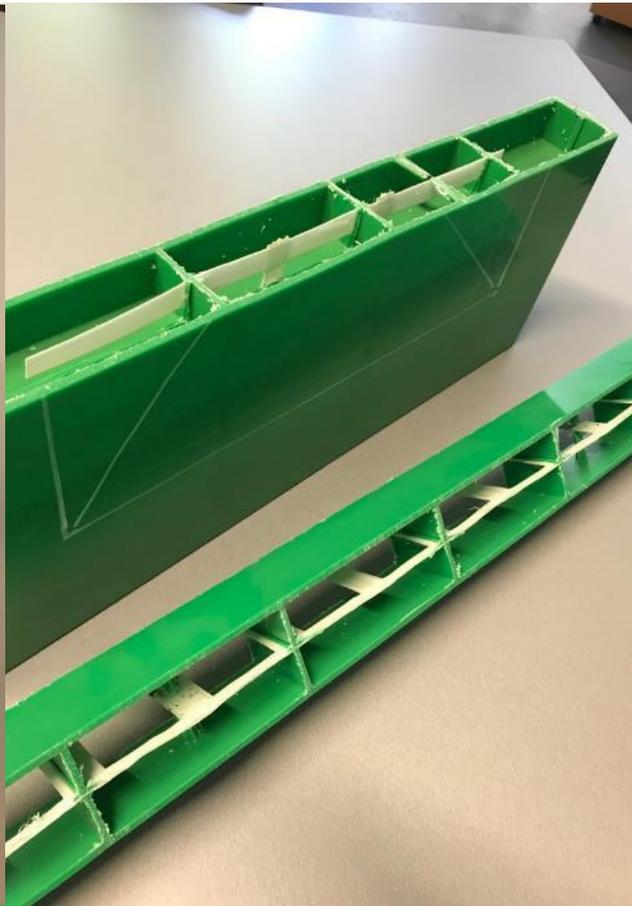
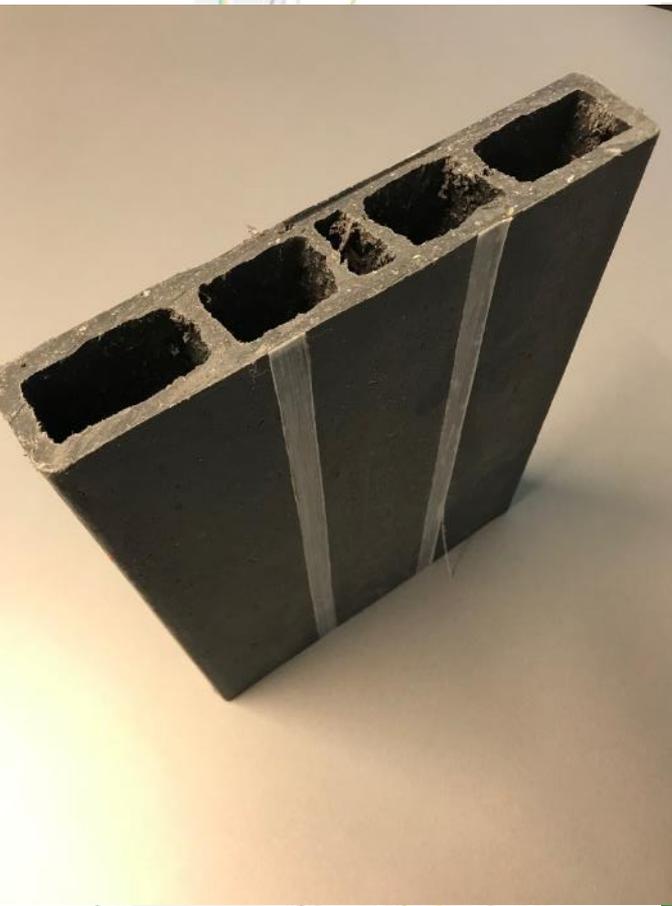
Conclusion



Conclusion

Coopération entre deux entreprises de la zone transfrontalière :
renfort continu fibre de verre thermoplastique

⇒ composite thermoplastique recyclable



Conclusion

Composite textile recyclé



Conclusion

Etude UMI

Questionnaire

- à >5000 professionnels actifs dans des domaines très divers
- sur le recyclage des composites polyester-fibres de verre

Contexte / Problématique

68 réponses

Recyclage des composites : un problème ?

84% des réponses sont favorables



0 Non (0%) 11 Partiellement (16%) 33 Oui (48%)
24 Complètement (35%)

Besoin marché

67 réponses

Votre entreprise est-elle concernée ?

73% des réponses sont favorables



18 Non (26%) 49 Oui (73%)

Type de matériaux

58 réponses

Pour quels matériaux ?

100% des réponses sont favorables



5 Resine (8%) 10 Fibre de carbone (17%)
12 Fibre de verre (20%) 31 Composite (53%)

Type de source

61 réponses

Déchet à recycler ou source de matière 1ère ?

100% des réponses sont favorables



31 Déchets (50%) 28 Matière première (45%)
2 Les deux (3%)

Conclusion

Rapport UMI est en accord avec les résultats générés dans le projet

- Les producteurs des composites sont conscients du problème de recyclage
- L'utilisation de produits recyclés à base de fibres de verre est peu répandue
- Problème de performance du composite recyclé

Les professionnels et leur entreprise notamment les grands groupes sont conscients de leur fonctionnement actuel et cela devient une préoccupation pour eux de changer leur mode de fonctionnement. En effet, aujourd'hui, la plupart des entreprises se débarrassent de leurs déchets sans penser à les recycler ou les ré-utiliser. Ces déchets sont principalement des matériaux composites.

Malgré cela, ils sont nombreux (près des 3/4) à être prêt à intégrer des matériaux issus du recyclage dans leur processus.

Des interrogations sont présentes, au niveau des performances des matériaux issus du recyclage, ce qui peut créer un frein dans certaines industries (aéronautique, aérospatiale). Mais comme les professionnels l'ont suggéré, il est possible de réutiliser ces matériaux pour des produits n'ayant pas forcément besoin de spécificités techniques de pointe dans l'ensemble des domaines. De plus, des domaines comme l'automobile acceptent la réutilisation des matériaux.

