



(12) **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:
10.02.2016 Bulletin 2016/06

(51) Int Cl.:
B07C 5/34 (2006.01) B07C 5/346 (2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **15177996.4**

(22) Date de dépôt: **23.07.2015**

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

(72) Inventeurs:
• **CHAMBELLAN, Dominique**
78000 VERSAILLES (FR)
• **LEGOUPIL, Samuel**
75013 PARIS (FR)
• **REVERCHON, Philippe**
91330 YERRES (FR)

(30) Priorité: **07.08.2014 FR 1457679**

(74) Mandataire: **Brevalex**
95, rue d'Amsterdam
75378 Paris Cedex 8 (FR)

(71) Demandeur: **Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives**
75015 Paris (FR)

(54) **DISPOSITIF ET PROCÉDÉ DE TRI DE MATIÈRES SOLIDES, NOTAMMENT DE MATIÈRES PLASTIQUES, MARQUÉES PAR UN MARQUEUR**

(57) L'invention concerne un dispositif et un procédé de tri de matières solides, lesdites matières solides comportant des matières solides marquées au moyen d'un marqueur fluorescent et des matières solides non marquées. Le dispositif comporte : un moyen de convoyage adapté pour convoyer lesdites matières solides ; une source de rayonnement électromagnétique adaptée pour émettre un rayonnement électromagnétique apte à exciter la fluorescence X du marqueur fluorescent ; un détecteur apte à détecter la fluorescence X du marqueur fluorescent ; un moyen de séparation adapté pour sépa-

rer les matières solides marquées des matières solides non marquées en fonction de la détection ou non de la fluorescence X du marqueur fluorescent par le détecteur. Le moyen de convoyage est configuré pour éjecter les matières solides avec une trajectoire d'éjection déterminée et la source et le détecteur sont agencés vis-à-vis de la trajectoire d'éjection de manière à ce que la source puisse exciter une matière solide sur sa trajectoire d'éjection et que le détecteur puisse détecter la fluorescence X de ladite matière solide si cette dernière est une matière solide marquée.

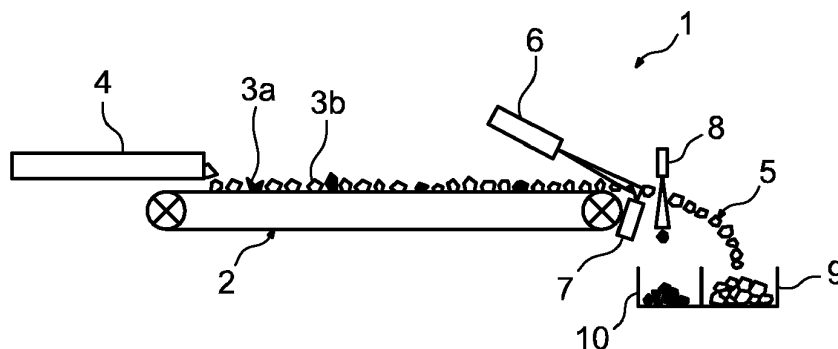


FIG. 1

Description

DOMAINE TECHNIQUE

[0001] Le domaine de l'invention est celui du tri de matières solides, et en particulier les matières plastiques, le tri s'effectuant en fonction de la présence ou non d'un ou plusieurs marqueurs fluorescents dans la matière solide.

[0002] Le tri de matières solides trouve application dans de nombreux domaines, notamment dans les domaines où le recyclage, la récupération et la valorisation des déchets sont encouragés.

ÉTAT DE LA TECHNIQUE ANTÉRIEURE

[0003] Les matières solides à trier peuvent être des matières plastiques, métalliques, en verre, etc. Elles peuvent notamment provenir d'emballages ménagers, de VHU (Véhicules Hors d'Usage), de DEEE (Déchets d'Equipements Electriques et Electroniques), etc.

[0004] Les matières solides à trier sont généralement sous forme de résidus de broyage et leur tri se fait en fonction de leur composition chimique, déterminée à l'aide de détecteurs spécifiques. Le plus souvent, on utilise la spectrométrie de fluorescence X pour différencier et trier les matières solides. Les matières sont triées en fonction de leur spectre : on procède ainsi à un tri spectrométrique.

[0005] Un dispositif de tri utilisant la fluorescence X est par exemple décrit dans le document [1]. Dans ce dispositif de tri, les matières solides sont alimentées sur un tapis roulant qui transporte les matières solides dans une chambre de détection, dans laquelle les matières solides sont irradiées par une source de rayons X et où la fluorescence X émise par la matière irradiée est détectée, puis devant une succession de buses d'air, chaque buse étant disposée le long du tapis roulant de manière à éjecter la matière solide hors du tapis dans un récipient spécifique en fonction de sa fluorescence X détectée.

[0006] Le principal inconvénient des méthodes de tri par fluorescence X est qu'elles ne permettent pas de différencier des matières solides présentant une fluorescence X proche ou avec une énergie suffisamment élevée pour ne pas être absorbée par l'air, comme c'est souvent le cas des matières plastiques.

[0007] C'est la raison pour laquelle il a été envisagé d'incorporer un marqueur dans les matières solides lors de leur fabrication, le but étant de marquer les matières solides ayant des compositions chimiques proches avec des marqueurs différents afin de pouvoir facilement les distinguer par la suite lors des opérations de tri.

[0008] Un des problèmes des dispositifs de tri par fluorescence X existants est qu'ils ne peuvent être utilisés pour trier les matières solides marquées avec un marqueur fluorescent, car la quantité de marqueur est trop faible pour être détectée à la vitesse de tapis roulant habituellement utilisée dans les chaînes de tri (vitesse de

3 m/s).

[0009] Les inventeurs se sont donc fixé comme but de concevoir un dispositif et un procédé permettant de trier des matières solides marquées avec un marqueur fluorescent. En particulier, ils se sont attaché à améliorer la détection spectrométrique de la fluorescence X afin d'augmenter la précision du tri.

EXPOSÉ DE L'INVENTION

[0010] Ce but est atteint grâce à un dispositif de tri de matières solides, lesdites matières solides comportant des matières solides marquées au moyen d'un marqueur fluorescent et des matières solides non marquées, ledit dispositif comportant :

- un moyen de convoyage adapté pour convoier lesdites matières solides;
- une source de rayonnement électromagnétique adaptée pour émettre un rayonnement électromagnétique apte à exciter la fluorescence X du marqueur fluorescent ;
- un détecteur apte à détecter la fluorescence X du marqueur fluorescent ;
- un moyen de séparation adapté pour séparer les matières solides marquées des matières solides non marquées en fonction de la détection ou non de la fluorescence X du marqueur fluorescent par le détecteur;

le dispositif étant caractérisé en ce que le moyen de convoyage est configuré pour éjecter les matières solides avec une trajectoire d'éjection déterminée et en ce que la source et le détecteur sont agencés vis-à-vis de la trajectoire d'éjection de manière à ce que la source puisse exciter une matière solide sur sa trajectoire d'éjection et que le détecteur puisse détecter la fluorescence X de ladite matière solide si cette dernière est une matière solide marquée.

[0011] En procédant à l'irradiation et à la détection de la matière solide sur sa trajectoire d'éjection (c'est-à-dire lorsque la matière solide est « en vol »), on obtient un signal de fluorescence X beaucoup moins bruité que si l'on procédait, comme dans l'art antérieur, à l'irradiation et à la détection sur le moyen de convoyage. En effet, le moyen de convoyage, qui est généralement un tapis roulant en PVC, émet des photons diffusés qui saturent le détecteur et masquent l'éventuelle fluorescence X de la matière solide.

[0012] De préférence, le moyen de séparation est agencé vis-à-vis de la trajectoire d'éjection de manière à ce qu'il puisse dévier la matière solide de sa trajectoire d'éjection en fonction de la détection ou non de la fluorescence X du marqueur fluorescent par le détecteur. La séparation des matières solides marquées des matières solides non marquées se fait donc en vol. En fonction du résultat de détection, la matière solide va être ou non déviée de sa trajectoire d'éjection. On peut choisir de

dévier les matières marquées ou, au contraire, de dévier les matières non marquées.

[0013] Pour que le moyen de convoyage puisse éjecter la matière solide selon une trajectoire d'éjection, le moyen de convoyage a de préférence une vitesse de

convoyage au moins égale à 3 m/s.
[0014] Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, la source de rayonnement électromagnétique est une source de rayons X. Il peut par exemple s'agir d'un tube à rayons X. Etant donné que la source de rayons X doit pouvoir exciter la fluorescence X du marqueur, il faut que les photons émis par la source de rayons X possèdent une énergie supérieure à l'énergie de fluorescence X du marqueur. On choisira généralement une source de rayons X émettant à une énergie maximale comprise entre 35 et 100 keV.

[0015] De préférence, le détecteur est un détecteur spectrométrique, par exemple un détecteur à semi-conducteur. Dans le cadre de la présente invention, le détecteur spectrométrique va être utilisé en tant que détecteur en comptage de photons.

[0016] Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, le détecteur est disposé en dessous de la trajectoire d'éjection de la matière solide et la source est disposée au-dessus de la trajectoire d'éjection de la matière solide, le détecteur et la source étant disposés à proximité du début de la trajectoire d'éjection. Comme l'irradiation et la détection sont réalisées lorsque la matière solide est sur sa trajectoire d'éjection (c'est-à-dire lorsque la matière solide est en vol), on a tout intérêt à commencer l'irradiation et la détection au début de la trajectoire d'éjection de la matière solide, afin de disposer de plus de temps pour obtenir le résultat de la détection et, éventuellement, décider de dévier ou non la matière solide de sa trajectoire.

[0017] Dans le cas particulier où la source de rayonnement électromagnétique est une source de rayons X, il est à noter que la quantité de rayons X détectés par un détecteur est fonction de la quantité et du niveau d'énergie des rayons X émis, de la quantité de rayons émis absorbés par la matière solide, de l'angle formé entre les rayons X émis de la source et les rayons réémis par la matière solide, et de la distance entre le détecteur et la matière solide irradiée. Ainsi, en plaçant le détecteur sous la trajectoire d'éjection, on peut rapprocher le détecteur de la matière solide, sans risquer de le placer sur la trajectoire d'éjection, ce qui aurait pour conséquence d'endommager le détecteur.

[0018] La quantité de marqueur présente dans la matière solide marquée dépend de la résolution énergétique du détecteur choisi. Ainsi, selon le type de détecteur choisi, on pourra détecter la présence du marqueur de quelques centaines à quelques milliers de ppm pour une vitesse du moyen de convoyage de 3 m/s et des échantillons de volume au moins égal à 0,3 cm³.

[0019] Avantagusement, le marqueur est choisi parmi les éléments ayant un numéro atomique allant de 39 à 58. En effet, cela conduit à des énergies de fluores-

cence X comprises entre 15 et 35 keV et une énergie située dans cette gamme de valeurs est préférable puisqu'une énergie plus basse conduit à de l'auto-absorption dans l'échantillon et peut poser des problèmes d'absorption par une éventuelle couche de peinture ou des salissures présentes sur l'échantillon, tandis qu'une énergie plus élevée crée beaucoup de photons diffusés dans l'échantillon et dans le détecteur, ce qui augmente considérablement le bruit en dessous du pic de fluorescence X.

[0020] Avantagusement, un angle formé entre un cône d'émission de rayonnement électromagnétique sortant de la source et un cône de détection entrant dans le détecteur est compris entre 20 et 160°, de préférence compris entre 90° et 110°.

[0021] Selon une première variante, le détecteur est configuré pour compter les photons émis par la matière solide irradiée par la source dans une première gamme d'énergie et dans une deuxième gamme d'énergie. La première gamme d'énergie va être choisie de manière à compter les photons de fluorescence X émis par le marqueur de la matière solide irradiée, tandis que la deuxième gamme d'énergie va être choisie de manière à compter les photons diffusés par la matière solide irradiée, contenant ou non un marqueur (photons diffusés par effet Compton et photons diffusés par effet Rayleigh).

[0022] Pour rappel, la spectrométrie par fluorescence X consiste à envoyer des rayons X (dits rayons X « primaires ») sur la matière solide. En réponse, la matière solide irradiée va émettre un rayonnement X « secondaire » dit de fluorescence, un rayonnement dit de diffusion Rayleigh et un rayonnement dit de diffusion Compton. Il est possible de mesurer à la fois la fluorescence X (F) et les photons diffusés (D) par la matière solide irradiée et d'étudier le rapport F/D.

[0023] Selon une deuxième variante, les matières solides comportent des matières solides marquées au moyen de n marqueurs fluorescents, n étant un entier supérieur ou égal à 2, et le détecteur est configuré pour compter les photons émis par la matière irradiée dans n+1 gammes d'énergie. L'une des gammes d'énergie va être choisie de manière à compter les photons diffusés par la matière solide irradiée et les autres gammes d'énergie seront choisies de manière à compter les photons de fluorescence X émis par chacun des marqueurs. Un seul détecteur peut être utilisé pour le comptage de plusieurs marqueurs, mais le détecteur peut également être un ensemble de détecteurs individuels regroupés en matrice, par exemple plusieurs détecteurs Si PIN. Si la détection doit se faire sur une largeur supérieure au cône de détection du détecteur, par exemple sur une largeur de 80 cm, qui est une valeur courante sur les dispositifs de tri, il sera avantageux d'utiliser un ensemble de détecteurs individuels, par exemple disposés les uns à côté des autres sur une barrette.

[0024] De préférence, le détecteur est choisi parmi les détecteurs ayant une efficacité de détection décroissante en fonction de l'énergie dans la bande d'énergie où se

trouvent les au moins deux gammes d'énergie de comptage du détecteur. En utilisant un détecteur dans sa zone de coupure énergétique, on va favoriser la détection de la fluorescence X par rapport à la détection du diffusé Compton et du diffusé Rayleigh, la fluorescence X ayant lieu à une énergie moindre que l'émission des photons diffusés. On va donc augmenter le comptage (et donc améliorer la précision) sur la détection de la fluorescence X par rapport au diffusé, car la limitation la plus contraignante est le taux de comptage plein spectre du détecteur.

[0025] Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, le dispositif de tri comporte les caractéristiques préférentielles suivantes : la source est une source de rayons X, le détecteur est un détecteur en comptage de photons ayant une efficacité de détection décroissante en fonction de l'énergie dans la partie d'énergie où se trouvent les gammes d'énergie de comptage du détecteur, la source et le détecteur sont disposés l'un par rapport à l'autre de sorte que l'angle formé entre un cône d'émission de rayonnement électromagnétique sortant de la source et un cône de détection entrant dans le détecteur est compris entre 90° et 110°, la source étant placée au-dessus de la trajectoire d'éjection et le détecteur étant placé en dessous de cette trajectoire d'éjection, tous deux étant placés à proximité du début de la trajectoire d'éjection.

[0026] La combinaison de l'ensemble de ces caractéristiques a pour effet de favoriser la production et la détection du rayonnement de fluorescence X du marqueur par rapport aux rayonnements diffusés créés par la source d'excitation dans la matière solide irradiée.

[0027] En réalisant l'irradiation et la détection pendant la phase de vol de la matière solide, cela permet de s'affranchir des photons diffusés par le moyen de convoyage, ce qui permet de gagner environ un ordre de grandeur (facteur 10) sur le rapport F/D.

[0028] En plaçant le détecteur sous la parabole de chute de la matière solide, il est possible de le placer au plus proche de la matière solide tout en garantissant sa protection. Cette disposition permet en outre la détection de la présence de la matière solide devant le détecteur (test sur le diffusé Compton). En plaçant le détecteur sous la trajectoire d'éjection de la matière solide, la distance à parcourir par les rayons X avant d'atteindre la matière solide est réduite, on gagne un facteur 4 sur la distance, ce qui équivaut à un facteur 16 sur le taux de comptage du détecteur.

[0029] En utilisant un détecteur ayant une efficacité de comptage décroissante en fonction de l'énergie (par exemple un détecteur mince et/ou de faible numéro atomique, par exemple un détecteur en silicium de type Si-PIN ou SDD (pour « Silicium Drift Detector » en anglais ou détecteur au silicium à dérivation en français) ayant une épaisseur inférieure à 10 mm, même si c'est en dehors du domaine d'énergie pour lequel il est vendu), cela permet de gagner environ un ordre de grandeur sur le rapport F/D.

[0030] En utilisant un angle compris entre 90 et 110° entre l'axe du faisceau de photons incidents (venant de la source de rayons X) et l'axe du faisceau de photons diffusés (en direction du détecteur), cela permet de diminuer le nombre de photons diffusés (d'environ 30%) et de réduire le décalage en énergie des photons Compton.

[0031] Selon une variante possible de l'invention, les matières solides sont des matières plastiques. Il peut par exemple s'agir de polymères, par exemple le polypropylène (PP), le polyéthylène haute densité (PEHD), le polyéthylène basse densité (LDPE), le polychlorure de vinyle (PVC), le polytéréphtalate d'éthylène (PET), le polycarbonate (PC), le polyamide 6 (PA6), l'acrylonitrile butadiène styrène (ABS), etc.

[0032] L'invention concerne également un procédé de tri de matières solides, lesdites matières solides comportant des matières solides marquées au moyen d'un marqueur fluorescent et des matières solides non marquées, le procédé comprenant les étapes suivantes :

- le convoyage de la matière solide en amont d'une zone de détection ;
- éjection de la matière solide, selon une trajectoire d'éjection déterminée traversant la zone de détection ;
- excitation de la matière solide au moyen d'un rayonnement électromagnétique apte à exciter la fluorescence X du marqueur fluorescent de la matière solide de manière à exciter ladite matière ;
- détection d'une éventuelle fluorescence X de ladite matière, cette détection fournissant une valeur de fluorescence X notée F ;
- séparation de la matière solide du reste des matières solides si de la fluorescence X a été détectée ;

les étapes d'excitation et de détection étant réalisées sur la trajectoire d'éjection de la matière solide lors de son passage dans la zone de détection.

[0033] Avantageusement, le procédé comprend en outre, lors du passage de la matière solide dans la zone de détection :

- l'excitation de cette matière solide au moyen d'un rayonnement électromagnétique apte à exciter la diffusion Rayleigh et la diffusion Compton de cette matière solide ; et
- la détection de ces diffusions, cette détection fournissant une valeur de diffusion notée D ;

le procédé comprenant en outre, si la valeur de diffusion D est supérieure à un seuil de détection déterminé pendant une durée supérieure ou égale à une durée minimale de présence de la matière solide dans la zone de détection, le calcul du rapport F/D de la valeur de la détection de l'éventuelle fluorescence X de la matière sur la valeur de la détection des diffusions Rayleigh et Compton pour la matière solide, l'étape de séparation de la

matière solide du reste des matières solides étant effectuée si le rapport F/D est supérieur ou égal à un seuil de déclenchement déterminé.

[0034] Le rapport F/D permet de s'affranchir des différences de formes entre les différentes matières solides irradiées.

[0035] Le seuil de détection sur la valeur D et la durée minimale de présence permet de déterminer quand une matière solide est présente ou non devant le détecteur et de limiter le bruit de détection sur les diffusés Compton et Rayleigh.

[0036] Le seuil de déclenchement sur le rapport F/D permet de déclencher la séparation de la matière solide marquée du reste des autres matières solides.

[0037] D'autres avantages et caractéristiques de l'invention apparaîtront dans la description détaillée non limitative ci-dessous.

BRÈVE DESCRIPTION DES DESSINS

[0038]

La figure 1 est une représentation schématique selon une vue de côté du dispositif de tri selon un mode de réalisation possible de l'invention.

La figure 2 représente un détail de la figure 1, centré sur la zone située autour de la source et du détecteur.

La figure 3 représente la distribution angulaire des photons diffusés pour quatre énergies différentes de photons incidents.

La figure 4 représente l'efficacité d'un détecteur SDD de chez Amptek en fonction de l'énergie.

La figure 5 montre, sur un même graphe, la mesure spectrale d'un échantillon irradié à l'aide d'un générateur de rayons X alimenté sous 55 kV / 8 mA et filtré par 0,1 mm de cuivre (courbe 1) et la mesure spectrale de ce même échantillon irradié de la même façon lorsque ce dernier est marqué avec de l'yttrium (courbe 2).

EXPOSÉ DÉTAILLÉ DE MODES DE RÉALISATION PARTICULIERS

[0039] En référence à la figure 1, le dispositif de tri 1 comporte un moyen de convoyage 2 (par exemple un tapis roulant), qui est alimenté en matières solides (matières solides marquées 3a et non marquées 3b) par un moyen d'alimentation 4. Le moyen de convoyage doit pouvoir éjecter la matière solide selon une trajectoire d'éjection 5. Dans cet exemple, le tapis roulant pour ce faire fonctionne à une vitesse d'au moins 3 m/s. Une source de rayonnement électromagnétique 6, de préférence une source de rayons X (par exemple un tube de rayons X), est disposée à proximité de la sortie du tapis roulant et au-dessus de la trajectoire d'éjection de la matière solide. Un détecteur 7, de préférence un détecteur spectrométrique en comptage de photons, est lui-aussi disposé à proximité de la sortie du tapis roulant, mais

sous la trajectoire d'éjection de la matière solide. La source 6 et le détecteur 7 sont en outre disposés de manière à ce que l'angle formé entre les rayons sortant de la source et les rayons entrant dans le détecteur soit d'environ 90°. Un moyen de séparation 8 (par exemple une buse d'air à injection) est placé au-dessus de la trajectoire de la matière solide. Il est de préférence situé en aval de la source et du détecteur par rapport au point de départ de la trajectoire (à la sortie du moyen de convoyage). Dans ce cas de figure, les matières solides non marquées avec un marqueur (ou avec une quantité non détectable par le détecteur) finissent leur trajectoire 5 dans un premier récipient 9; les matières solides marquées sont quant à elles déviées de leur trajectoire 5 « normale » par le moyen de séparation et vont atterrir dans un deuxième récipient 10.

[0040] En référence à la figure 2, on peut voir que les faisceaux sortant de la source 6 et les faisceaux entrants dans le détecteur forment un angle, qui est ici de 90°. La surface de recouvrement des faisceaux sortant de la source 6 et des faisceaux entrant dans le détecteur forment la zone de détection 11.

[0041] Dans la figure 3 est représentée la distribution angulaire des photons diffusés pour quatre énergies différentes de photons incidents, à savoir 10, 30, 60 et 100 keV. On constate que pour ces quatre énergies de photons incidents, la quantité de photons diffusés est moindre lorsque l'angle θ est compris entre 90 et 110°. Ainsi, en choisissant un angle θ compris entre 90 et 110°, on minimise la quantité de photons diffusés. En outre, il est de fait que, pour un angle de 180°, le décalage énergétique entre l'énergie des photons incidents et l'énergie des photons diffusés est maximal. Or, il n'est pas intéressant que le décalage énergétique soit trop grand, car le diffusé vient se placer en dessous des pics de fluorescence X, ce qui réduit le rapport signal sur bruit et diminue la précision de la mesure de la fluorescence X.

[0042] Pour mesurer la fluorescence X d'un marqueur, on peut utiliser un détecteur en comptage de photons à plusieurs compteurs.

[0043] Dans notre exemple de réalisation, on choisit d'utiliser un détecteur en comptage de photons à deux compteurs, un premier compteur dans la première gamme d'énergie (notée I), qui va former l'intervalle de comptage de la fluorescence X du marqueur de l'échantillon, et un deuxième compteur dans une deuxième gamme d'énergie (notée II), qui va former l'intervalle de comptage du diffusé (Compton et Rayleigh) de l'échantillon. Bien évidemment, la première gamme d'énergie est choisie de manière à ce qu'elle couvre la gamme d'énergie dans laquelle se produit la fluorescence X du marqueur, tandis que la deuxième gamme d'énergie est choisie de manière à ce qu'elle couvre la gamme d'énergie dans laquelle se produit la diffusion Compton et la diffusion Rayleigh de l'échantillon.

[0044] Pour un marqueur comme l'yttrium, qui a un numéro atomique égal à 39, et dont la fluorescence X est située aux environs de 15 keV, on peut choisir un détec-

teur ayant un premier compteur dans la gamme d'énergie 13,5 keV et 17,5 keV comme intervalle de comptage pour la fluorescence X. Le diffusé pour un échantillon de plastique de polypropylène noir (BMU 133) se situe entre 20 et 60 keV (à ce sujet, on peut noter que le diffusé ne varie pratiquement pas en fonction du type de plastique irradié). On choisit donc la gamme d'énergie 17,5 keV et 50 keV pour le comptage des diffusés Compton et Rayleigh.

[0045] Dans la figure 4 sont représentées les courbes d'efficacité en fonction de l'énergie d'un détecteur en comptage de photons à deux compteurs pour deux épaisseurs de fenêtre différentes. Il s'agit ici d'une diode en silicium de type SDD de chez Amptek, ayant une surface de détection de 25 mm², une épaisseur de silicium de 500 μm et, au choix, une fenêtre de détection en béryllium d'une épaisseur de 8 μm ou une fenêtre de détection en béryllium d'une épaisseur de 12,5 μm. Il est à noter que la diode SDD de chez Ketek que nous avons utilisée pour mesurer le spectre de diffusion d'un échantillon de plastique d'Extral™ BMU 133 (voir ci-dessous en référence à la figure 5), qui a une surface de détection de 80 mm², possède la même épaisseur (500 μm) que la diode SDD de chez Amptek illustrée dans la figure 4 et la même efficacité.

[0046] La conception de la diode en silicium à dérive (SDD) permet de collecter les charges induites par les photons (de fluorescence X et induits) sur une grande surface, sans altérer la résolution en énergie.

[0047] Le choix de ce détecteur est particulièrement judicieux pour la détection d'un marqueur ayant un numéro atomique compris entre l'yttrium (numéro atomique de 39) et le cérium (numéro atomique de 58). En effet, pour ces numéros atomiques, la gamme d'énergie pour la fluorescence X se situe entre 15 et 35 keV, tandis que la gamme d'énergie pour la diffusion Rayleigh et la diffusion Compton se situe au-dessus de 35 keV.

[0048] Or, comme on peut le constater dans la figure 4, la courbe d'efficacité du détecteur est décroissante dans ces gammes d'énergie et est supérieure dans la gamme d'énergie de la fluorescence X. L'efficacité de comptage dans la gamme d'énergie pour la fluorescence X va donc être meilleure que celle dans la gamme d'énergie pour les photons diffusés, ce qui induit une efficacité de détection beaucoup plus faible pour les photons diffusés que pour ceux de fluorescence X (d'énergie plus basse). Au final, le taux de comptage des photons de fluorescence X augmente puisque la limite de fonctionnement du détecteur (saturation) se fait sur le taux de comptage total (photons de fluorescence X et diffusés) et qu'il est possible d'augmenter la fluence de la source de rayons X.

[0049] A titre d'illustration, nous avons mesuré les spectres de diffusion (figure 5) de deux échantillons en matière plastique de 10×10×3 mm³, en l'occurrence de l'Extral™ BMU 133, qui est un polypropylène noir fabriqué par l'entreprise ExxonMobil Chemical, l'un étant non marqué (courbe 1) et l'autre étant marqué avec 250 ppm d'yttrium (courbe 2).

[0050] Pour réaliser ces spectres, nous avons utilisé :

- le dispositif de tri tel qu'illustré dans la figure 1 ;
- un tapis roulant ayant une vitesse de 3 m/s ;
- un détecteur SDD de chez Ketek, ayant une grande surface de détection (80 mm²), refroidie par effet Peltier et ayant une épaisseur de silicium de 500 μm et une fenêtre de détection en béryllium d'une épaisseur de 25 μm ;
- un tube de rayons X comme source de rayons X, fonctionnant à 55 kV, avec un angle de 90° entre le détecteur et la source.

[0051] A la fin de passage de l'échantillon dans la zone de mesure délimitée par le cône de détection du détecteur, on comptabilise le nombre de photons reçus dans l'intervalle d'énergie correspondant à la fluorescence X du marqueur utilisé (noté F) et on comptabilise également le nombre de photons reçus dans l'intervalle d'énergie correspondant aux photons diffusés par effet Compton ou Rayleigh (noté D).

[0052] En référence à la figure 5, on constate que les deux courbes présentent environ la même intensité dans l'intervalle d'énergie correspondant aux photons diffusés par effet Compton ou Rayleigh (gamme d'énergie II). Mais seule la courbe 1 présente un pic dans l'intervalle d'énergie correspondant à la fluorescence X de l'yttrium (gamme d'énergie I). Ainsi, la présence du diffusé démontre le passage de l'échantillon irradié dans le cône de détection du détecteur. Il est à noter que, pour éviter de compter les photons dans les première et deuxième gammes d'énergie lorsque ces photons correspondent à du bruit, il est possible d'instaurer des seuils de détection. Par exemple, on peut imposer un seuil sur le diffusé à 5 coups et un seuil sur le temps de passage de l'échantillon dans le cône de détection de 5 ms.

[0053] Dans notre exemple, on obtient un comptage de 6772 coups par seconde dans la première gamme d'énergie correspondant à la fluorescence X de l'échantillon marqué (courbe 2) et un comptage de 34912 coups par seconde dans la deuxième gamme d'énergie correspondant aux diffusés Compton et Rayleigh mesurés pour l'échantillon marqué (courbe 2) et pour l'échantillon non marqué (courbe 1). On obtient un rapport F/D de 19,4%. En fonction de la proportion du marqueur dans l'échantillon, on peut fixer un seuil pour la détection du marqueur sur le rapport F/D minimal.

[0054] Enfin, il est à noter que, dans le cas présent, nous avons utilisé deux échantillons strictement identiques, à l'exception de la présence ou non du marqueur. On peut cependant également utiliser des échantillons ayant des formes et/ dimensions différentes. Le calcul du rapport F/D permet de s'affranchir notamment de l'épaisseur et de la surface de l'échantillon, de manière à discriminer les échantillons contenant ou non le marqueur.

REFERENCE CITEE

[0055]

[1] US 6,266,390 B1

Revendications

1. Dispositif de tri (1) de matières solides, lesdites matières solides comportant des matières solides marquées (3a) au moyen d'un marqueur fluorescent et des matières solides non marquées (3b), ledit dispositif comportant :
 - un moyen de convoyage (2) adapté pour convoyer lesdites matières solides ;
 - une source de rayonnement électromagnétique (6) adaptée pour émettre un rayonnement électromagnétique apte à exciter la fluorescence X du marqueur fluorescent ;
 - un détecteur (7) apte à détecter la fluorescence X du marqueur fluorescent ;
 - un moyen de séparation (8) adapté pour séparer les matières solides marquées des matières solides non marquées en fonction de la détection ou non de la fluorescence X du marqueur fluorescent par le détecteur;
 le dispositif étant **caractérisé en ce que** le moyen de convoyage (2) est configuré pour éjecter les matières solides avec une trajectoire d'éjection déterminée (5) et **en ce que** la source (6) et le détecteur (7) sont agencés vis-à-vis de la trajectoire d'éjection (5) de manière à ce que la source puisse exciter une matière solide sur sa trajectoire d'éjection et que le détecteur puisse détecter la fluorescence X de ladite matière solide si cette dernière est une matière solide marquée.
2. Dispositif de tri selon la revendication 1, dans lequel la source de rayonnement électromagnétique (6) est une source de rayons X.
3. Dispositif de tri selon la revendication 1 ou 2, dans lequel le détecteur (7) est disposé en dessous de la trajectoire d'éjection (5) de la matière solide et la source (6) est disposée au-dessus de la trajectoire d'éjection de la matière solide, le détecteur et la source étant disposés à proximité du début de la trajectoire d'éjection.
4. Dispositif de tri selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel un angle formé entre un cône d'émission de rayonnement électromagnétique sortant de la source (6) et un cône de détection entrant dans le détecteur (7) est compris entre 20 et 160°, de préférence compris entre 90° et 110°.
5. Dispositif de tri selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel le détecteur (7) est configuré pour compter les photons émis par la matière solide irradiée par la source dans une première gamme d'énergie (I) et dans une deuxième gamme d'énergie (II).
6. Dispositif de tri selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel les matières solides comportent des matières solides marquées au moyen de n marqueurs fluorescents, n étant un entier supérieur ou égal à 2, et le détecteur est configuré pour compter les photons émis par la matière irradiée dans n+1 gammes d'énergie.
7. Dispositif de tri selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel le détecteur (7) est choisi parmi les détecteurs ayant une efficacité de détection décroissante en fonction de l'énergie dans la bande d'énergie où se trouvent les au moins deux gammes d'énergie de comptage du détecteur.
8. Dispositif de tri selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel le marqueur est choisi parmi les éléments ayant un numéro atomique allant de 39 à 58.
9. Dispositif de tri selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel le moyen de séparation (8) est agencé vis-à-vis de la trajectoire d'éjection de manière à ce qu'il puisse dévier la matière solide de sa trajectoire d'éjection en fonction de la détection ou non de la fluorescence X du marqueur fluorescent par le détecteur.
10. Procédé de tri de matières solides, lesdites matières solides comportant des matières solides marquées au moyen d'un marqueur fluorescent et des matières solides non marquées, le procédé comprenant les étapes suivantes :
 - le convoyage de la matière solide en amont d'une zone de détection ;
 - éjection de la matière solide, selon une trajectoire d'éjection déterminée traversant la zone de détection ;
 - excitation de la matière solide au moyen d'un rayonnement électromagnétique apte à exciter la fluorescence X du marqueur fluorescent de la matière solide de manière à exciter ladite matière ;
 - détection d'une éventuelle fluorescence X de ladite matière, cette détection fournissant une valeur de fluorescence X notée F ;
 - séparation de la matière solide du reste des matières solides si de la fluorescence X a été détectée ;
 les étapes d'excitation et de détection étant réa-

lisées sur la trajectoire d'éjection de la matière solide lors de son passage dans la zone de détection.

11. Procédé selon la revendication 10, comprenant en outre, lors du passage de la matière solide dans la zone de détection :

- l'excitation de cette matière solide au moyen d'un rayonnement électromagnétique apte à exciter la diffusion Rayleigh et la diffusion Compton de cette matière solide ; et
- la détection de ces diffusions, cette détection fournissant une valeur de diffusion notée D ;
le procédé comprenant en outre, si la valeur de diffusion D est supérieure à un seuil de détection déterminé pendant une durée supérieure ou égale à une durée minimale de présence de la matière solide dans la zone de détection, le calcul du rapport F/D de la valeur de la détection de l'éventuelle fluorescence X de la matière sur la valeur de la détection des diffusions Rayleigh et Compton pour la matière solide, l'étape de séparation de la matière solide du reste des matières solides étant effectuée si le rapport F/D est supérieur ou égal à un seuil de déclenchement déterminé.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

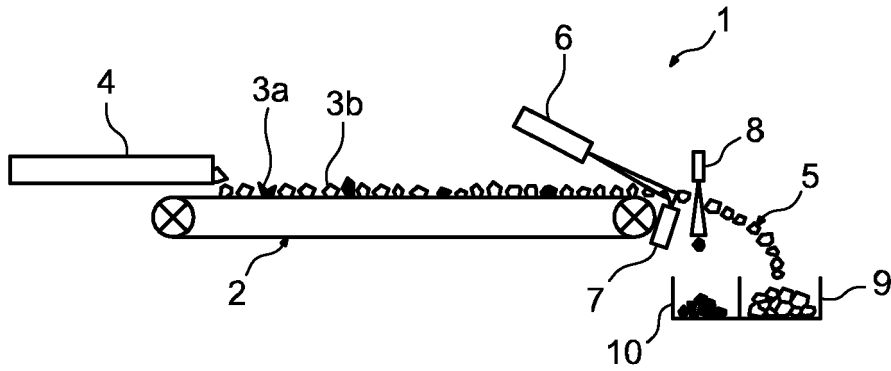


FIG. 1

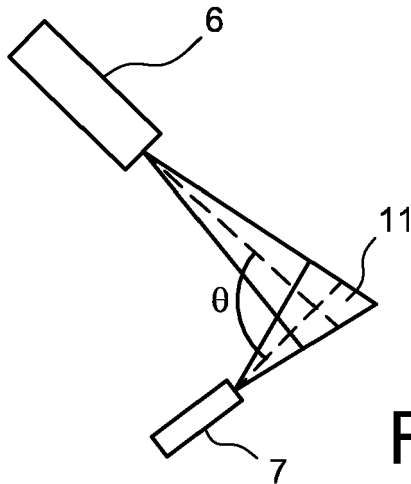


FIG. 2

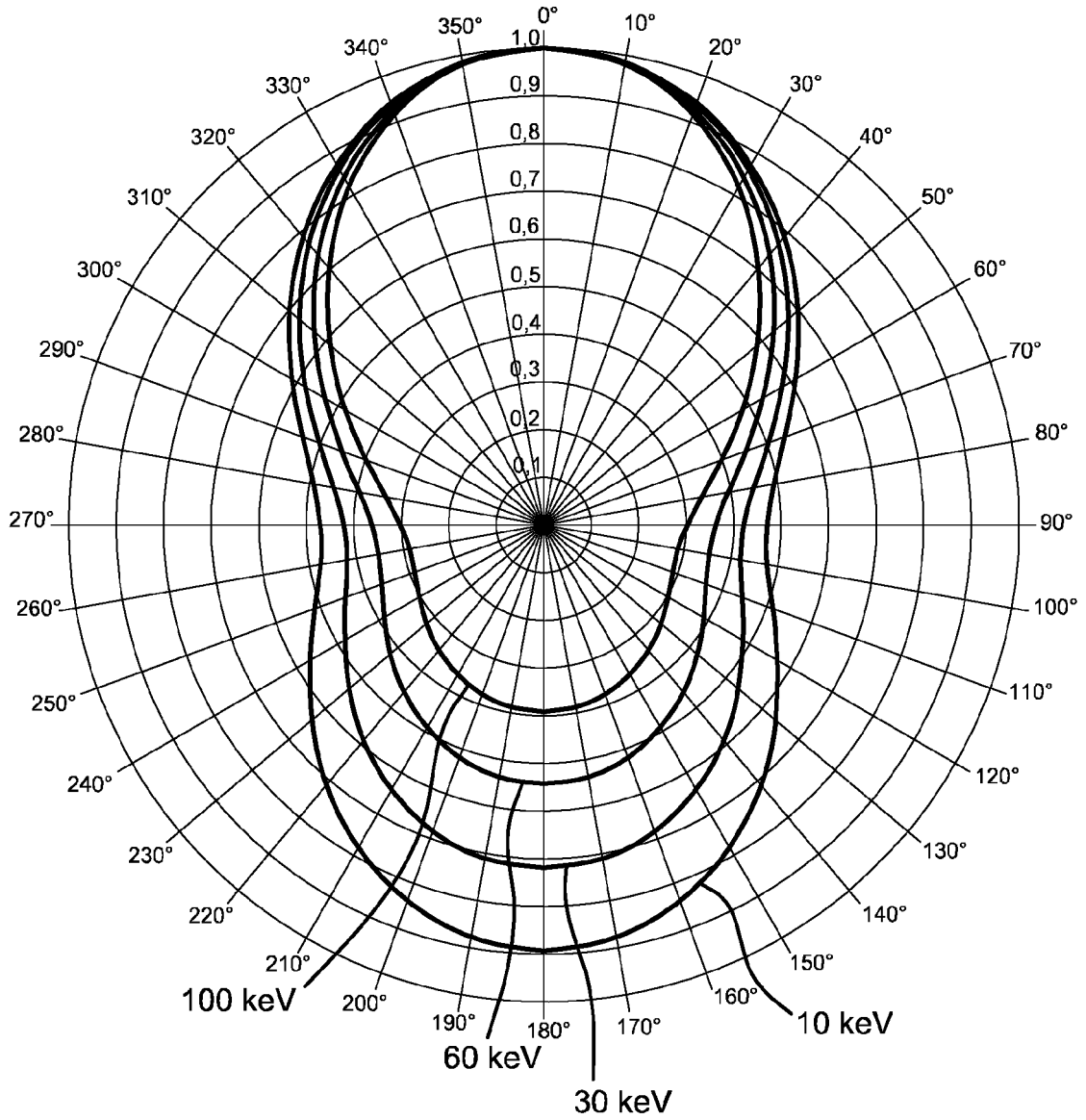


FIG. 3

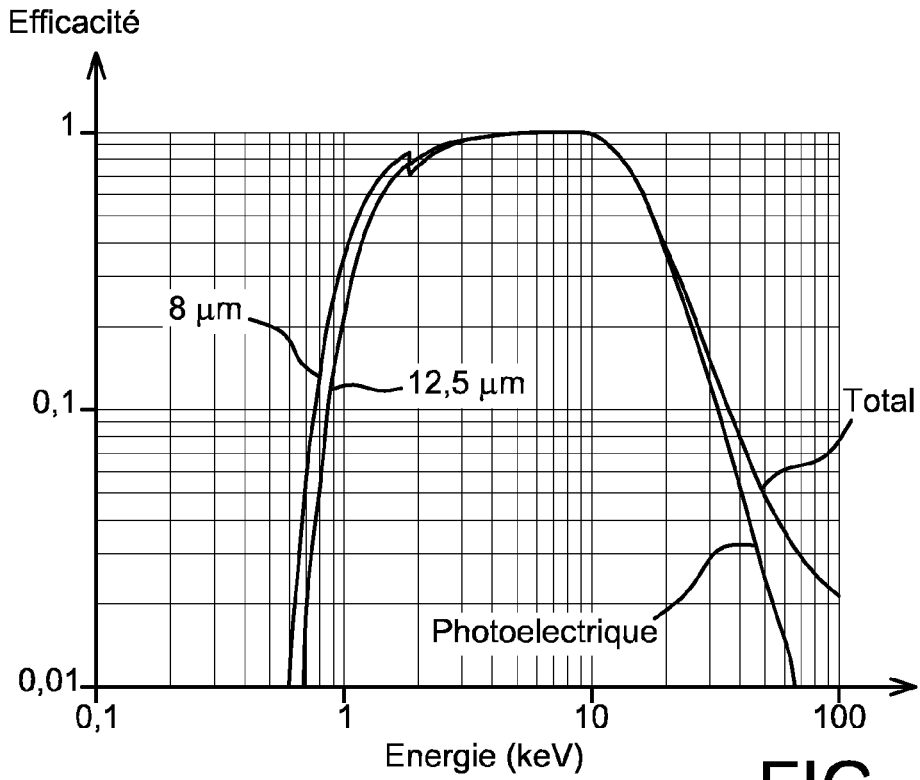


FIG. 4

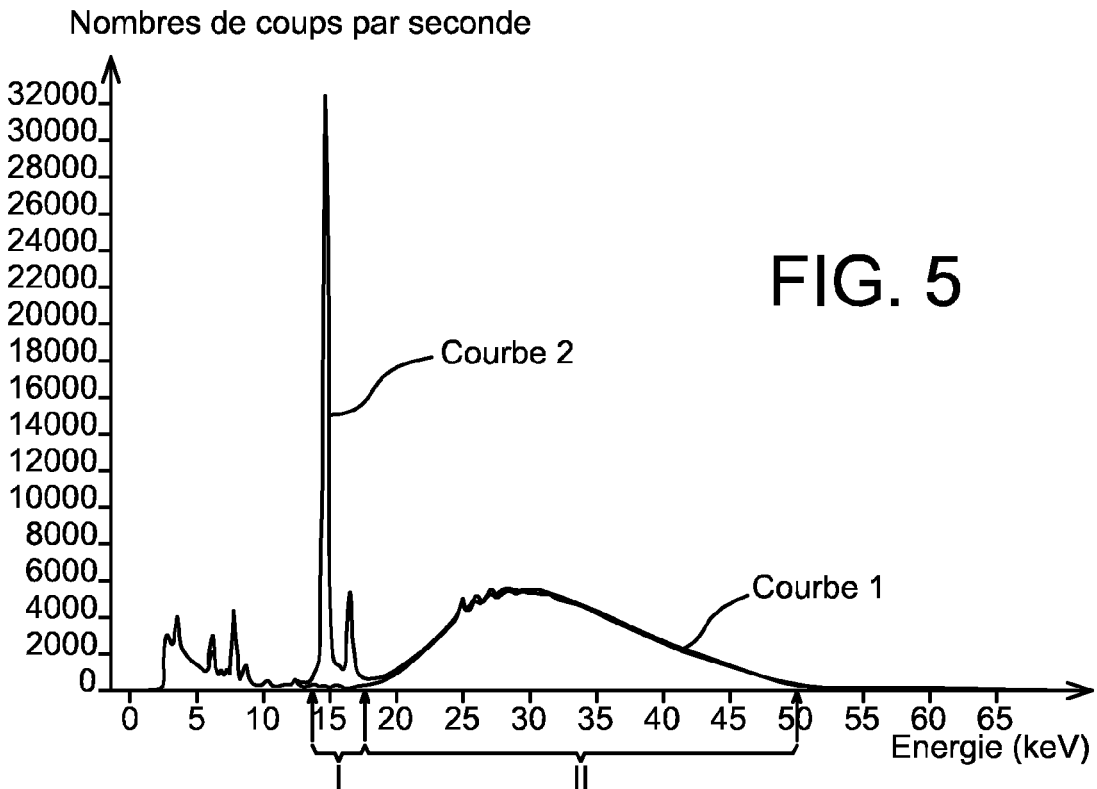


FIG. 5



RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 15 17 7996

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (IPC)
A,D	US 6 266 390 B1 (SOMMER JR EDWARD J [US] ET AL) 24 juillet 2001 (2001-07-24) * abrégé; figures *	11	INV. B07C5/34 B07C5/346
A	WO 2011/159269 A1 (SPECTRAMET LLC [US]; SOMMER EDWARD J [US]; SPENCER DAVID B [US]; CONLE) 22 décembre 2011 (2011-12-22) * figure 6 *	1-11	
A	GB 2 491 313 A (RES AND PRODUCTION ENTPR [RU]) 28 novembre 2012 (2012-11-28) * figures *	1-11	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC)
			B07C
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche Munich		Date d'achèvement de la recherche 22 décembre 2015	Examineur Wich, Roland
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C02)

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

EP 15 17 7996

5

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

22-12-2015

10

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication	
US 6266390	B1	24-07-2001	US 6266390 B1	24-07-2001
			US 2001022830 A1	20-09-2001
			US 2003147494 A1	07-08-2003
			US 2005078786 A1	14-04-2005
			US 2006013360 A1	19-01-2006
			US 2006239401 A1	26-10-2006
			US 2008279329 A1	13-11-2008
			US 2010111252 A1	06-05-2010
			US 2011222654 A1	15-09-2011
WO 2011159269	A1	22-12-2011	AUCUN	
GB 2491313	A	28-11-2012	AP 3202 A	31-03-2015
			AU 2011329904 A1	23-08-2012
			CA 2794395 A1	24-05-2012
			CN 102958621 A	06-03-2013
			DE 112011101917 T5	06-06-2013
			GB 2491313 A	28-11-2012
			JP 5354235 B2	27-11-2013
			JP 2013539021 A	17-10-2013
			US 2013126400 A1	23-05-2013
			WO 2012067542 A1	24-05-2012

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EPO FORM P0460

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

RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

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

Documents brevets cités dans la description

- US 6266390 B1 [0055]