

CHAPITRE VINGT

LE PROBLÈME DES DÉCHETS POUR LES MATIÈRES PLASTIQUES EN GÉNÉRAL ET POUR LES FIBRES SYNTHÉTIQUES EN PARTICULIER

1 - SITUATION FRANÇAISE ET EUROPÉENNE : LES DÉCHETS DEVIENNENT PLÉTHORIQUES ET LE RECYCLAGE FAIT PEUR.

Les matières plastiques ont connu une croissance exceptionnelle d'environ 10% l'an depuis les années 50'. Un français consommait 8 kg. de plastiques en 1960, 28 kg. en 1970, 65 kg. en 1990 et 98 en 2000. Cette industrie est aujourd'hui victime de son succès et de la vague écologiste. Les décharges débordent et le Gouvernement Français a décidé de mettre le holà à cette inflation de déchets. Le ministère de l'environnement s'est attaché à mettre en place une véritable politique du recyclage, notamment des emballages, avec pour objectif qu'en l'an 2 000 75 % des emballages devaient être recyclés ou brûlés. Cet objectif n'a, bien sûr, pas été atteint.

Le problème n'est pas simple : ainsi le système Allemand de récupération des emballages ("points_verts"), souvent cité en exemple car très en avance sur la France, est aujourd'hui une faillite complète, tant du point de vue financier - plus 150 millions de € de déficit - que sur le plan de l'efficacité - 400 000 tonnes de déchets plastiques avaient été récoltés en 1993 alors que seulement 100 000 tonnes avaient été prévues. Les surplus s'accumulent chez les producteurs, les récolteurs et les recycleurs à tel point que le Gouvernement a singulièrement réduit ses exigences quant au système "point vert" (l'envoi des déchets vers les pays de l'Est n'étant plus une solution recommandable).

Les producteurs d'emballages Européens sont en première ligne. Les bouteilles en PVC (polychlorure de vinyle) sont interdites en SUISSE et au DANEMARK et pénalisées en ALLEMAGNE;

Le "jetable" n'est plus à la mode depuis que l'on s'est rendu compte que l'espace, même celui des décharges, est compté. Mais l'emballage n'est pas le seul secteur en cause. Dans l'automobile par exemple, les constructeurs cherchent à mettre au point des voitures qui laisseront moins de déchets plastiques. En 1999 par exemple **B.M.W.** a axé une campagne de publicité sur le thème d'un recyclage à plus de 90% d'un de ses modèles. Le thème du "ZERO DECHARGE" remet en cause quelques habitudes et les constructeurs s'efforcent de concevoir des modèles où les pièces en plastique seront facilement démontables. Contrairement à l'acier, qui peut être récupéré sur les épaves à la casse, les pare-chocs, réservoirs, tableaux de bord et pièces diverses se prêtent mal à ce traitement. Polyéthylène, polystyrène, polyamide, PVC, etc. sont incompatibles entre eux au moment du recyclage et du coup il devient intéressant sinon nécessaire de concevoir des pièces qui n'utilisent qu'une seule famille de plastique.

Les entreprises qui s'adressent au BTP (Bâtiment / travaux publics) prennent, elles aussi, au sérieux l'offensive dirigée contre les matériaux plastiques tels que canalisations, montants de fenêtres, gainages électriques, moquettes et revêtements de sol. Ce secteur est l'un de leur principal débouché. Le PVC, qui représente près de 50 % des tonnages, est particulièrement sur la sellette car il dégage de l'acide chlorhydrique lorsqu'il brûle, ce qui fait craindre son interdiction dans les applications où il n'est pas vraiment indispensable.

Les transformateurs de matières plastiques, habitués à une croissance continue, sont inquiets et les futures réglementations leur font peur car elles risquent d'enrayer leur développement. Contrairement aux métallurgistes et aux verriers qui peuvent indéfiniment réutiliser leurs matériaux, ils n'ont pas cette facilité. Les qualités premières des polymères s'estompent au fur et à mesure des retraitements. Il faut alors trouver des débouchés aux produits de seconde, voire de troisième, génération. Ces débouchés sont peu nombreux pour l'instant : pieds de vigne, bancs publics,

Les industriels ont conscience que le mouvement pour la protection de l'environnement change de fond en comble leur métier. L'écologie-marketing est une réalité. Mc.DONALD a, par exemple, abandonné, sous la pression de l'opinion publique, le polystyrène au profit du carton pour emballer ses hamburgers.

Volontaire ou non, le recyclage s'impose. Cependant les industriels français tiennent à ce que l'incinération ne soit pas exclue des possibilités qui leur sont offertes. Fabriqués à partir du pétrole, les plastiques brûlent aussi bien que du fioul. La FRANCE a ainsi l'un des taux de recyclage thermique parmi les plus élevés de la C.E.E. Or la loi TÖPFER interdit en ALLEMAGNE le recours à cette technique pour éliminer les déchets. En fait, devant les difficultés rencontrées dans l'application de cette loi, elle n'est pratiquement pas appliquée en l'état tant elle se révèle irréaliste.

En tout état de cause la machine de la récupération est maintenant lancée en FRANCE. Déjà au début de 1991, ATOCHEM, SOLVAY et SHELL s'étaient associés à EVIAN, VITTEL et PERRIER pour mettre en place un système de récupération des bouteilles en PVC - PVC dont la FRANCE est l'un des plus grands producteurs mondiaux - Le dispositif s'inspire de celui organisé depuis 1979 par les verriers. Grâce à des containers spéciaux, 30 % des bouteilles de verre sont recyclées, contre un petit 1 % pour les bouteilles en PVC.

Le tri à la source chez l'habitant a commencé depuis un certain temps en FRANCE où des poubelles spécifiques "papiers-cartons-plastiques" ainsi que des containers "verre" se généralisent dans les grandes villes et commencent à être installées dans les villages. Cela permet d'amorcer la pompe. L'ALLEMAGNE et la SUISSE connaissent depuis plus d'une quinzaine d'années déjà les poubelles diversifiées devant les immeubles. Pour l'instant les géants de la gestion des déchets (VIVENDI ENVIRONNEMENT, SUEZ/LYONNAISE DES EAUX), qui ont surtout misé sur l'incinération et qui se sont longtemps contentés d'observer, abordent plutôt lentement d'autres techniques.

Personne ne remet en cause l'utilisation des matières plastiques, mais cette industrie va connaître de profondes modifications. Après tout, les poubelles qui vont servir à l'extension de la collecte sélective des objets et emballages ne sont-elles pas en plastique !

2 - OÙ TROUVE T-ON LES DÉCHETS PLASTIQUES ET TEXTILES ?

Les déchets plastiques et textiles peuvent se retrouver :

- En mélange avec les ordures ménagères (Municipal solid waste) ainsi que dans les déchets industriels : bâtiment, automobile et industries diverses.
- En mélange avec d'autre polymères si un pré-tri individuels ou une collecte sélective "produits plastiques" a été effectuée.
- Sous forme d'objets identifiés et séparés mais rarement sous forme de polymère pur.

2 - 1 - MÉLANGE DANS LES ORDURES MÉNAGÈRES.

La FRANCE consomme plus de 4 millions de tonnes de produits plastiques chaque année dont 1,5 million de tonnes se retrouvent dans les ordures ménagères. Le problème n'est donc pas mince.

Par ailleurs, les déchets plastiques sont très dilués et ne représentent qu'une faible part des ordures ménagères dont chaque habitant de l'EUROPE produisait en 1990 entre 300 et 350 kg./ an. alors qu'on observait 394 kg./ an au JAPON et 864 kg./ an aux U.S.A. En FRANCE, en 1992, la collecte et le traitement des ordures ménagères revenaient à environ 75 € / tonne alors que ce coût atteignait 130 € / tonne en ALLEMAGNE. Par comparaison, le traitement de déchets toxiques industriels peut revenir entre 530 et 3 050 €. par tonne.

De quoi sont composées les ordures ménagères ?. Une étude de l'office américain de l'environnement datant de 1987 donnait les moyennes figurant dans le tableau de la page suivante, moyennes valables pour les U.S.A. :

Il est intéressant de noter que les produits plastiques et textiles représentaient alors environ 10% des ordures et que ce pourcentage était prévu en augmentation au delà de 11% vers l'an 2 000. Par ailleurs une part importante des ordures (environ 60%) est à base de cellulose biodégradable, ce qui est intéressant pour la solution du problème si l'on veut bien s'en donner la peine.

Valeurs en %	1986	2000
Papiers et cartons	35,6	39,1
Déchets végétaux	20,1	19,0
Déchets alimentaires	8,9	7,3
Métaux	8,9	8,5
Verre	8,4	7,1
<u>PLASTIQUES</u>	7,3	9,2
Laine	4,1	3,6
Cuir et caoutchouc	2,8	2,3
<u>TEXTILES</u>	2,0	2,0
Divers	1,8	1,9

2 - 2 - MÉLANGE DE PLUSIEURS POLYMÈRES.

La séparation des déchets plastiques en polymères individualisés est très difficile. On obtient en général des mélanges de plusieurs des polymères suivants :

- PET Polyéthylène téréphtalate.
- PA Polyamides.
- PE Polyéthylène basse et haute densité.(LD et HD)
- PP Polypropylène.
- PS Polystyrène.
- PVC Polychlorure de vinyle.

Le tri manuel est extrêmement coûteux et des méthodes de séparation automatiques fonctionnent déjà ou sont en cours de mise au point. Elles sont cependant le plus souvent adaptées à des cas particuliers comme, par exemple, le tri des bouteilles en plastique.

On utilise les différences de densité - dans l'air ou dans l'eau - ou les différences de solubilité dans des solvants ou dans des fluides super critiques.

Sans entrer dans trop de détails on trouve des procédés qui réalisent un tri pour isoler certains constituants et d'autres qui, après le tri, poursuivent par un traitement, le plus souvent chimique, qui redonne des matières premières utilisables. Par exemple :

- Un procédé proposé par KELLOG qui traite par le **tétrahydrofuranne** (T.H.F.) un mélange de PE (LD et HD), de PET, de PP, de PVC et de PS pour les séparer en quatre fractions. Des dissolutions sélectives permettent ensuite de récupérer les polymères avec un haut degré de pureté avec un prix de revient supérieur à celui des polymères "neufs".
- Un procédé proposé par A.K.W. (ALLEMAGNE) qui sépare mécaniquement le PET de la base en PEHD et du papier des bouteilles pour soft drink. Le PET récupéré est utilisé pour fabriquer des tapis, des géotextiles, des fibres de garnissage, etc.
WELLMAN, un des plus grands recycleurs US de plastiques, utilise ce procédé depuis 1989 à l'échelle de plus de 100 000 t./ an.
- Un autre procédé de A.K.W. qui, après broyage, sépare par hydro-cyclonage des mélanges de PE, PS et PVC.
- Un procédé de séparation tribo électrique, baptisé S-VAT, proposé par la société Raoul LENOIR qui permet de récupérer un polyester PET pratiquement pur avec moins de 10 ppm de PVC résiduel. Le procédé utilise la capacité des particules solides à se charger électriquement par simple frottement les unes contre les autres. La polarité de la charge acquise varie avec la nature du matériau.
- Un procédé proposé par JOHN BROWN DEUTSCH ENGINEERING GmbH qui consiste à séparer PE et PP par flottation puis à utiliser le fait que seul le PET devient fragile et broyable, par rapport au PVC par exemple, après traitement dans le glycol à 194°C. On récupère les déchets de PET par tamisage après broyage. Ces déchets sont ensuite hydrolysés à 210°C sous 20 bar pour fournir de l'acide téréphtalique.
- Le procédé TREDI (groupe EMC) applicable aux déchets de PET (bouteilles) qui sont hydrolysés par NaOH pour donner de l'éthylène glycol et du téréphtalate de sodium. Par acidification par H₂SO₄ on récupère du PTA tout en produisant du Na₂SO₄ comme sous produit.
- On peut citer également les procédés plus simples, mais plus délicats, proposés par ADVANCED RECYCLING TECHNOLOGIE (BELGIQUE) et RECYCLOPLAST AG (ALLEMAGNE), qui consistent à préparer des poutres plastiques, destinées à remplacer le bois, à partir de mélanges refondus et pigmentés et contenant approximativement 60% de PE ou PP, 10% de PVC, 10% de PS et 20% de PET.
- SINCO enfin (groupe M&G - Italie) propose un procédé applicable aux déchets de PET et permettant de fabriquer des panneaux rigides ou des protections de tuyauteries en mousse de PET. Plusieurs gaz peuvent être utilisés pour obtenir la mousse mais le CO₂ ou N₂ sont préférés car non dangereux. Les propriétés mécaniques sont bonnes et la conductibilité thermique revendiquée est très faible : 0,021 W./ m.°K

2 - 3 - OBJETS IDENTIFIÉS ET SEPARÉS.

Si les déchets sont bien identifiés, le problème réside souvent dans le fait qu'ils ne sont jamais chimiquement purs car ils contiennent :

- * Des additifs solides inertes : TiO₂, fibres de verre, silice,
- * Des additifs organiques : colorants, stabilisants, pigments,
- * Des dérivés métalliques : catalyseurs, stabilisants,
- * Des produits de dégradation thermique, thermo-oxydante,
- * Des salissures et des graisses.

Le retour à la résine vierge est pratiquement impossible et la réutilisation directe conduit généralement à un appauvrissement sensible des propriétés. Des études montrent cependant qu'en général l'abaissement des propriétés reste acceptable surtout pour des produits à durée de vie restreinte.

C'est ainsi que dans la fabrication d'emballage en PE HD, et avec les hypothèses d'introduction de 20% de polymère récupéré dans la résine vierge et une équivalence d'utilisation de 1 kg. de polymère récupéré contre 0,8 kg. de polymère neuf, l'augmentation du poids de l'emballage n'est que de 5 % avec des pertes de propriétés faibles au bout de 3 processus de fabrication. En effet :

1er processus	La part du recyclé est de 20%
2ème processus	La part du recyclé de degré 2, provenant de 1er processus, est de 4%. La part du recyclé de degré 1 est de 16%.
3ème processus	La part du recyclé de degré 3 est de 0,8%. La part du recyclé de degré 2 est de 3,2% La part du recyclé de degré 1 est de 16%

3 – PROBLÈMES SPÉCIFIQUES DES FIBRES SYNTHÉTIQUES – UTILISATION DES ÉCOBILANS ET DES BILANS D'ÉNERGIE.

Le problème des fibres synthétiques est très complexe pour plusieurs raisons :

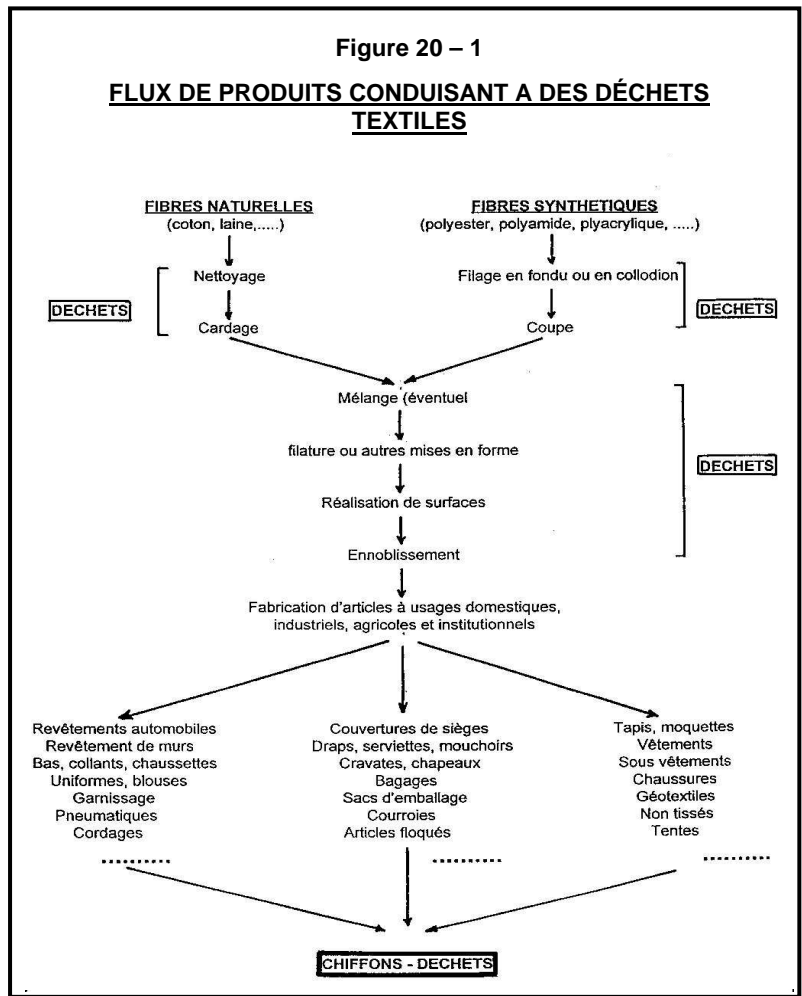
• Une fibre synthétique n'est jamais pure. Elle contient, soit des charges, soit des colorants ou des pigments, soit des catalyseurs, soit des produits stabilisants ou d'ennoblissement, soit des produits de dégradation, soit plusieurs de ces "impuretés" ensembles.

• Une fibre synthétique est rarement utilisée seule. On la retrouve en mélange dans les textiles (Avec de la laine, du coton, de la viscose) ou sous forme de composite dans des objets industriels avec d'autres matériaux (tapis, pneumatiques, courroies transporteuses,)

• Les fibres synthétiques sont utilisées sous un très grand nombre de produits finaux domestiques ou industriels.

Voir la figure 20-1 ci-contre.

• Les fibres synthétiques sont très dispersées chez les utilisateurs. Tout le monde : particuliers, industriels, institutions, utilisent des fibres synthétiques et dans de nombreux cas les produits usagés aboutissent dans les ordures ménagères, même après une "seconde vie" comme don de vêtements à une œuvre charitable ou comme chiffons. De plus la masse unitaire est souvent faible (mouchoirs, chemises, bas ou collants, ...)



Il en résulte que des collectes spécifiques sont très difficiles à systématiser et restent le fait de cas particuliers :

- Déchets obtenus chez les producteurs de fibres synthétiques et chez les transformateurs. Ce sont des déchets "amonts".
- Déchets pondéreux qui résultent d'une utilisation en nombre par des institutions : par exemple les revêtements de sol par les administrations ou les uniformes par les armées.

Que peut-il advenir de tous ces déchets ? Les solutions sont multiples, plus ou moins coûteuses, plus ou moins adaptées aux contraintes d'environnement et plus ou moins adaptées aux formes sous lesquelles se présentent les déchets :

* La mise en décharge. C'est la solution de facilité mais la moins satisfaisante à terme (Voir plus loin au paragraphe 4)

* Le déchetage. Cette solution donne une deuxième, voire une troisième, vie aux fibres par transformation en non tissés, en garnissage, en géotextiles, en panneaux pour isolation phonique,etc.

* La refusion. Possible pour les produits thermo fusibles et avec, ou non, réincorporation en petite quantité dans du polymère vierge. C'est notamment le cas du polyester PET dont les récipients sont collectés (86 000 tonnes en EUROPE en 1997) pour être traités puis transformés en filaments après refusion - extrusion. L'inconvénient actuel est un prix de revient peu compétitif par rapport aux productions conventionnelles de fils textiles.

* La séparation des fibres textiles. Par exemple les mélanges polyester / coton peuvent être traités par une solution sulfurique :

- Le coton est fragilisé et peut être retiré mécaniquement pour conduire à de la cellulose régénérée.
- Les fibres de polyester peuvent être réutilisées après lavage et séchage.

* L'incinération. Voir également le paragraphe 4 suivant.

* Le recyclage chimique. On récupère des oligomères, des monomères ou des produits de base liquides ou gazeux. Voir le paragraphe 5 suivant.

Il n'existe pas de solution unique et universelle. Plusieurs approches doivent coexister ainsi que le montre la figure 20-2 ci-contre.

La pratique des écobilans et des déterminations des contenus énergétiques - qui a démarré en fanfare au début des années 90 et qui s'est généralisée pour tous les produits et non seulement pour les fibres synthétiques - permet de mesurer les impacts sur l'environnement et les consommations en énergie qu'impliquent la fabrication des fibres et leur utilisation. On peut alors s'orienter vers des produits qui contribuent le moins à la pollution de l'environnement et qui sont les moins gourmands en énergie. De ces points de vue les fibres synthétiques ne sont pas mal placées vis à vis des fibres naturelles et artificielles : voir l'étude comparative rapportée en annexe à ce chapitre.

En moyenne on admet une consommation de 7 à 8 kg. de pétrole pour la production de 1 kg. de tissu en fibre synthétique :

- 22 % représentent l'énergie contenue dans le produit de base.
- 30 % représentent la production de la fibre avec :
 - * 15 % pour l'obtention des monomères
 - * 15 % pour la polymérisation et le filage
- 48 % sont utilisés dans les processus textiles :
 - * 10 % pour la filature.
 - * 13 % pour le tissage.
 - * 25 % pour la teinture et le finissage.

Il faut ajouter à cela l'énergie nécessaire pour la confection d'un article.

L'énergie totale est supérieure à celle impliquée dans l'obtention d'un tissu en coton pur, mais la situation s'inverse si l'on considère l'énergie dépensée pendant l'utilisation.

Au début des années 80 un Américain, VAN WICKLE, a comparé les énergies impliquées dans la fabrication et l'usage de draps en coton et en mélange polyester / coton. On trouvera quelques précisions sur cette étude en annexe à ce chapitre. VAN WICKLE conclut, qu'à usage identique, le contenu énergétique impliqué par l'utilisation de draps polyester / coton est environ la moitié de celui représenté par les draps en coton pur. Cette conclusion est à prendre avec prudence mais elle montre néanmoins une tendance forte.

En ce qui concerne la pollution, on peut simplement indiquer qu'en matière de produits textiles, les consommateurs sont de bien plus grands pollueurs que les fabricants de fibres avec les énormes quantités d'eaux de lavage qui contiennent des détergents et avec les nettoyages à sec dont quelques % du solvant utilisé et non récupéré - souvent un solvant chloré - se retrouvent dans l'atmosphère.

4 - QUE FAIRE DES DÉCHETS PLASTIQUES ET TEXTILES ?

La figure 20-3 de la page suivante donne un panorama général des possibilités de revalorisation ainsi que les terminologies actuellement admises.

Nous avons précédemment déjà vu les difficultés des revalorisations primaires et secondaires au cours desquelles le polymère est conservé et réutilisé dans la même application ou dans une application moins noble.

Avant d'aborder la revalorisation tertiaire par des méthodes chimiques, examinons rapidement les deux méthodes qui ont été les premières à être utilisées et qui le sont encore largement.

4 - 1 - LA MISE EN DÉCHARGE (Landfilling)

C'est la solution la plus simple mais elle va rapidement trouver ses limites dans l'avenir. Le volume des déchets devient insupportable car trop important. (ordures ménagères et déchets industriels dits "non toxiques")

Par ailleurs, et cela peut paraître un paradoxe, le nombre de décharges va diminuer sous la pression des défenseurs de l'environnement. C'est ainsi que les Pouvoirs Publics Français ont annoncé la fermeture de 6 700 décharges à partir de 2002. Les décharges traditionnelles doivent être en effet remplacées par 160 stations intercommunales de traitement des déchets ménagers et industriels. Ne sortira de ces centres pour aller en dépôt que ce qui n'a pas pu être valorisé par le recyclage, l'incinération ou le compostage. Cette évolution est générale et irréversible même si de nombreux obstacles se dressent sur le chemin

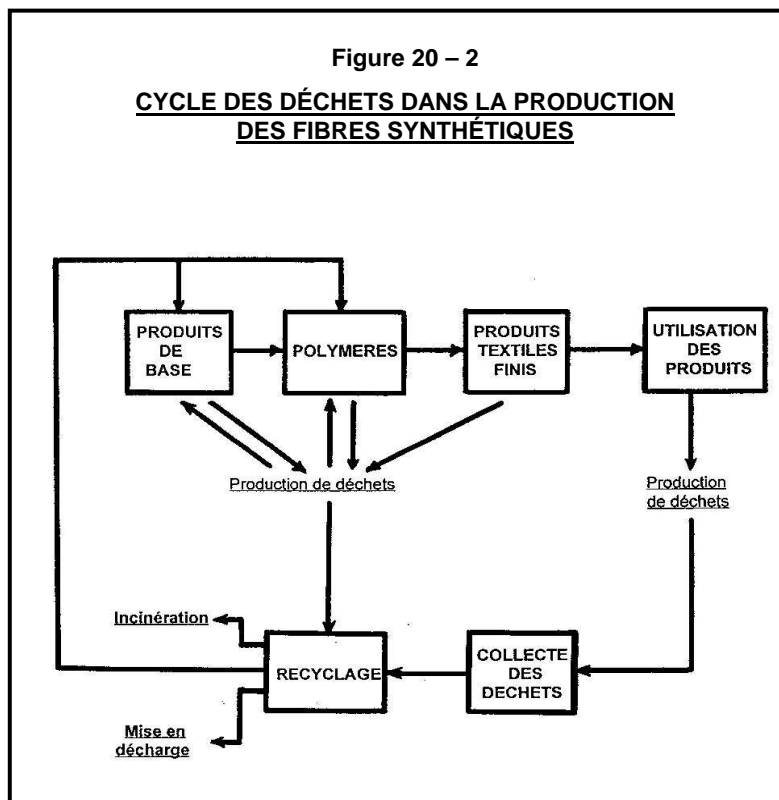
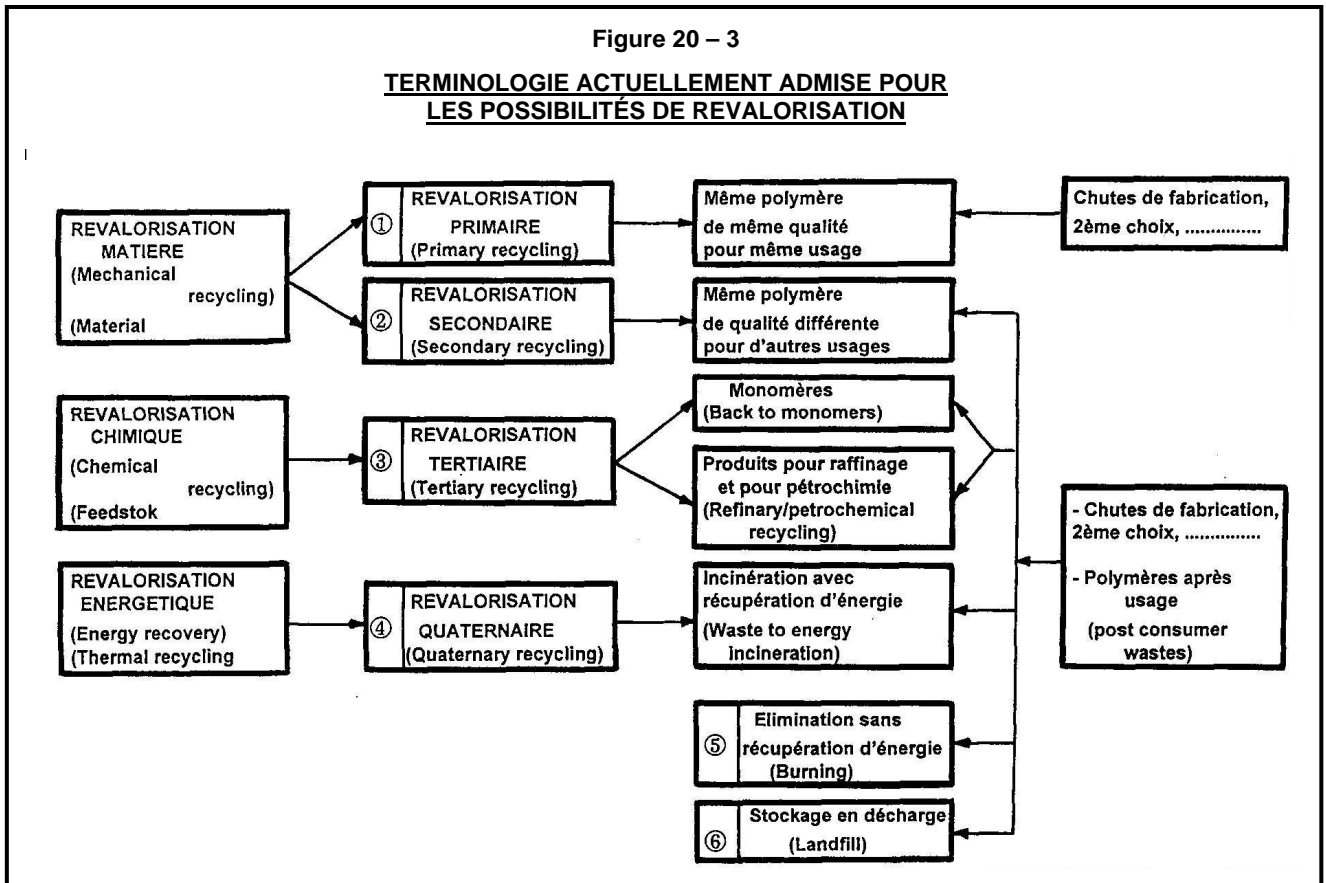


Figure 20 – 3

**TERMINOLOGIE ACTUELLEMENT ADMISE POUR
LES POSSIBILITÉS DE REVALORISATION**



Sans entrer dans les détails du problème des décharges, il faut signaler qu'elles sont potentiellement dangereuses :

- Par des possibilités de pollution des eaux souterraines.
- Par la pollution de l'air apporté par les dégagements de méthane - avec risque d'incendie - et de CO₂. Une bonne part des déchets est, nous l'avons vu plus haut, biodégradable par des processus aérobies ou anaérobies, même si cette biodégradation peut en fait demander plusieurs dizaines d'années.

En tout état de cause, la grande majorité des polymères n'est pas biodégradable et reste en l'état.

Des décharges modernes subsisteront dans l'avenir sur des emplacements bien choisis avec des installations bien faites et convenablement gérées. A côté des voies de revalorisation elles constitueront un des éléments d'un système intégré de gestion des déchets de polymères qui ne peuvent pas être recyclés ou après une revalorisation thermique par incinération "propre".

4 - 2 - L'INCINÉRATION.

Il s'agit de la seconde technique utilisée, après la mise en décharge. Elle apparaît séduisante, d'autant que les produits polymères présentent des pouvoirs calorifiques de 2 à 4 fois supérieurs à ceux des déchets courants :

* Bois - papiers - carton	de 12 à 18 MJ / kg. (2 800 à 3 800 kcal./ kg.)
* Polyéthylène	45,8 MJ / kg. (10 950 kcal./ kg.)
* Mélange de plastiques	32,8 MJ / kg. (7 850 kcal./ kg.)
* Caoutchouc	26,0 MJ / kg. (6 200 kcal./ kg.)

Outre le fait que ces pouvoirs calorifiques élevés peuvent présenter des inconvénients en provoquant des points de surchauffe dans les fours courants, le problème n'est pas aussi simple qu'il n'y paraît et présente plusieurs points négatifs :

- Il y a émission de gaz dangereux qu'il faut traiter avant de rejeter les fumées dans l'atmosphère : produits cancérigènes et métaux lourds. De plus, dans le cas du PVC, l'incinération d'un kg. entraîne la production d'environ un kg. de résidus chlorés de neutralisation de l'acide chlorhydrique (HCl) dans les fumées. Ces résidus chlorés seront à stocker dans des décharges de classe 1 rares et coûteuses : environ 70 à 78 € / t. Il ne faut pas négliger non plus l'émission de gaz à effet de serre sous forme en particulier de CO₂.

- Le parc des incinérateurs en FRANCE et en EUROPE n'est pas en mesure de traiter la totalité des plastiques rejetés chaque année. De nouveaux fours spéciaux sont à investir - avec un coût moyen de 1,5 Millions d'€ par t./ h. traitée - sachant que l'implantation d'un nouveau site d'incinération ne se fait jamais facilement du fait des réticences des populations environnantes et des écologistes.

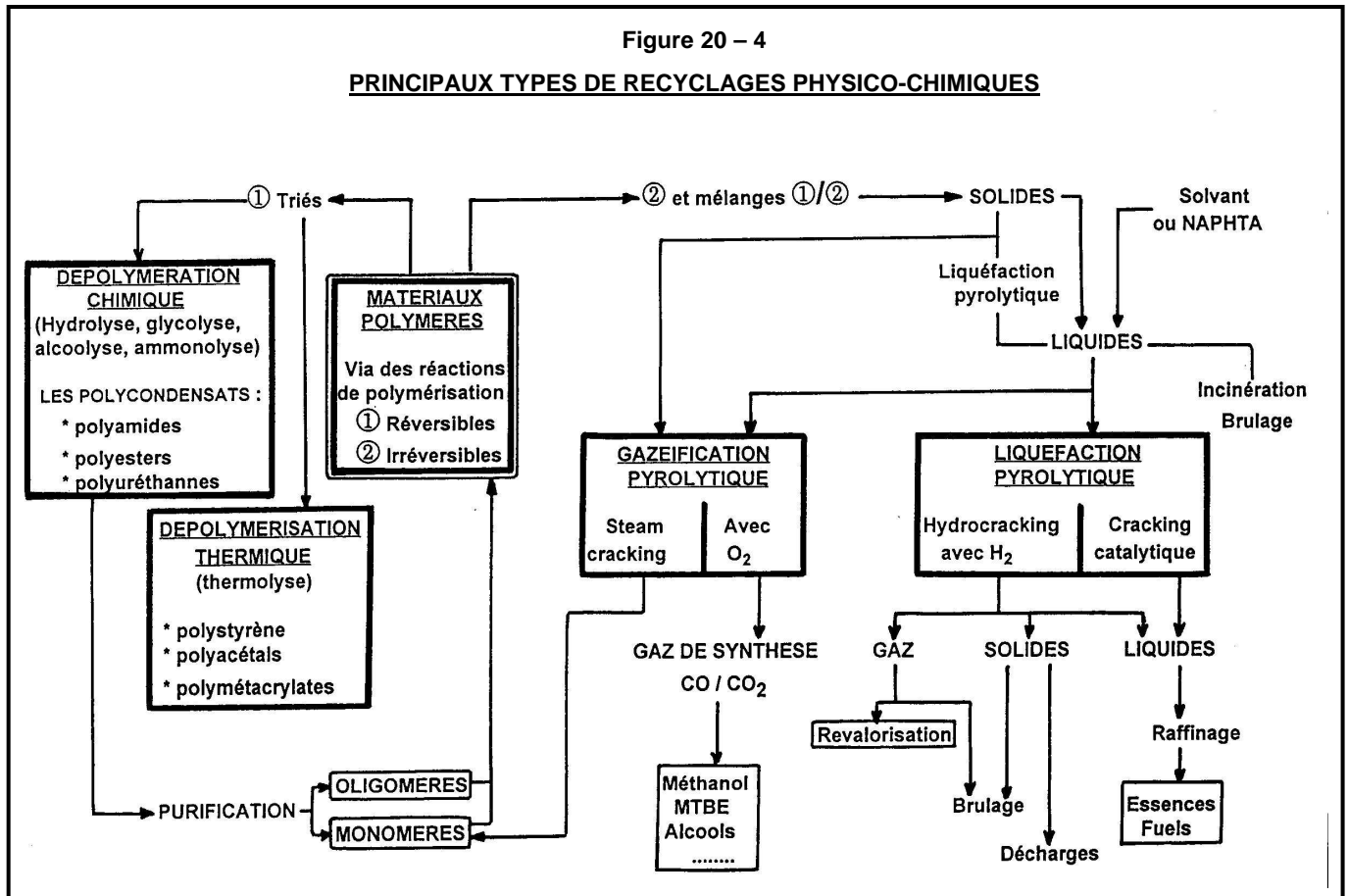
- L'incinération constitue une perte du potentiel énergétique des polymères, qui n'est que partiellement compensée si l'on récupère l'énergie produite, même avec un faible rendement. On observe couramment un rendement "contenu énergétique / électricité produite" de 20 à 22% seulement. Malheureusement les installations actuelles sont nombreuses à ne pas être équipées d'un système de récupération.

• L'incinération pose enfin le problème de la mise en forme et du compactage des déchets ainsi que leur manipulation jusqu'aux brûleurs.

Malgré ces inconvénients, l'incinération constitue, là encore, un des éléments d'un système intégré, particulièrement intéressant dans le cas de mélanges de polymères dont le tri est impossible ou trop coûteux et cela surtout si le traitement est accompagné d'une récupération sous forme de vapeur pour chauffage ou d'électricité.

4 - 3 - LES RECYCLAGES PHYSICO-CIMIQUES ET CHIMIQUES.

La figure 20-4 donne un panorama des méthodes de traitement des matières polymériques en vue d'un recyclage qui vise, soit à retrouver des oligomères ou les monomères initiaux, soit à récupérer des molécules plus légères qui peuvent être valorisées.



On a deux grands types de méthodes :

- **Les dépolymérisations chimiques** qui sont particulièrement adaptées aux polymères résultant de polycondensations réversibles : polyesters, polyamides, polyuréthanes,dont deux exemples pour le PET sont donnés au paragraphe 2 - 2 : procédés JOHN BROWN et TREDI.
- **Les traitements thermiques** - en présence ou non de vapeur, d'hydrogène, d'oxygène, et catalysés ou non. Ces méthodes sont valables pour tous les types de polymères et elles jouent sur le fait que les liaisons **-C - C-** se rompent au dessus de 500°C.

Selon les procédés on peut, soit retrouver des monomères ou des oligomères du polymère initial - par exemple dans la thermolyse des polystyrènes et polyacétals - , soit des molécules de la pétrochimie.

Dans la plupart des cas, un certain nombre de conditions doivent être remplies :

- Teneur minimale en halogènes pour éviter les corrosions.
- Elimination des impuretés et des déchets métalliques ou minéraux.
- Teneur minimale en métaux lourds pouvant empoisonner les catalyseurs.
- Elimination des charges inertes qui abaissent la productivité des installations.
- Mise en forme et broyage des déchets avant traitement.

On trouvera plus loin quelques détails sur les différents procédés.

5 - RECYCLAGES CHIMIQUES ET PHYSICO-CHIMIQUES.

5 - 1 - DÉPOLYMÉRISATIONS CHIMIQUES.

5 - 1 - 1 - Polyéthylène téréphtalate. (PET)

Les objets traités sont essentiellement les bouteilles et parfois les films. Il n'y a pas un nombre très important de producteurs de polymère pour bouteilles, mais la situation change, et relativement peu de grands distributeurs de boissons, ce qui rend les collectes et les traitements moins compliqués. De plus, le polymère n'est en général que modérément pollué après usage.

On trouve quatre types de procédé :

- Méthanolyse avec le méthanol $\text{CH}_3\text{-OH}$ ce qui permet de retrouver le téréphtalate de diméthyle (DMT) et l'éthylène glycol : Procédés HOECHST-CELANESE (Coca Cola), KODAK, Du PONT et ICI.

- Glycolyse avec l'éthylène glycol $\text{HOH}_2\text{C-CH}_2\text{OH}$ ce qui permet de retrouver le téréphtalate de bis hydroxyéthyle $\text{HOH}_2\text{C-CH}_2\text{-OOC-}\Phi\text{-COO-CH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$ et de l'éthylène glycol : Procédés GOODYEAR (Pepsi Cola) , ZIMMER et JOHN BROWN.

- Hydrolyse par l'eau ou la soude qui permet de retrouver l'acide téréphtalique et l'éthylène glycol : Procédé AMOCO et TREDI.

- Voie biologique : TORAY a récemment annoncé (Avril 1999) avoir mis au point un procédé biotechnologique pour traiter les effluents riches en PTA et MEG par utilisation des microbes avec un rendement très supérieur aux procédés chimiques. Ce procédé devrait prochainement équiper une unité de production de polyester en Grande Bretagne.

5 - 1 - 2 - Polyamide 6-6.

On trouve quatre types de procédés :

- Hydrolyse totale qui permet un retour aux monomères hexaméthylène diamine (HMD) et acide adipique (AdOH). On réalise :

* Soit une hydrolyse basique à 220°C sous 20 bar (Procédé RHODIA).

* Soit une saponification suivie d'une électrolyse pour récupérer l'AdOH (Procédé BASF)

* Soit une hydrolyse acide - procédé en cours de mise au point.

- Hydrolyse partielle par l'eau sous pression. On obtient une masse liquide qui contient des oligomères de D_p 2,5 à 15 et qui peut être filtrée pour éliminer les impuretés solides insolubles.

- Oxydation qui conduit à un mélange de diacides en C_4 , C_5 et C_6 (AdOH)

- Ammonolyse. L'ammonolyse est plus facile que l'hydrolyse. Par traitement avec NH_3 on obtient :

* De l'HMD qui est récupérée.

* Un adipamide qui peut être déshydraté en adiponitrile, lequel par hydrogénation conduira à l'HMD.

Un motif PA 6-6 conduit donc à deux HMD - monomère le plus cher - A notre connaissance ces procédés sont en cours de mise au point et ne font pas l'objet d'une exploitation industrielle à grande échelle.

5 - 1 - 3 - Polyamide 6.

- Hydrolyse. L'hydrolyse basique est facile, du moins sur le papier, à mettre en œuvre et permet de recueillir le caprolactame monomère mais les rendements ne dépassent pas 90% dans les meilleurs des cas. Elle fait l'objet de plusieurs procédés industriels : BASF, SNIA,

DSM - ALLIED SIGNAL a annoncé la construction d'une unité de recyclage du PA 6 qui devait démarrer fin 1999 à AUGUSTA (Georgie - USA) permettant de produire 45 000 t./ an de caprolactame à partir de 90 000 t. de déchets de tapis. Le Joint Venture DSM-ALLIED porte le nom de EVERGREEN NYLON RECYCLING. Des études sont menées pour mettre en place une unité équivalente en EUROPE.

On peut signaler des études en cours au JAPON et en FRANCE par RHODIA qui concernent les recyclages avec une catalyse enzymatique pour le traitement des polyamides 6-6 et 6.

Il est également possible de réaliser une hydrolyse acide. Dans tous les cas cependant, s'il est relativement facile d'obtenir du caprolactame brut, la purification conduisant à du caprolactame de qualité égale au monomère "vierge" se montre extrêmement difficile et constitue la clé des procédés.

5 - 1 - 4 - PMMA.

Il est connu depuis les années 50 qu'il est possible de retrouver le monomère par simple chauffage au-dessus de 250°C

5 - 2 - TRAITEMENTS THERMIQUES.

5 - 2 - 1 - Traitements thermiques purs

- Pyrolyse à basse et moyenne température On opère dans des fours à lit fluidisé entre 400 et 600°C ou vers

750°C selon les types de polymères à traiter (préalablement) : PE, PP, PS, PET, pneumatiques, ... etc. Les halogènes sont piégés sur de l'oxyde de calcium et les métaux restent dans le lit fluidisé. Les gaz obtenus sont utilisés pour le chauffage du procédé ou sont valorisés en raffinerie. Ils représentent environ 10% de la masse engagée. Les 90% restants se retrouvent sous forme d'hydrocarbures linéaires et/ou aromatiques selon les polymères traités. Procédés BP et RUHRKOHLE AG au stade pilote.

Voir la figure 20-5 ci-contre.

- Pyrolyse à haute température. La technologie récente des torches à plasma, qui produisent des températures supérieures à 1 500°C, peut modifier les données sur "l'incinération" des déchets, mais malgré une première approche séduisante les difficultés techniques ne sont pas toutes résolues. En particulier, à ces températures, l'oxygène se combine à l'azote pour donner des Nox dangereux pour la santé humaine. Il faudrait donc opérer en atmosphère neutre !

- Extrusion dégradative. On utilise une cascade d'extrudeuses à des températures croissantes de 300 à 550°C. La première extrudeuse est dégazeuse, ce qui permet d'extraire les produits chlorés qui sont ensuite piégés. Selon les conditions et les polymères traités, on obtient plus ou moins de produits gazeux et liquides qui peuvent servir à alimenter par exemple des unités d'hydrogénation ou d'oxydation comme décrites ci-dessous. Procédés KLÖCKNER ERWEPA et WERNER PFLEIDERER au stade pré-industriel.

5 - 2 - 2 - Hydrogénation des produits de dégradation thermique.

Les produits venant d'une extrusion dégradative, ou les déchets de polymères finement broyés et mis en suspension dans une huile, sont traités par de l'hydrogène sous haute pression à 475°C. Une élimination soigneuse des résidus métalliques est indispensable. Les composés halogénés sont précipités sous forme de sels insolubles. On obtient des produits gazeux et liquides qui, après traitement dans une raffinerie, conduisent à des matières premières de la pétrochimie classique. Procédé exploité par KOHLE ÖL GmbH.

5 - 2 - 3 - Production de gaz de synthèse.

Les déchets polymères, préalablement débarrassés des produits halogénés, sont introduits dans un réacteur sous pression de 50 à 70 bar, avec de la vapeur d'eau et de l'oxygène. On obtient une gazéification presque complète en opérant à haute température entre 1 300 et 1 500°C. Le gaz, à base de CO₂, CO et H₂, peut être utilisé pour la production d'ammoniac, de méthanol, d'oxoalcools, de fuels (FISHER TROPSCH), etc. Le méthanol obtenu par cette voie reste cependant nettement plus cher que celui préparé par les voies conventionnelles. Le procédé est exploité par SHELL.

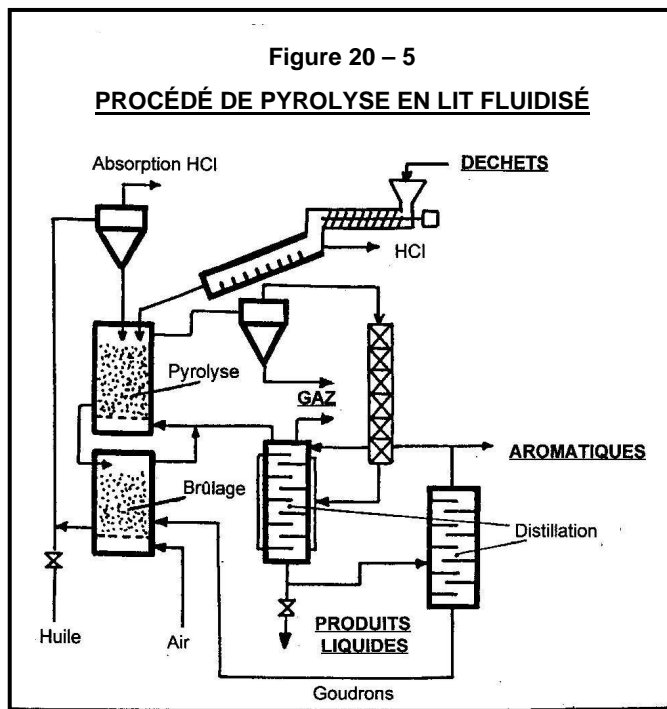


Figure 20 - 6
DÉGRADATION PAR EXTRUSIONS EN CASCADE

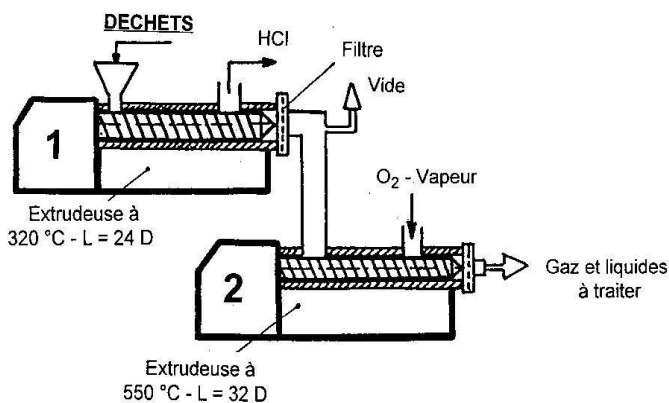
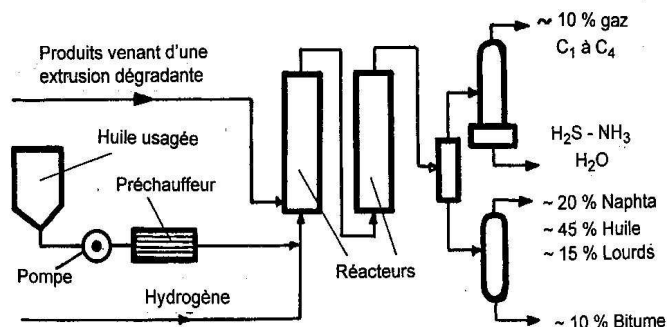
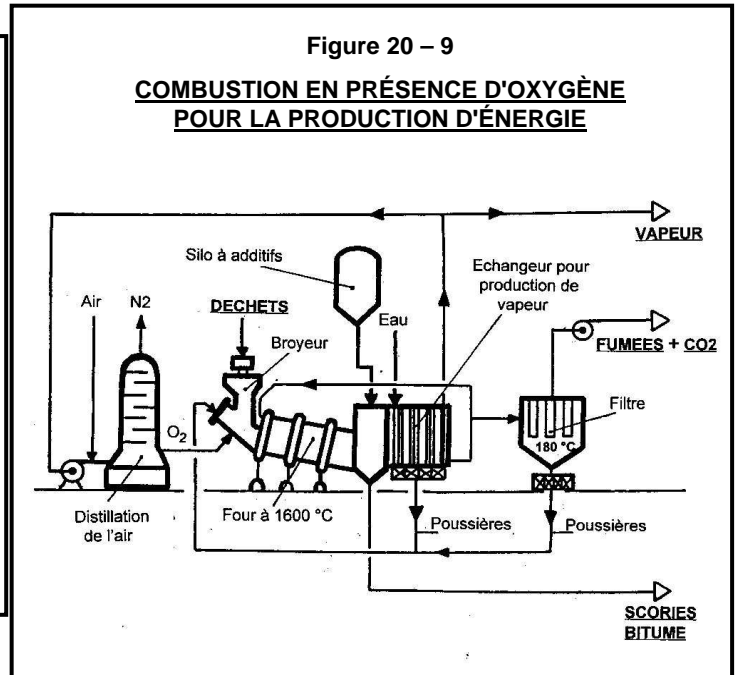
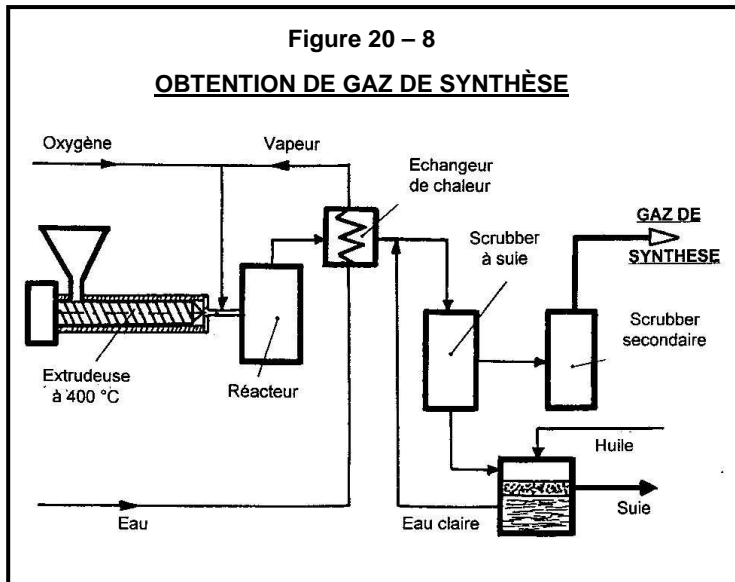


Figure 20 - 7
PROCÉDÉ D'HYDROGÉNATION DES PRODUITS DE DÉGRADATION DES POLYMÈRES





5 - 2 - 4 - Gazéification en présence d'oxygène pur.

La gazéification à haute température (1 500 à 1 600°C), en présence d'oxygène pur, permet le traitement de pratiquement tous les produits organiques, dont les polymères, pour la production d'énergie sous forme de vapeur. On obtient des gaz qui contiennent une forte proportion de CO₂ pouvant être récupéré par liquéfaction, ainsi que des produits très lourds et des scories pouvant être inertés avec des oxydes métalliques pour servir de matériau de construction. Procédé AACHEN University au stade pilote. Voir la figure 20-9

6 - CONCLUSIONS.

Il est certain que la revalorisation des polymères est une nécessité écologique car les matières premières et de l'énergie sont ainsi économisées. De plus, le nombre et la taille des décharges seront mieux limités.

Cela oblige chaque producteur de produits polymères à mieux connaître ses produits et leur impact écologique. Il ne faut cependant pas être doctrinaire dans le choix d'une solution, mais regarder cas par cas le problème sur les plans :

- Energétique (capacité calorifique)
- Ecologique (environnement)
- Economique (transport, traitement,)

Cette démarche doit permettre de trouver un compromis entre :

Performance écologique ↔ Viabilité économique

C'est une action à long terme avec des moyens importants qui implique un partenariat :

- Avec les pouvoirs publics pour la préparation des réglementations.
- Entre les producteurs, soit directement, soit par le biais d'organismes tels que le PLASTIC WASTE MANAGEMENT INSTITUT (P.W.M.I.)
- Avec les clients utilisateurs pour définir les priorités, des solutions concrètes et des reconception d'articles.

A titre de conclusion et d'exemple nous citerons pour terminer la déclaration que faisait en mai 1992 Monsieur J. M. BRUEL du Comité de Direction du groupe RHONE POULENC (devenu depuis AVENTIS) :

"Notre devoir d'industriel responsable est de concilier notre vocation de fabricant de produits répondant aux besoins fondamentaux des hommes avec l'impérieuse nécessité de préservation de la nature"

ANNEXE AU CHAPITRE VINGT

LES FIBRES SYNTHÉTIQUES ET LES PROBLÈMES LIÉS A LA CONSOMMATION EN ÉNERGIE

1 - INTRODUCTION.

Les développements de la crise de l'énergie à partir du début des années 70, du fait des augmentations du prix du brut, ainsi que les considérations plus récentes de nature écologique, ont amené à s'interroger sur l'intérêt des fibres synthétiques vis à vis des fibres naturelles en ce qui concerne leur consommation globale en énergie.

Un grand nombre d'études ont été publiées à la fin des années 70 et durant les années 80, mais leurs conclusions divergent parfois radicalement selon les auteurs - et les intérêts qu'ils représentent -

Cependant un certain nombre de conclusions semblent se dégager :

- L'obtention d'un kg. de fibre synthétique réclame effectivement plus d'énergie que l'obtention d'un kg. de fibre naturelle.
- Quand on prend en compte l'énergie utilisée pendant la vie d'un article textile : lavage, séchage, repassage, etc., la conclusion s'inverse et la quantité d'énergie qu'implique la confection et l'entretien d'un vêtement en produit synthétique est plus faible que celle qui résulte de la fabrication et de l'usage du même vêtement en fibres naturelles.

2 - QUE REPRÉSENTENT LA PRODUCTION DES FIBRES SYNTHÉTIQUES DANS LA CONSOMMATION MONDIALE DE PRODUITS PÉTROLIERS ?

(Extraits d'une étude publiée en 1979 aux U.S.A. et valable pour ce pays)

- **64%** de la consommation de pétrole et de gaz naturel sont destinés à alimenter des sources fixes de chaleur telles que chaudières, générateurs de vapeur ou d'électricité,
 - * 12 % vont à la production d'électricité.
 - * 22 % vont au chauffage des locaux résidentiels ou commerciaux.
 - * 30 % vont à l'industrie des produits manufacturés dans lesquels sont inclus 0,5 % correspondant à l'obtention des fibres artificielles et synthétiques.
- **32%** de la consommation de pétrole et de gaz naturel sont destinés aux transports : automobiles, camions, avions, trains, autobus,
- **4%** seulement de la consommation va à la pétrochimie. Y sont inclus 0,5 % correspondant à la préparation des matières premières des fibres synthétiques non cellulosiques.

Ainsi plus de 95% de la consommation des molécules carbonées d'origine fossile sont brûlés pour obtenir de l'énergie et 0,5% de cette énergie sont utilisés pour préparer les fibres synthétiques. Par ailleurs 4% seulement de la consommation va à la chimie organique, dont 0,5 % sert pour l'élaboration des molécules de base des fibres synthétiques.

Au total et en terme d'énergie, les fibres synthétiques représentaient donc en 1979 aux U.S.A. environ 1 % de la consommation totale de pétrole et de gaz naturel. On peut penser qu'en l'an 2000 ce faible pourcentage n'a que peu varié, sinon diminué, face au développement des autres activités énergivores.

3 - CONTENU ÉNERGÉTIQUE DES PRODUITS TEXTILES CHIMIQUES SOUS FORME DE FILS OU DE FIBRES.

On exprime habituellement le contenu énergétique des matières premières en tonnes de naphta nécessaires pour obtenir les produits de base conduisant à une tonne de fils ou de fibres finis. L'énergie absorbée par les opérations de monomérisation / polymérisation puis de mise en forme textile est exprimée en GIGAJOULES (GJ). On a les équivalences théoriques suivantes :

$$\begin{aligned} 1 \text{ GJ} &= 10^9 \text{ J} = 278 \text{ kWh.} \\ 1 \text{ tonne de naphta} &= 45,6 \text{ GJ} \end{aligned}$$

On notera que l'équivalence GJ - kWh est exprimée pour un rendement de transformation de 100%. Dans une centrale thermique le rendement global est faible et 1 GJ ne permet d'obtenir en fait que 70 kWh électriques environ.

Le tableau de la page suivante donne le contenu énergétique pour les principaux fils et fibres textiles : Polyamide 6 et 6-6, polyester, viscose, acrylique et polypropylène.

Source CIRFS (Juillet 1979)	Matières premières de base (t. naphta)	Énergie en GJ par tonne. de produit textile finis pour faire :			Énergie totale	
		monomère	polymère	produit textile	GJ / t.	kWh / kg.
FILS						
Nylon 6	2,91	71,6	16,2	31,1	251,6	69,9
Nylon 6-6	2,20	79,0	13,6	46,8	239,7	66,6
Polyester	1,38	59,0	27,1	45,3	194,6	54,1
Viscose	-	19,8	-	51,5	71,3	19,8
FIBRES						
Nylon 6-6	2,20	79,0	11,6	17,8	208,4	57,9
Polyester	1,38	59,0	18,9	21,3	162,1	45,0
Acrylique	1,54	45,8	-	43,4	159,4	44,3
Polypropylène	1,38	61,6	15,0	12,9	152,4	42,3
Viscose	-	19,8	-	40,0	59,8	16,6

4 - CONSOMMATION D'ÉNERGIE SUR LA VIE COMPLÈTE D'UN ARTICLE TEXTILE.

Etude américaine publiée en 1981 (VAN WICKLE) sur la consommation impliquée dans une chemise :

- En coton pur.
- En mélange polyester 65 % / coton 35 %.
- En polyester pur.

En kWh	COTON	PET 65 - COTON 35	PET pur
Production de la fibre	5,0	8,6	11,6
Fabrication du tissu	18,5	20,2	20,2
Fabrication de la chemise	2,8	2,8	2,8
50 lavages	32,2	15,8	15,8
Séchages électriques	40,8	18,7	8,9
Repassages	16,2	5,3	-
TOTAUX	115,5	71,4	59,3
En considérant un séchage à l'air, ce qui est le plus souvent le cas, on a en définitive :			
TOTAUX	57,3	45,3	43,0

La chemise en produit synthétique est donc moins gourmande en énergie que la chemise en fibre naturelle.