

Extension de l'étude d'un procédé de recyclage du polystyrène et caractérisation du produit obtenu

Ing. S. MOTCH
Ir C. CHARLIER
GRAMME – Liège

Le but de cette étude est d'améliorer le fonctionnement technique et économique d'un procédé pilote de recyclage de polystyrène. Ce procédé a déjà été étudié lors d'un travail antérieur et a pour objectif de récupérer du polystyrène "cristal" industriellement valorisable à partir de déchets en polystyrène expansé. Afin de proposer un produit certifié à de futurs partenaires industriels, cette étude s'est également penchée sur la caractérisation du produit recyclé.

Mots-clefs : recyclage, polystyrène, polystyrène expansé, environnement.

The aim of the present study is to improve the technical and economical operation of a polystyrene recycling pilot process. This process has already been analysed in some previous works and is aiming to recover industrially valorisable "crystal" polystyrene from waste constituted of expanded polystyrene. In order to propose a certified product to the future industrial partners, this study has also pay attention about the characterization of the recycled product.

Keywords : recycling, polystyrene, expanded polystyrene, environment.

1. Introduction

Le polystyrène expansé (PSE), connu aussi sous le nom de frigolite, est un des thermoplastiques les plus utilisés dans le secteur de l'emballage. En effet, sa faible masse volumique, son pouvoir isolant et sa bonne absorption des chocs en font un matériau idéal pour cette utilisation. Cependant, malgré son usage intensif, il n'existe pour le moment, en Belgique, aucune réelle solution permettant de le récupérer en grandes quantités après son emploi dans le "packaging", où sa durée de vie est pourtant très courte et de le réutiliser dans des applications semblables. Actuellement, il est récupéré comme "encombrant" dans les parcs à conteneurs ou est brûlé. Cette dernière solution, dégageant beaucoup de fumée et de suie, n'est cependant pas la plus avantageuse ni économiquement ni écologiquement. Il y a donc une nécessité, voire une urgence, à concevoir un système permettant de le recycler de manière stable et économique.

2. Informations sur le polystyrène

Comme la plupart des plastiques, il est dérivé de la pétrochimie. Avec une production mondiale de plus de 15 millions de tonnes par an, dont l'application la plus répandue est la fabrication du polystyrène expansé, il est largement utilisé par l'industrie et fait partie des plastiques de commodité (grand volume de production et faible prix). Le polystyrène n'a ni odeur ni goût et a un état amorphe dû à la présence de benzène dans sa structure moléculaire, ce qui rend les chaînes macromoléculaires très encombrantes.

Température de transformation (°C)	180 à 200
Température de décomposition (°C)	350 à 400
Résistance à la traction (Mpa)	30 à 100
Allongement à la rupture (%)	1,6
Densité (kg/m ³)	1050
Pouvoir calorifique (kcal/kg)	± 11000

Figure 1 : données caractéristiques du PS généralement reconnues

3. Installation de recyclage

3.1. Présentation du procédé

L'installation considérée est basée sur un procédé breveté au Japon par Sony. Il s'agit d'un recyclage physico-chimique dans lequel le polystyrène est dissous dans un solvant (le limonène) et où les produits de recyclage sont récupérés par distillation sous vide.

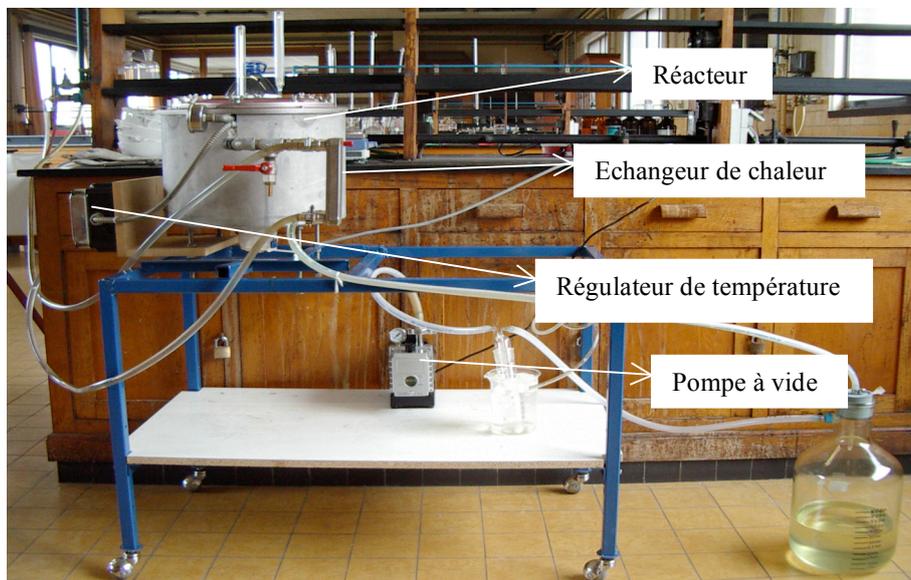


Figure 2 : installation de recyclage

3.2. Etapes du procédé

La première étape est la dissolution du polystyrène dans le limonène. Ce solvant a notamment été choisi pour sa faible toxicité envers l'homme et l'environnement, sa faible volatilité et compte tenu de la proximité de sa structure moléculaire avec celle du styrène (cela en fait un solvant très sélectif du polystyrène). La dissolution dans le solvant permet de diminuer très nettement le volume des déchets. La concentration optimale du polystyrène dans la solution se situe aux alentours des 30 %.

Une fois la dissolution terminée, la distillation peut être commencée. Celle-ci s'effectue en chauffant le réacteur pour permettre au solvant de s'évaporer. Le temps de cette étape dépend de la concentration en PS dans la solution mais est généralement supérieur à 7 heures.

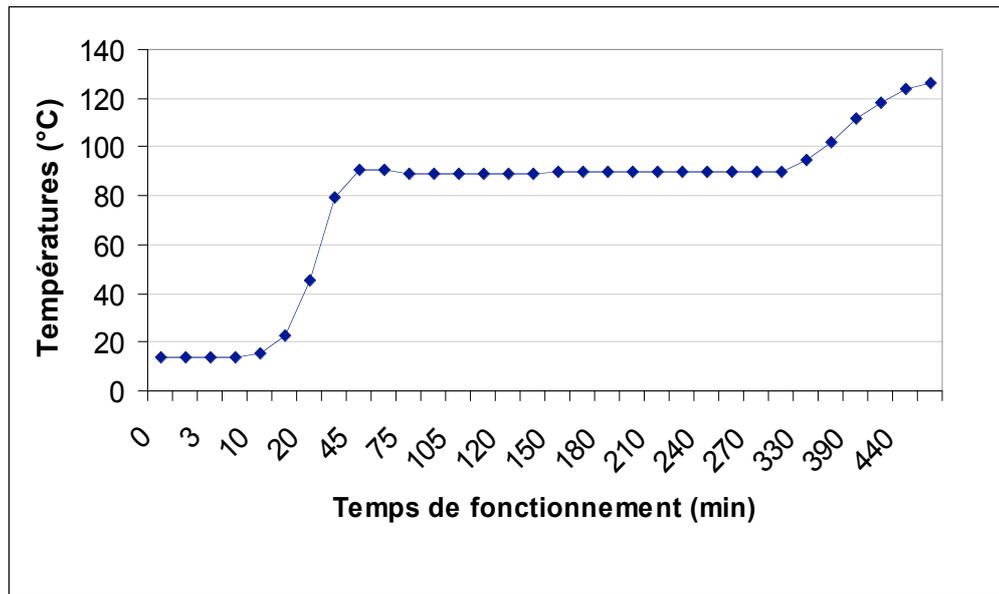


Figure 3 : température en fonction du temps de fonctionnement ($P=-0,95$ bar)

Ce graphique montre un palier de températures correspondant à l'évaporation du solvant. Ce phénomène est normal puisque, lors du changement d'état d'un liquide, sa température reste constante.

Pendant cette distillation, le limonène sous forme vapeur est aspiré par une pipe de récupération, condensé par un échangeur de chaleur (figure 2) et récupéré sous forme liquide. Pour abaisser sa température d'ébullition et donc faciliter sa récupération sans trop dégrader le polystyrène par un chauffage excessif, une petite pompe à vide (figure 2) crée une dépression dans l'installation.

La récupération du polystyrène se fait après la distillation en le laissant s'écouler par une vanne située en bas du réacteur. Après solidification, il est broyé pour obtenir des grains de polystyrène "cristal".

4. Essais de distillation

Ces essais avaient pour objectif de poursuivre l'étude du procédé existant afin de connaître les variables les plus importantes et donc d'améliorer la maîtrise de ce procédé.

Durant les distillations, des essais de variation de certains paramètres ont été réalisés afin de se rendre compte de leur influence respective sur le fonctionnement du procédé mais également sur l'aspect et la qualité du polystyrène recyclé obtenu. En effet, le polystyrène obtenu arbore une couleur jaune pouvant être assez marquée. Il est donc intéressant de pouvoir repérer tous les paramètres responsables de cette couleur afin d'obtenir un PS recyclé le plus transparent possible et de répondre ainsi aux exigences industrielles.

Les principaux paramètres étudiés furent la pression, la quantité et la concentration de la solution présentes dans le réacteur, ainsi que la pureté du limonène utilisé.

4.1. Résultats des distillations

Ces essais ont permis d'étudier les paramètres les plus importants du procédé de recyclage mais il n'a pas vraiment été possible d'en isoler un dont l'influence était prépondérante. En effet, le fonctionnement de l'installation et la qualité du polystyrène recyclé obtenu dépendent d'un ensemble de paramètres qui, jusqu'à présent, ont encore trop interféré entre eux pour être étudiés de façon isolée.

Néanmoins, il a été clairement mis en évidence que, hormis la température de l'essai, la pureté du limonène influe sur la couleur du polystyrène recyclé. Cette dernière est d'autant plus claire que la pureté du solvant est grande.

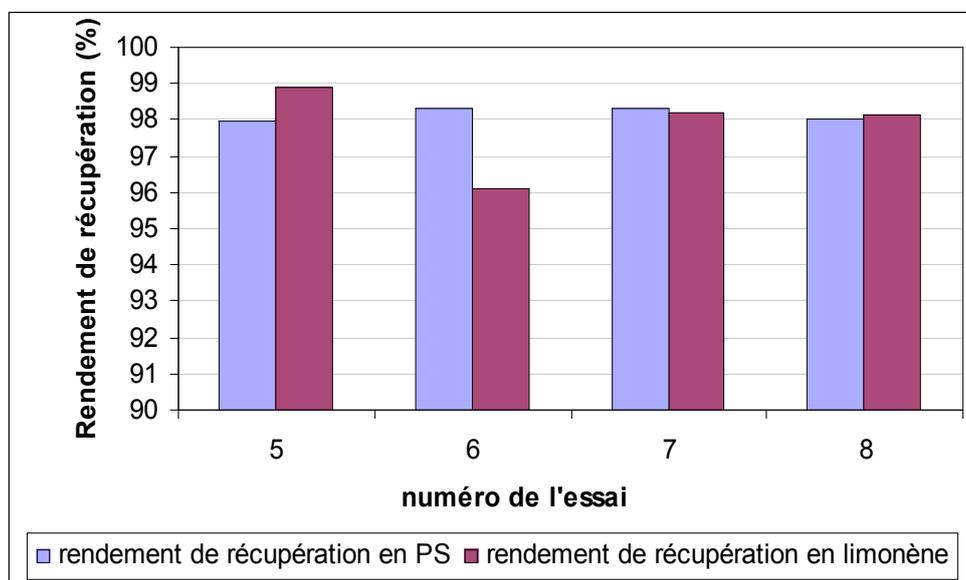


Figure 4 : rendements obtenus lors des quatre derniers essais

5. Caractérisation des produits recyclés

L'objectif est d'essayer de mieux connaître les caractéristiques des produits résultants du recyclage. Pour le polystyrène, le produit principal, nous cherchions surtout à déterminer l'importance de sa dégradation et donc, à évaluer si une utilisation industrielle reste possible après traitement. Pour le solvant, le but était de prouver qu'il pourrait être utilisé un grand nombre de fois sans subir de dégradation significative.

Au total, 6 types de tests ont été réalisés.

5.1. Mesures d'indice de fluidité à chaud

L'indice de fluidité à chaud (M.F.I.) est un test courant permettant de caractériser facilement les thermoplastiques. Il est réalisé en forçant le polymère à traverser une filière de taille normalisée sous l'action conjuguée d'une température adéquate et d'une certaine charge. Ce test est intéressant car, outre le fait qu'il renseigne sur sa fluidité, il permet également de donner une idée relative de son poids moléculaire.

Les résultats obtenus permettent de conclure que moins le polystyrène semble dégradé (plus il est clair) et plus son M.F.I. diminue. Il se rapproche ainsi de la valeur d'un polystyrène industriel standard. La majorité des polystyrènes recyclés présentent un M.F.I. compatible avec une utilisation industrielle.

5.2. Differential scanning calorimetry (D.S.C.)

La D.S.C. est une technique permettant d'obtenir simplement les températures de transition de phase de polymères (température de transition vitreuse, température de fusion,...).

Les résultats obtenus montrent que plus le polystyrène est clair et plus il présente des températures de transition proches de celles du polystyrène industriel. Ces résultats, indiquant que la couleur peut-être considérée comme un indicateur de la dégradation du polystyrène, ont tendance à confirmer ceux obtenus lors des M.F.I.

<i>PS recyclé lors de la distillation n°...</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>	<i>8</i>
<i>M.F.I. (cm³/10min)</i>	18,5	20,5	18,2	10,9
<i>Température de transition vitreuse (°C)</i>	97	91	98	99

Figure 5 : résultats des M.F.I. et D.S.C. sur quatre polystyrènes recyclés

Ce tableau de résultats indique que les polystyrènes recyclés issus des quatre dernières distillations sont compatibles avec une utilisation industrielle. En effet, ils ont un M.F.I. inférieur à 30 cm³/10min^(*) et leur température de transition vitreuse est proche de celle d'un polystyrène industriel standard (101 °C).

(*) Valeur fournie par l'entreprise N.M.C. comme M.F.I. maximum pour qu'un polystyrène recyclé soit exploitable industriellement.

5.3. Injections de pièces en polystyrène recyclé

Afin de déterminer si le polystyrène récupéré après passage dans le procédé pourrait servir à certaines applications industrielles, des essais d'injection ont été réalisés.

La première chose à remarquer concernant les injections est qu'il n'a jamais fallu modifier les paramètres de l'unité d'injection, réglée pour du polystyrène industriel pur (BASF 158K), quel que soit le pourcentage de polystyrène recyclé dans la pièce. C'est encourageant car cela semble indiquer que ce polystyrène recyclé pourra être injecté avec du PS industriel sans engendrer de nouvelles contraintes de réglage.

Comme attendu, la couleur du polystyrène recyclé a une forte influence sur la couleur des pièces injectées obtenues. Ces injections ont permis de démontrer que si les polystyrènes recyclés les plus clairs sont utilisés à un pourcentage inférieur à 20 % (pourcentage plausible pour l'utilisation du polystyrène recyclé) la différence de couleur est minime lorsque l'on compare avec du polystyrène industriel.

5.4. Essais de traction sur des pièces injectées en PS recyclé

Pour évaluer certaines caractéristiques mécaniques (principalement la force maximale et l'allongement à la rupture) du polystyrène recyclé, des essais de traction ont été entrepris sur les pièces injectées. Les pièces testées n'ayant pas la forme normalisée pour des essais de traction, les résultats ne peuvent être comparés avec les valeurs données par la littérature. Nous souhaitons simplement comparer les résultats obtenus lors des tests réalisés avec un pourcentage de polystyrène recyclé avec ceux obtenus sur les mêmes pièces en polystyrène industriel pur.

Bien qu'imparfaits, ces tests permettent d'avoir une idée du comportement mécanique des pièces en polystyrène recyclé. Comme le montre la figure 6, plus le pourcentage de polystyrène recyclé augmente dans ces pièces et plus leur force maximale à la rupture diminue. Les pièces en polystyrène recyclé résistent donc moins bien que celles en polystyrène industriel et seraient plus cassantes (car leur allongement est plus faible). Pour un pourcentage de

15 % en PS récupéré, la différence est de l'ordre de 5-6 % avec celles en PS 158K.

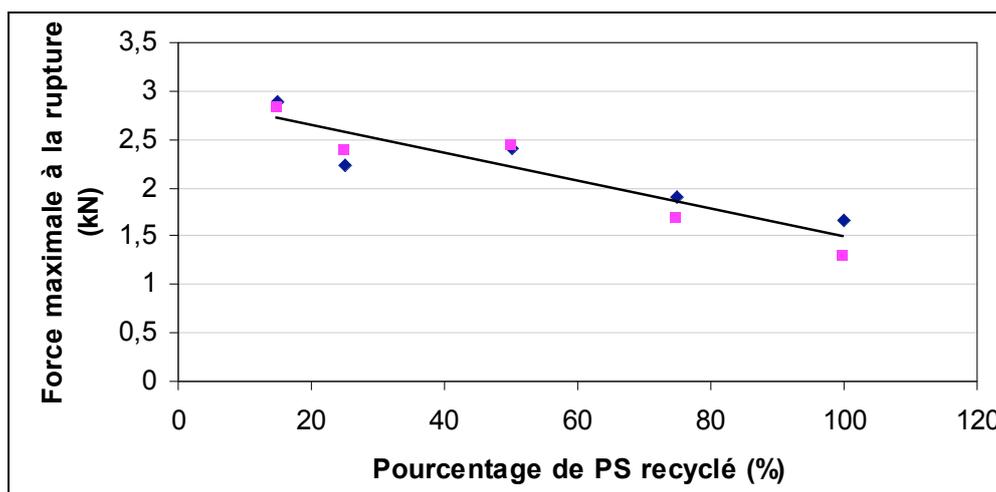


Figure 6 : force à la rupture par rapport au pourcentage de PS recyclé

5.5. Mesures de masses molaires sur les polystyrènes en entrée et en sortie du procédé de recyclage

Ces mesures avaient pour objectif d'évaluer l'importance de la diminution de la masse molaire que subit le polystyrène suite au passage dans le procédé. Le plus souvent, ces mesures ont été réalisées par viscosimétrie mais, afin de valider ces essais et d'obtenir des résultats plus précis, des mesures par Gel Permeation Chromatography (G.P.C.) ont également été réalisées.

	MM_n (kg/kmol)	MM_w (kg/kmol)
<i>PS_entrée_5</i>	120.000	198.000
<i>PS_récupéré_5</i>	109.500	185.500

Figure 7 : tableau des masses molaires en entrée et à la sortie du 5^e essai (G.P.C.)

Que nous regardions la masse molaire en nombre (MM_n) ou celle en poids (MM_w), une diminution d'approximativement 7 % est constatée. Cette

diminution est du même ordre de grandeur qu'elle soit mesurée par G.P.C. ou par viscosimétrie.

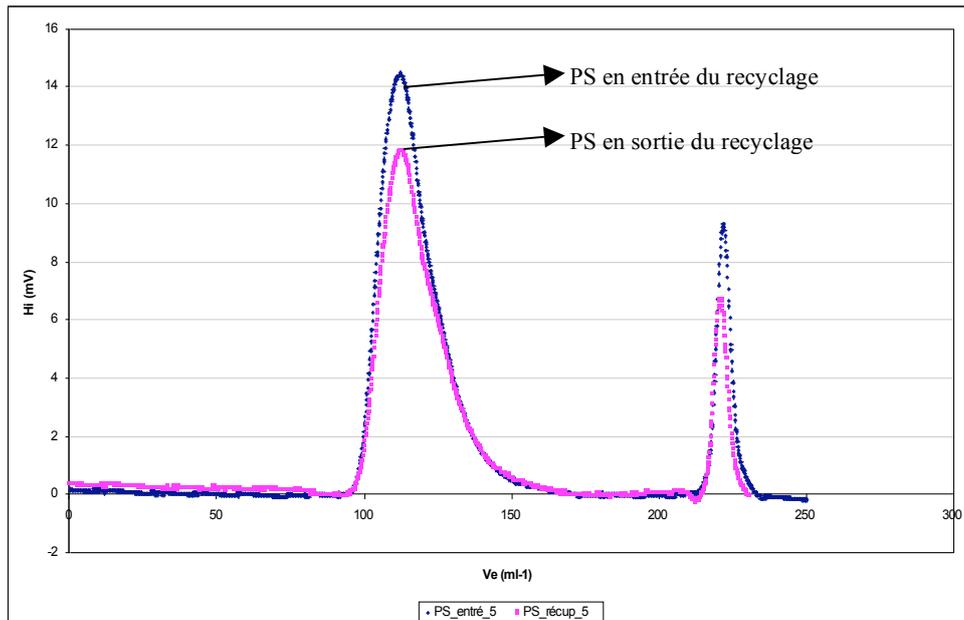


Figure 8 : chromatogrammes donnés par la G.P.C. pour l'entrée et la sortie du 5^e essai

En analysant ces chromatogrammes, il peut être remarqué que les pics des deux polystyrènes sont de hauteurs différentes quoiqu'ils aient la même forme. La différence de hauteur pourrait s'expliquer par un phénomène de "cracking" (rupture des plus grosses molécules), suite au passage dans le procédé. Néanmoins, la forme identique des pics laisse supposer qu'il n'y a pas de dégradation sensible du polystyrène.

5.6. Chromatographie du limonène

Le but de cet essai était de déterminer la différence de pureté entre le limonène en entrée et en sortie du procédé.

Les résultats de cette chromatographie en phase gazeuse indiquent que le solvant serait peu dénaturé suite à la distillation. En effet, sa pureté chute d'environ 1 % par recyclage. Cette conclusion est très importante car elle

signifie que, dans le cadre d'un futur procédé industriel, le même limonène pourrait être utilisé un grand nombre de fois.

Dans le cadre de cette étude chromatographique, des mesures d'indice de réfraction du limonène de départ et du recyclé ont également été réalisées. Les résultats confirment la faible dégradation car exactement la même valeur d'indice de réfraction a été obtenue pour les deux limonènes. Si celui-ci avait été fortement dégradé, une grande différence aurait été remarquée.

6. Conclusions

Grâce aux essais de distillation, il semble que les principaux paramètres du procédé ont pu être dégagés, même s'il faudra encore déterminer l'influence exacte de chacun.

Ces essais ont également permis de se rendre compte d'une actuelle lacune du procédé : le manque de reproductibilité. Ce problème est en partie dû à l'influence de certaines variables encore mal maîtrisées à ce jour mais également au fait que le réacteur comporte des défauts de conception. Pour y remédier, un nouveau réacteur devra être construit.

Il ressort des essais de caractérisation que le polystyrène pourra certainement être utilisé après ce type de recyclage mais également que la couleur semble être un indicateur intéressant de la dégradation du polystyrène. En effet, ils mettent en évidence que plus le PS a une couleur foncée, plus sa dégradation est importante. C'est cependant difficilement quantifiable.

Les analyses des polystyrènes les plus clairs montrent que leurs caractéristiques rhéologiques (M.F.I., D.S.C.,...) ne semblent pas trop affectées par le procédé de recyclage et semblent être compatibles avec une utilisation industrielle. Les essais mécaniques (traction) sont moins concluants car la dégradation se marque beaucoup plus.

7. Références bibliographiques

- [1] Hallet X., *Etude d'un procédé pilote de recyclage du polystyrène*, 2003
- [2] Bouvier V., Charlier C., Humblet S., Marechal D., Tonneau J., *Recyclage économique, partie technique*, 2002
- [3] Moureau M., *Recyclage du polystyrène, partie économique*, 2002
- [4] Sony, *Orange R-net : Sony high-quality foamed polystyrene recycling system*, 2001