

De la bulle à la mousse de verre

Ronan Lebullenger⁽¹⁾ (ronan.lebullenger@univ-rennes1.fr)
et Franck Pigeonneau⁽²⁾ (franck.pigeonneau@minesparis.psl.eu)

(1) Institut des Sciences Chimiques de Rennes (UMR6226 CNRS et Université de Rennes 1),
Campus de Beaulieu, Bât. 108, 35042 Rennes Cedex

(2) Centre de mise en forme des matériaux (UMR7635 CNRS, Mines Paris et PSL Université),
1 rue Claude Daunesse, CS 10207, 06904 Sophia Antipolis

Les verres d'usage courant sont produits dans des fours de grande taille. Les matières premières portées à haute température y réagissent pour former un liquide très visqueux libérant une grande quantité de CO₂. Pour réduire l'empreinte carbone et préserver les ressources minières, l'utilisation de verre recyclé est devenue inéluctable.

Nous montrons dans cet article comment le procédé de fusion et le processus de recyclage dépendent de la création et de l'évolution des bulles. Nous exposons tout d'abord comment ces bulles naissent et évoluent dans les fours industriels et quels sont les moyens pour les éliminer. Certains verres domestiques et industriels ne peuvent pas être refondus dans les fours. Afin de valoriser ces déchets, des solutions existent, qui tirent profit des bulles, et sont présentées dans cet article.

Bulles indésirables dans les fours verriers

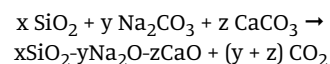
Fusion des verres industriels

Les verres d'usage courant tels que ceux utilisés dans l'automobile, dans l'habitat, dans les emballages entre autres, sont produits à l'échelle industrielle dans des fours de grandes dimensions. La figure 1 est une vue de l'intérieur d'un four industriel, où le bain de verre fondu est contenu dans un bassin composé de matériaux réfractaires. On y distingue le mélange vitrifiable correspondant à la matière première en cours de fusion et les flammes au-dessus. Les réactions chimiques provoquées par la température élevée entraînent la formation des premiers liquides et une libération de gaz sous forme d'une mousse. Cette combustion est réalisée par le mélange de l'air entrant par les grands conduits

repérés sur la figure 1. Le combustible (gaz naturel principalement) est injecté *via* les brûleurs se trouvant juste en dessous des conduits d'air.

L'élaboration de ces verres passe par la fusion de matières premières conduisant à la formation d'un liquide dit *formateur de verre*. Il s'agit d'un silicate composé de silice, à laquelle sont ajoutés des oxydes de sodium et de calcium. On parle alors de verres silico-sodo-calciques. D'autres oxydes sont également présents, mais en proportion bien plus faible. L'oxyde de sodium permet une fusion à plus basse température : alors que la silice fond à 1713°C, l'ajout d'oxyde de sodium entraîne une baisse de la température de formation des premiers liquides jusqu'à 800°C. Cependant, l'ajout seul d'oxyde de sodium donne des verres solubles à l'eau. Le complément en oxyde de calcium permet d'éliminer cet inconvénient [1].

Le terme « fusion » n'est pas complètement approprié, car la transformation des matières premières en liquide s'accompagne de réactions chimiques. Les matières premières (silice, carbonates) sont le plus souvent issues de carrières. À noter que le carbonate de sodium est obtenu par voie de synthèse (procédé Solvay). Ainsi, la réaction globale s'écrit sous la forme suivante :



Un verre composé en pourcentage molaire de 70 % de SiO₂, de 14,6 % de Na₂O et de 15,4 % de CaO libère 18 % en masse de CO₂ lorsqu'il fond. Une grande partie du dioxyde de carbone est libéré dans l'atmosphère du four. Mais une infime quantité reste piégée au sein du liquide, formant alors des bulles.

L'utilisation de verre déjà élaboré semble donc être une solution pour contrecarrer cette source de bulles. Elle présente par ailleurs plusieurs avantages du point de vue industriel.



1. Vue de l'intérieur d'un four verrier avec, à la surface du bain, une couche correspondant à la matière première, où se trouve aussi une écume formée par le dégazage. Au-dessus du bain de liquide, des flammes provenant de la combustion d'un gaz et de l'air produisent l'énergie nécessaire à la fusion.

La substitution d'un kilogramme de verre recyclé (appelé *calcin*) économise 1,2 kg de ressources minières. Le gain en énergie reste néanmoins assez limité, car la part d'énergie liée aux réactions chimiques ne représente que 20 % de l'énergie à fournir pour élaborer un verre. Ainsi, l'ajout de 10 % de calcin n'entraîne que 2 à 3 % de gain énergétique. L'absence de dioxyde de carbone dans le calcin devrait permettre de réduire la quantité de bulles générées lors de la fusion. Mais il n'en est rien, car un autre phénomène s'en mêle : l'emprisonnement d'inclusions gazeuses résultant de l'effondrement du milieu granulaire formé des grains de calcin.

Ainsi, quelle que soit la composition du mélange vitrifiable, une quantité importante de bulles est générée, estimée à plus de cent bulles par centimètre cube de liquide, voire plus. La taille de ces bulles dépend de celle des grains de calcin, de l'ordre de la centaine de micromètres.

Affinage du verre

Issu de la fusion, le liquide chargé en bulles doit être épuré de ces défauts. Cette étape, appelée *affinage*, est cruciale, car elle doit réduire le nombre de bulles de quatre ordres de grandeur pour les verres d'emballage et de sept ordres de grandeur pour les verres plats.

Cette élimination s'opère dans le four par une simple décantation qui, sous l'effet de la poussée d'Archimède, fait remonter les bulles à la surface. Néanmoins, cette image d'une simple remontée de bulles dans un liquide à l'arrêt est à relativiser.

En effet, le liquide silicaté dans un four est en mouvement, car la matière entre d'un côté du four pour ressortir de l'autre. De plus, des gradients thermiques à l'échelle du four produisent des courants de convection naturelle, c'est-à-dire provoqués par la dilatation thermique du liquide et la gravité.

Cependant, l'image de bulles en ascension dans un liquide au repos permet de fixer quelques ordres de grandeur. Pour une bulle unique, la vitesse de remontée V est donnée par la relation suivante :

$$V = \rho g a^2 / 3\eta(T)$$

Dans cette équation, ρ est la masse volumique du liquide et g est l'accélération de la gravité. Mais les deux facteurs les plus importants sont le rayon a de la bulle, et la viscosité dynamique η qui dépend fortement de la température T .

Les silicates fondus sont des fluides à viscosité élevée. À 1000°C, la viscosité est de l'ordre de 1600 Pl (poiseuille, unité équivalente au Pa.s), soit 1,6 million de fois plus élevée que celle de l'eau ! Cependant, la viscosité des liquides formateurs de verre chute de façon exponentielle avec la température. Ainsi, à 1500°C, la viscosité ne vaut plus que 7 Pl. Le premier levier pour éliminer les bulles est donc la température. C'est pourquoi un four industriel

>>>

“ Il est essentiel de faire grossir les bulles pour mieux les éliminer. Pour y arriver, les verriers introduisent dans les matières premières des agents affinants [qui] peuvent produire des gaz dissous dans le liquide.”

>>>

atteint des températures de l'ordre de 1500°C. Pour illustrer ce propos, le tableau 1 (p. 55) rassemble les temps de remontée d'une bulle sur 10 cm dans un liquide au repos. Alors qu'une bulle de 100 µm dans l'eau met 0,3 s pour parcourir 10 cm, une bulle de même taille dans un liquide silicaté à 1200°C y reste 3 h 20. L'intérêt d'augmenter la température est clair. À 1500°C, le temps d'ascension n'est plus que de 15 minutes. Mais l'effet de la taille des bulles est important aussi. Multiplier la taille d'une bulle d'un

facteur 10 réduit son temps d'ascension d'un facteur 100.

Il est donc essentiel de faire grossir les bulles, pour mieux les éliminer. Pour y arriver, les verriers introduisent dans les matières premières des agents *affinants*. Ces composés chimiques peuvent produire des gaz dissous dans le liquide. Les éléments couramment utilisés sont souvent des métaux de transition aux états d'oxydoréduction multiples. L'augmentation de la température entraîne une réduction de ces agents affinants, permettant une augmentation de la quantité d'oxygène dissous dans le liquide. L'agent couramment utilisé pour cette étape d'affinage est le sulfate de sodium Na₂SO₄ qui, selon la réaction suivante [1] :

$$\text{Na}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{O} + 1/2 \text{O}_2 + \text{SO}_2,$$
 produit à la fois du dioxyde de soufre et de l'oxygène quand la température augmente.

L'intérêt d'augmenter la température est donc double : d'une part la viscosité diminue, comme expliqué plus haut, et d'autre part la libération de gaz dissous favorise l'accroissement de la taille des bulles.

Transfert de masse entre bulle et liquide

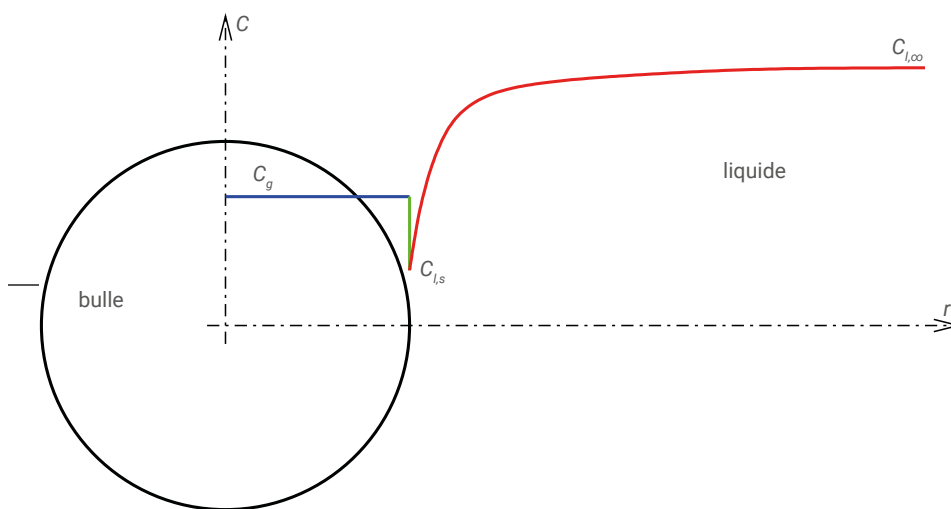
Notons tout d'abord que les bulles dans un liquide silicaté sont composées de plusieurs espèces comme le CO₂ provenant de la décarbonatation, H₂O et N₂ issus de l'atmosphère, et SO₂ et O₂ résultant des agents affinants [2]. Selon le deuxième principe de la thermodynamique, le flux de chaleur est toujours dirigé des régions à hautes températures vers celles de plus basses températures. Pour les transferts de masse, il en est de même. Un gradient de concentration doit exister entre le liquide et l'interface bulle/liquide pour qu'une bulle grossisse. Le profil de concentration d'un gaz peut être décrit selon le schéma de la figure 2.

Les bulles sont supposées être homogènes en concentration gazeuse. La présence des deux phases impose l'égalité des potentiels chimiques pour chaque espèce gazeuse. Il en résulte une loi établie par Henry dès 1803, qui se manifeste par un saut de concentration à l'interface. Le flux de masse pour une espèce donnée s'écrit :

$$J_C = 4\pi a^2 \alpha (C_{l,\infty} - C_{l,s}),$$

où la force motrice est mesurée par la différence entre la concentration loin de la bulle de rayon a et celle à la surface. Le facteur α est le coefficient de transfert de masse, qui a la dimension d'une vitesse. Pour une bulle immobile, la diffusion est le mécanisme dominant. Cependant, deux autres effets permettent une augmentation notable du coefficient α . Le premier est le mouvement de la bulle par rapport au liquide. Cet effet est illustré sur la figure 3. La prise en compte du déplacement multiplie par un facteur de l'ordre de dix le coefficient α . Le déplacement de la bulle change constamment son environnement. Ce renouvellement produit un gradient de concentration plus grand, qui provoque un transfert de masse plus efficace.

Mais ce coefficient peut être encore plus élevé lorsque des réactions chimiques se déroulent dans le liquide. Dans ce cas, seuls les gaz tels que O₂ et SO₂ sont impliqués. Ce deuxième effet peut entraîner une augmentation bien plus importante de α , au-delà de 100 fois plus élevé que sans réaction [3]. Ici, l'accroissement est dû aux réactions chimiques qui consomment ou produisent plus de gaz à proximité de la



2. Représentation schématique de la concentration d'un gaz dissous dans le liquide, puis migrant au sein d'une bulle. C_g est la concentration dans la bulle, alors que $C_{l,s}$ est la concentration du gaz dissous dans le liquide à l'interface et $C_{l,\infty}$ la concentration loin de la bulle.

>>>

La nécessité d'augmenter la température bien au-delà de la fusion a un coût énergétique qu'il faut payer deux fois : il faut accroître la puissance de chauffe pour monter la température, mais il est également nécessaire d'extraire ensuite ce surcroît de chaleur car le formage du verre se passe à plus basse température. Cette dernière étape, qui s'appelle le conditionnement thermique, consiste en un refroidissement contrôlé, qui nécessite souvent de réchauffer localement pour garantir la meilleure homogénéité thermique possible.

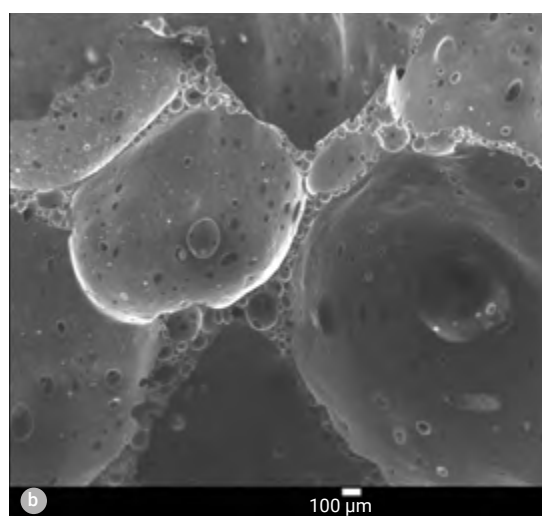
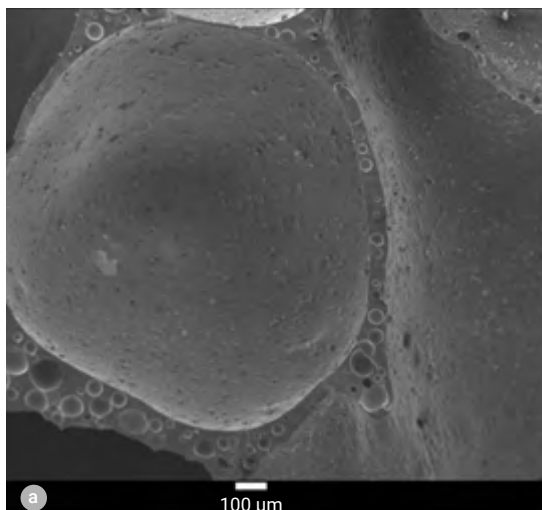
Quand les bulles deviennent utiles

La nature intrinsèque des matériaux en verre préparés par refroidissement d'un liquide et présentant le phénomène de transition vitreuse réversible permet leur recyclage à l'infini. La nécessité de recycler les déchets industriels est aujourd'hui une priorité environnementale et économique. Le plus souvent, comme évoqué plus haut, le verre est réinjecté dans les fours qui produisent des contenants alimentaires (pots, bouteilles...) ou du verre plat. Cependant, l'exigence en qualité du calcin comme nouvel entrant dans les fours verriers industriels génère une quantité non négligeable de rebuts. Pour valoriser ces rebuts verriers (ou calcins de verre silicate commun), la production de mousse de verre peut être une solution.

Mousse de verre

Le verre expansé, ou mousse de verre, présente une combinaison exceptionnelle de propriétés telles que légèreté, rigidité, faible conductivité thermique, tolérance au gel, ininflammabilité, inertie chimique. Cela en fait un matériau pratiquement unique, dont nous discuterons les applications plus loin.

La production de mousse de verre remonte aux années 1930. Les procédés brevetés sont de deux types fondamentaux : la compaction de poudres de verre finement broyées (particules d'environ 100 micromètres) avec un agent générateur du gaz ou *porogène* approprié, ou l'introduction directe de gaz (air, CO₂, vapeur d'eau) dans le verre fondu. Les agents porogènes solides utilisés peuvent être des carbonates, des sulfates, mais également des



4. Images obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB) de mousses de verre. (a) La mousse présente des gros (~ 1 mm) et des petits (~ 100 µm) pores, mais la porosité est fermée. (b) La mousse est plus dense en petites bulles dans les parois avec, dans ce cas, une porosité ouverte.

oxydes (Mn_xO_y, Fe_xO_y), des nitrures (AlN, TiN, Si₃N₄) ou des carbures (SiC). Ils produisent des bulles de CO₂, SO₂, O₂ ou N₂ lors de leur décomposition thermique, ou suite à une réaction d'oxydo-réduction avec le verre.

Le processus de moussage

La mousse de verre est généralement obtenue par la réaction d'un agent porogène (de 5 à 10 % massique) avec la poudre de verre. Pour les verres de silicate sodocalcique communs, le mélange est chauffé à une température comprise entre 700 et 900°C [4, 5], température à laquelle la viscosité du

verre « pâteux » est comprise entre 10⁸ et 10⁴ Pa. Des bulles de gaz sont produites par la décomposition de l'agent porogène et restent prisonnières au sein de la masse. Pendant cette phase de moussage, les bulles créées grossissent pour deux raisons principales : la coalescence et le murissement.

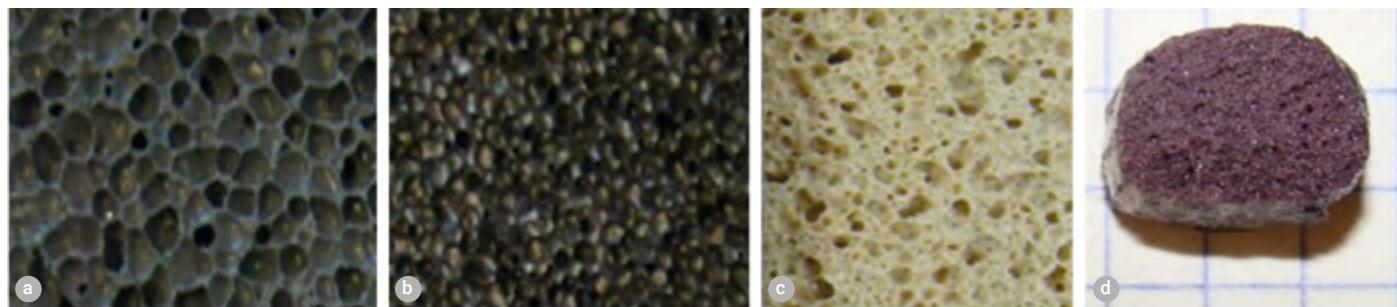
La coalescence est due à la rupture du film de verre liquide séparant deux bulles. Elle est favorisée pour une faible viscosité du verre et donc à haute température. De plus, la coalescence entraîne une répartition bimodale (deux tailles de bulles) de la porosité. Le murissement provient du fait que la pression à l'intérieur d'une bulle dépend directement de sa taille. Cela conduit à ce que les petites bulles se « vident » dans les plus grosses et tendent à disparaître. Le chauffage du mélange est alors stoppé pour que la viscosité croisse et que le liquide visqueux se fige à nouveau, mais cette fois gardant en son sein les bulles générées.

Les pores ainsi formés peuvent être de deux natures : fermés ou ouverts. Un pore fermé est non accessible par des agents extérieurs. On donne l'exemple de pores fermés et ouverts, observés au microscope électronique à balayage (MEB), dans la figure 4.

Pour l'utilisation de mousses comme matériau isolant, la porosité doit être la plus fermée possible pour éviter la diffusion de la chaleur à travers les interconnexions. Plus précisément, chaque mur constitue une discontinuité, qui apparaît comme une « résistance » en série avec les pores. Ainsi, plus les pores sont petits et fermés, plus il y a de discontinuités et plus la conductivité thermique de la mousse diminue.

Les propriétés thermiques de la mousse sont donc directement liées à sa structure. La figure 5 montre des images de mousses de verre obtenues avec divers agents moussants.

Mais la nature du gaz contribue également aux propriétés thermiques. L'idéal est de faire mousser avec un gaz de faible conductivité thermique. Quelques exemples de conductivité thermique de différents matériaux, en mW.m⁻¹.K⁻¹, sont donnés dans le tableau 2.



5. Mousses issues du mélange de verre avec différents agents porogènes.

(a) Carbure de silicium SiC. (b) Carbone (graphite). (c) Nitrure d'aluminium AlN. (d) C + MnO₂.

Les mousses à porosité « ouverte » sont utiles comme matériaux filtrants ou supports catalytiques pour traiter des effluents liquides ou gazeux, car le matériau poreux présente une tortuosité et une interconnectivité des pores qui augmentent le temps de séjour de l'effluent, comparé aux structures « nid d'abeille » [6].

La technologie de production de mousses de verre à porosité ouverte est transposable dans le secteur médical. En effet, à condition d'adapter la composition chimique de la mousse de verre pour qu'elle ne soit pas cytotoxique, tout en en gardant une porosité ouverte et une bonne tenue mécanique, on peut envisager son usage comme substitut osseux.

Conclusion

Les bulles sont fortement indésirables lorsque l'objectif est de produire un verre sans défauts, ce qui conduit à des procédés à forte consommation d'énergie. Pour éviter d'utiliser les combustibles fossiles à empreinte carbone importante, il faudrait faire appel à des modes de chauffe alternatifs, mais aussi imaginer des procédés évitant les trop hautes températures.

Cependant, les bulles permettent la production de produits alvéolés qui ouvrent des perspectives importantes en termes de valorisation des déchets, mais aussi vers des applications où le verre est encore peu représenté. ■

Carbone (graphite)	Autour de 500 (pas de valeur précise, car anisotrope)
Verre	De 500 à 1000
Oxygène (O ₂)	24,35
Air	24,00
Gaz carbonique (CO ₂)	14,67
Oxyde de carbone (CO)	24,74
Azote (N ₂)	24,00
Sulfure d'hydrogène (H ₂ S)	15,61

Tableau 2. Conductivité thermique de divers matériaux et gaz en mW.m⁻¹.K⁻¹, dans les conditions normales de pression et de température.

0
2
8

1• J. Barton et C. Guillemet, *Le Verre, Science et Technologie*, EDP Sciences (2005).

2• F. Pigeonneau, "Mechanism of mass transfer between a bubble initially composed of oxygen and molten glass", *Int. J. Heat Mass Transfer*, **54** (2011) 1448-1455.

3• F. Pigeonneau *et al.*, "Mass transfer around a rising bubble in a glass-forming liquid involving oxidation-reduction reaction: Numerical computation of the Sherwood number", *Chem. Eng. Sci.*, **232** (2021) 116382.

4• R. Lebullenger *et al.*, "Glass foams for environmental applications", *J. Non-Cryst. Solids*, **356** (2010) 2562-2568.

5• F.O. Méar *et al.*, "Effect of the process atmosphere on glass foam synthesis: A high-temperature environmental scanning electron microscopy (HT-ESEM) study", *Ceram. Int.*, **47** (2021) 26042-26049.

6• A. Lejeune *et al.*, "Development of a Sustainable Heterogeneous Catalyst Based on an Open-Cell Glass Foam Support: Application in Gas-Phase Ozone Decomposition", *ACS Sustain. Chem. Eng.* **8**(7), (2020) 2854-2864.