



Ronan LEBULLENGER
UMR 6226 - ISCR - Eq. Verres et Céramiques
Univ Rennes 1
ronan.lebullenger@univ-rennes1.fr

<https://iscr.univ-rennes1.fr/glasses-and-ceramics-vc>
2022 Année du Verre - <https://www.anneeduverre2022.fr/>



Le recyclage du verre

Bilan de l'atelier sur le recyclage du verre

21 sept 2021 à Nancy



Xavier Capilla
Responsable environnement
Institut du Verre
Xavier.capilla@institutduverre.fr

114, rue la Boétie – 75008 Paris
Tél : +33 (0) 1 42 65 60 02
www.institutduverre.fr

12 présentations

73 inscrits – Lieu Univ Lorraine -



UNIVERSITÉ
DE LORRAINE

Ronan Lebullenger
ISCR - UMR CNRS 6226
Équipe Verres et Céramiques
Université de Rennes 1

François MEAR
UCCS
Université de Lille 1

USTV

Union pour la Science et la Technologie Verrières

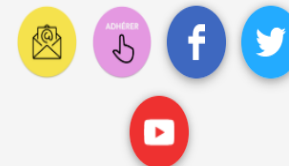


Accueil Adhérer à l'USTV L'USTV Distinctions Journées USTV **Ateliers / Ecoles** Conférences Webinaires Réseau Verrier Français Formation L'art verrier



Nancy 2021 - Le recyclage du verre

Ecole thématique CNRS/USTV 2021 - La diffusion dans les verres



ACTUS

AVRIL
8

LA RPE DANS LES
VERRES



PROGRAMME ATELIER USTV
RECYCLAGE DU VERRE

Télécharger

Verre et recyclage

Des filières engagées pour une économie circulaire vertueuse



VERRE ET RECYCLAGE - Jacques Bordat

Télécharger

A la une

- Colloque GRAND PUBLIC "VITRAUX à la croisée des disciplines"
- Offre de Post-Doc - CEA Marcoule
- Poste Maître de Conférences CNU 28 - Sorbonne Université
- Offre de thèse - CEA
- Offre de thèse UCCS-RM21
- Colloque "Verres émaillés et dorés de la Renaissance. Nouvelles perspectives"
- Conférence "Une Terre désordonnée ?" à l'IPGP

https://files.elfsight.com/storage/ceb932e0-9c86-4cde-996d-7087fa82601e/ffaad107-99c2-4521-ac5f-e6389fb3734d.pdf

Sommaire

1. Recycler pour décarboner
2. Verre d'emballage
3. Verre plat
4. Laine de verre
5. D3E
6. Autres usage du calcin

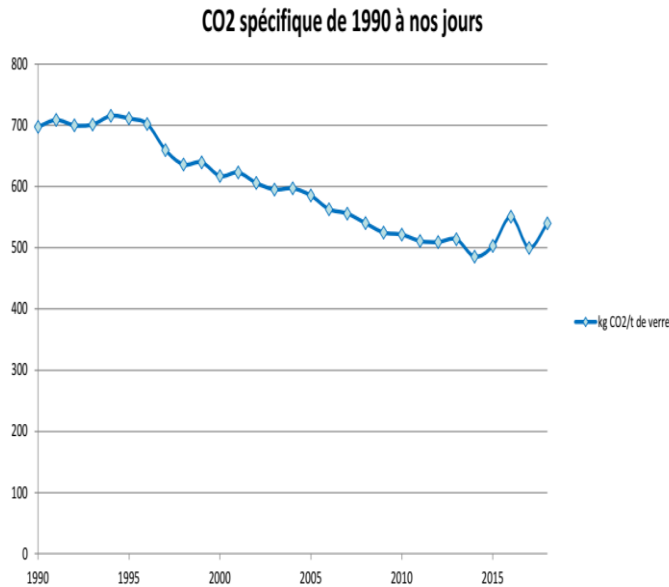
Décarboner notre industrie : un impératif à court terme

- ✓ 2050 : objectif Zéro Emission Net
 - ✓ Travaux du GIEC et des COP
 - ✓ Attentes sociétales et de nos clients
 - ✓ Cadre réglementaire

- ✓ 20% des émissions de GES (gaz à effet de serre) proviennent des matières premières verrières

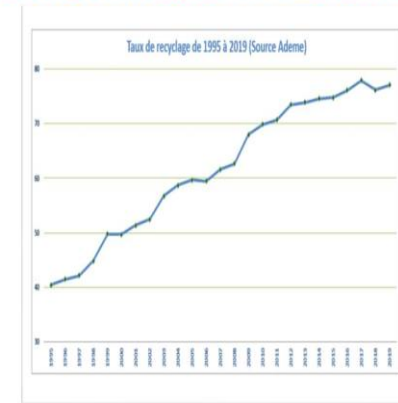
- ✓ Le recyclage est un levier majeur de décarbonation
 - ✓ Baisse des émissions liées aux matières premières
 - ✓ Moindre besoin en énergie

Baisse significative des émissions spécifiques depuis 1990 : -22 %



Baisses des émissions spécifiques : actions menées

- ✓ Hausse du taux de recyclage donc d'usage de calcin - hausse de 13% du volume de calcin utilisé en 18 ans.



- ✓ Amélioration de l'efficacité énergétique : baisse régulière de la consommation spécifique - -6% en 18 ans
- ✓ Passage du fuel au gaz : passage d'un mix énergie comportant 35% de fuel à 12% entre 2000 et 2018

Furnace for the Future : Une technologie unique

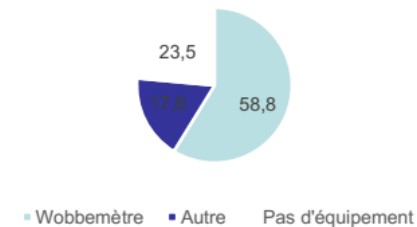
- 1 **Réduira de 60% les émissions de CO₂ du four** (en alimentant à 80% par de l'électricité renouvelable et 20% par du gaz naturel).
- 2 Première mondiale, un **four électrique hybride de grande capacité** utilisant des niveaux élevés de verre recyclé (construction envisagée en 2022)
- 3 **Produira commercialement** des emballages en verre dès 2023



Evolution du mix énergétique: recours à l'hydrogène

- ✓ Le recours à l'hydrogène pour les fours suppose la mise au point de nouveaux équipements. Il est néanmoins possible d'utiliser de l'hydrogène pour les activités de rebrulage
- ✓ Ce changement de combustible réduit les émissions sous réserve que l'hydrogène soit « vert »
- ✓ L'hydrogène peut en partie être injecté dans le réseau de gaz naturel => travaux en cours avec GRDF sur ce sujet – point d'attention sur les dispositifs de surveillance de la qualité du gaz sur nos sites
- ✓ Projection: de l'ordre de 2% d'hydrogène en 2050

Equipement de suivi de la qualité du gaz entrant - sites verriers



Economie circulaire : l'ère des REP (Responsabilité Elargie du Producteur)

- ✓ Cadre réglementaire en pleine évolution
 - ✓ Loi AGEC (Anti-Gaspillage pour une Economie Circulaire) (Fév 20)
 - ✓ Loi Climat et Résilience (Aout 21)
 - ✓ Révision cadre européen

- ✓ Après l'emballage et les D3E, de nombreuses REP sont en cours de création dont celle sur les produits et matériaux de construction et du bâtiment : 25 REP à termes!

Sommaire

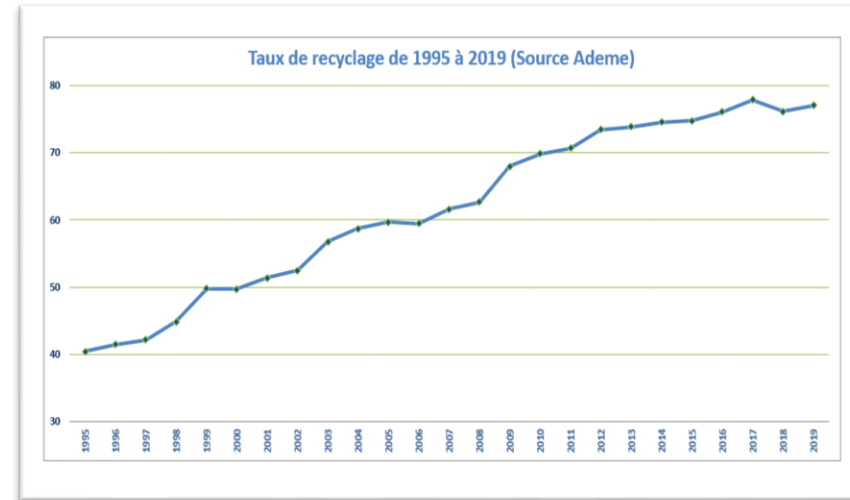
1. Recycler pour décarboner
2. **Verre d'emballage**
3. Verre plat
4. Laine de verre
5. D3E
6. Autres usage du calcin

Une démarche historique bien établie

- ✓ Collecte en place depuis 1974
- ✓ Performance élevée basée sur une organisation de proximité et des centres de traitement performants traitant
 - ✓ Les KSP (Keramiëk, Steen en Porcelein ; ou Céramique, pierre et Porcelaine)
 - ✓ Les métaux magnétiques et non magnétiques
 - ✓ Le verre au plomb

77.1% en 2019

Source ADEME



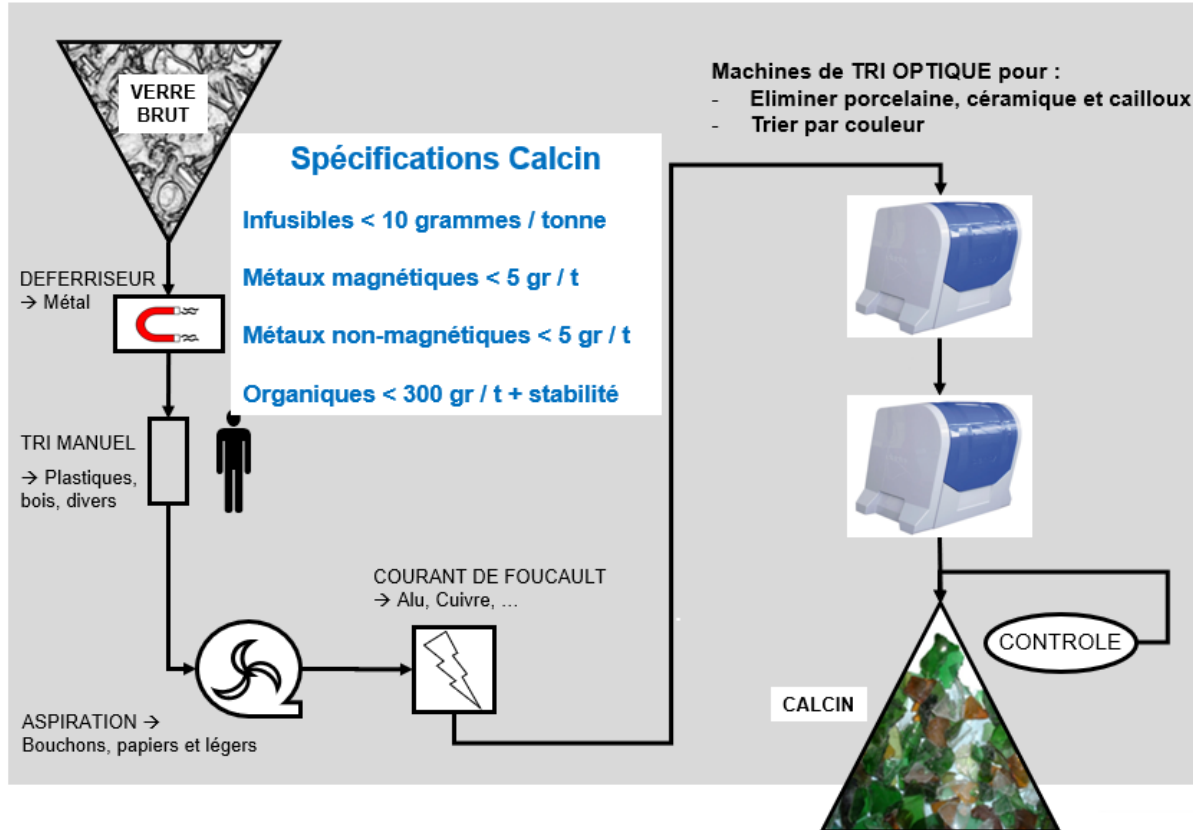
- ✓ Le calcin = première matière première des verriers – 65%



Présentation du gisement vitreux et des filières actuelles de recyclage - Jacques BORDAT

WASTE GLASS PROCESSING STATE OF ART BOTTLE PROCESSING - Cédric.CHOPIN - VERALLIA

Traitement du verre



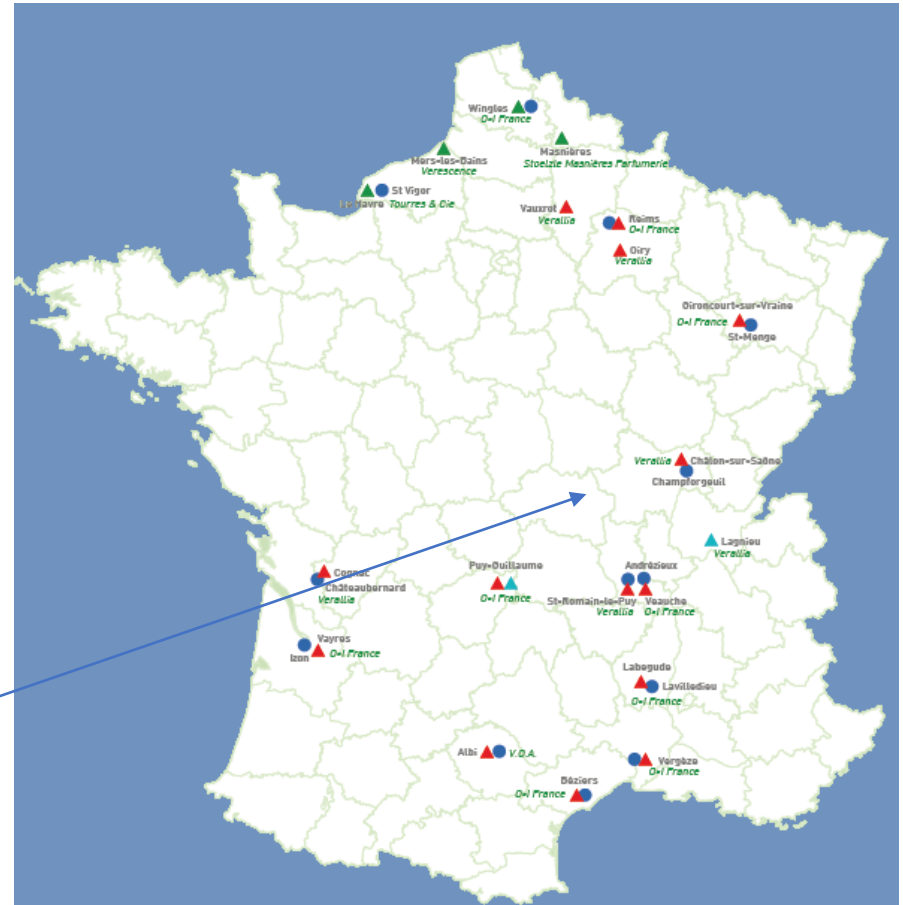
Une organisation industrielle optimisée pour un recyclage de proximité

17 usines verrières

14 centres de traitement

260 km en moyenne entre la collectivité et la verrerie

1 600 emplois liés à la collecte et au traitement



Des objectifs ambitieux et des actions concrètes

- ✓ « Close the Glass Loop » : 90 % de collecte en 2030

- ✓ Charte « Verre 100% solution » : 90% de collecte en 2025 sur la base d'un engagement de l'ensemble des acteurs de la filières (AMF (Association des maires de France), fédérations des clients, des distributeurs...)
 - ✓ => + 350 kt en 2025!
 - ✓ Densification des Points d'Apport Volontaire
 - ✓ Extension de la REP au secteur « Café Hotel Restaurant »
 - ✓ ...

Sommaire

1. Recycler pour décarboner
2. Verre d'emballage
3. **Verre plat**
4. Laine de verre
5. D3E
6. Autres usage du calcin

Trois flux principaux avec des performances diverses

- ✓ Chutes de transformation : circuit en place et performant
- ✓ Verre automobile : circuit en place, performance en progrès
- ✓ Verre plat bâtiment : circuit en court de mise en place (REP)
 - ✓ Gisement 200 000t/an
 - ✓ Taux de collecte faible << 10%
 - ✓ Enjeux de qualité et de quantité

Le recyclage du verre plat en boucle fermée, vers une économie circulaire. - Gaber GALAL (SAINT-GOBAIN)

Présentation du gisement vitreux et des filières actuelles de recyclage - Jacques BORDAT

Verre automobile

- ✓ Deux flux principaux
 - ✓ Après-vente – 30 kt/an
 - ✓ Véhicule en fin de vie – 30 kt/an

- ✓ Après-vente : tri depuis 1997 – performance bien établie

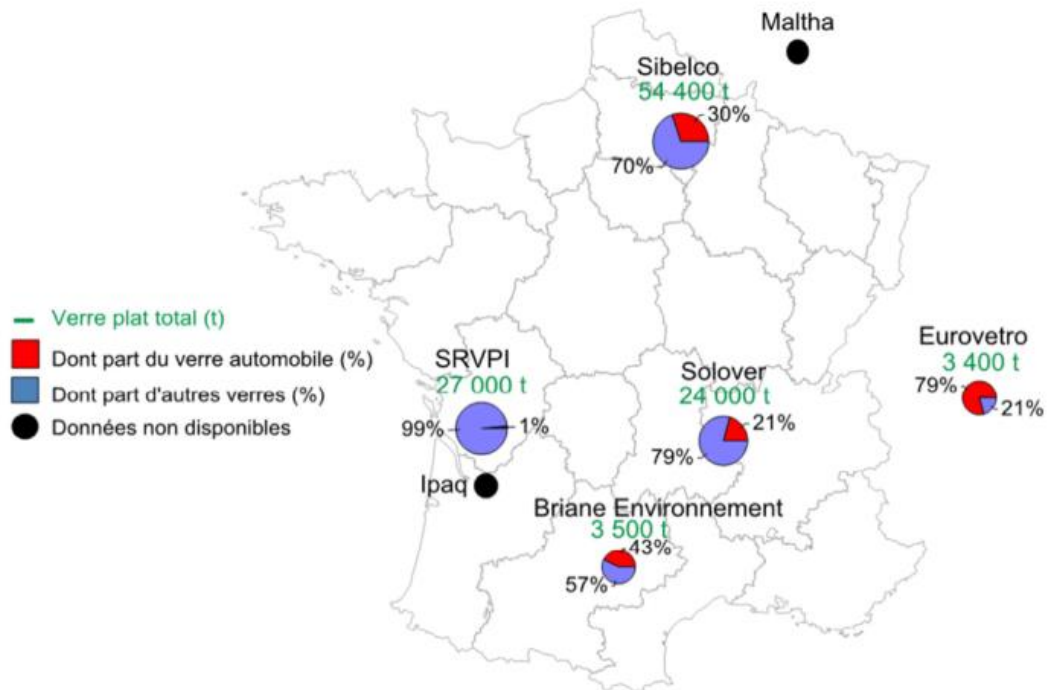
- ✓ VHU : potentiel de 25 kg/VHU mais intègre aussi la réutilisation...une mise en œuvre encore longue...

Les enjeux spécifiques de la collecte et du recyclage du verre automobile en France. - Nicolas BREC
(TRACAUTO)

Les unités de Recyclage en France :

4 à 5 Centres identifiés dont 2 principaux :

- RECYVERRE à Soissons
- SOLOVER à Montbrison



Carte 3 : Verre plat traité en 2013 (Données déclaratives pour 2013 issues d'entretiens)

Sommaire

1. Recycler pour décarboner
2. Verre d'emballage
3. Verre plat
- 4. Laine de verre**
5. D3E
6. Autres usage du calcin

Des challenges spécifiques

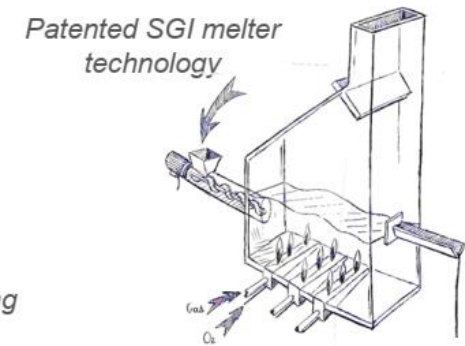
- ✓ Laine de verre : moins de SiO_2 que verre emballage et 5% de B_2O_3
- ✓ Risque pour les assiettes de fibrage si présence d'infondu
- ✓ Essor d'une filière de recyclage de la laine de verre via une fusion immergée



Sorting tests by collectors



Submerged burner for heating
& pollutions digestion



Patented SGI melter
technology

Sommaire

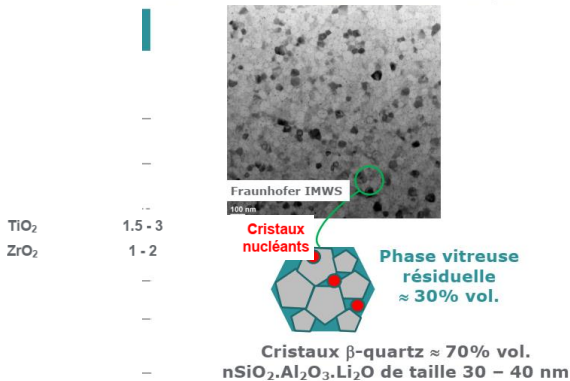
1. Recycler pour décarboner
2. Verre d'emballage
3. Verre plat
4. Laine de verre
5. **D3E**
6. Autres usage du calcin

Cas des vitrocéramiques

Recyclage des vitrocéramiques : de multiples enjeux environnementaux, économiques et technologiques. - Emmanuel LECOMTE (EUROKERA)

- ✓ Différentes applications : plaque de cuisson, inserts, panneaux anti-feu
- ✓ Une composition moins riche en SiO_2 mais avec beaucoup d'Aluminium et de Lithium et de nombreux autres éléments (Ti, Zr, Zn...) mais faible en Na_2O et K_2O => incompatibilité des calcins!
- ✓ Li : 2/3 des coûts matières premières => enjeux économiques significatifs sur le recyclage en boucle fermée

Verre mère céramisé → vitrocéramique



Le prix des porteurs de Li_2O a été multiplié par 2,5 en 10 ans en raison de la forte demande de l'industrie des batteries électriques

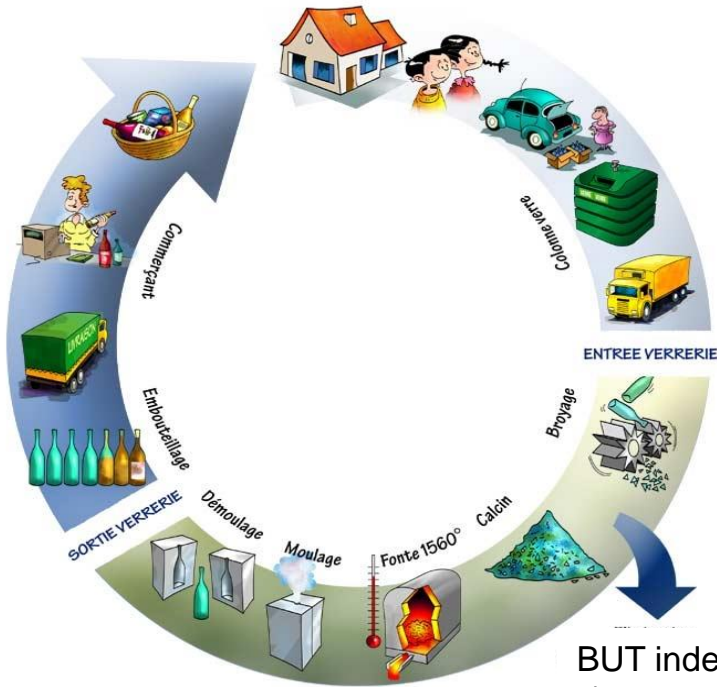


<https://www.envie.org/decouvrir-envie/notre-histoire/>



Le verre sous ses formes poreuses

➤ Glass Recycling



➤ Foam Glasses

Expanded materials with specific characteristics

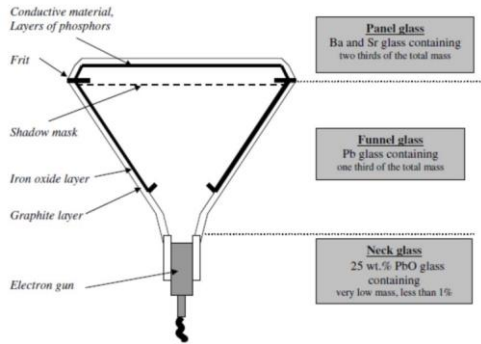
- Low apparent density ($0.2 - 1.5 \text{ g.cm}^{-3}$)
- Low thermal conductivity ($0.040 - 0.400 \text{ W/m.K}$)
- Low phonic coefficient
- Good chemical durability (lixiviation test EN 12 457-2)
- "Medium" mechanical properties



BUT undesirable residues
(metal, ceramic stones, ...)
SLS contaminated by organics (C)



Recyclage D3E : écrans tubes cathodiques



Category	Foaming agent	Mechanism
Metal carbonates /-sulfates	Na ₂ CO ₃ CaCO ₃ MgCa(CO ₃) ₂ (Dolomite) Na ₂ SO ₄ CaSO ₄	Reactive- / Thermal decomposition
Metal oxides	Mn _x O _y Fe _x O _y Cr _x O _y PbO	Redox reaction in mel
Nitrides	AlN TiN Si ₃ N ₄	Redox reaction
Carbonaceous	SiC Carbon Water glass Virgin glass	Surface reaction Solid-Gas reaction Redox

Elaboration

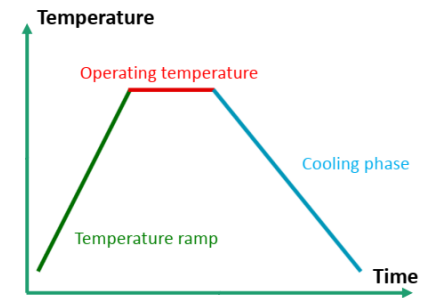


Glass waste

- CRT: Cathode Ray Tube glass
- SLS: Soda-Lime Silicate glass

Foaming agent

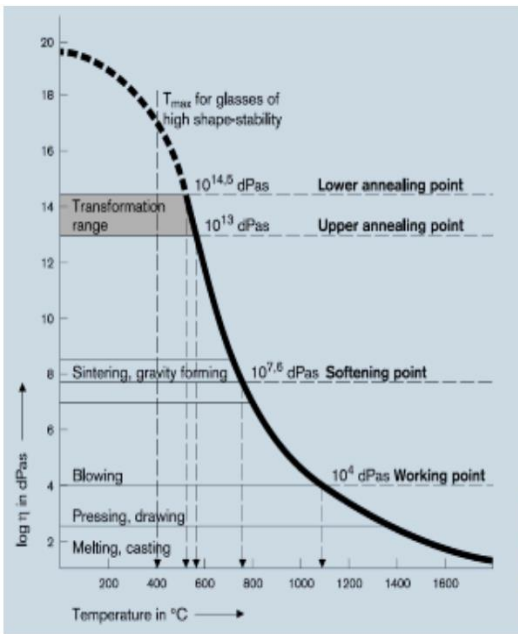
AlN, CaCO₃, SiC or C



Furnace temperature vs. time

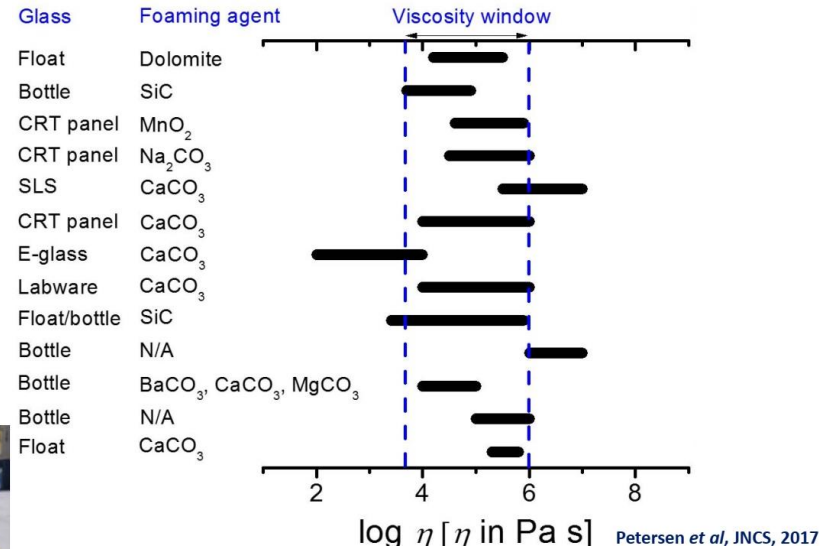
Valorisation du calcin en mousse de verre. - Ronan LEBULLENGER (UNIV RENNES) et François MEAR (UNIV LILLE)

Recyclage D3E : écrans tubes cathodiques



viscosity curve

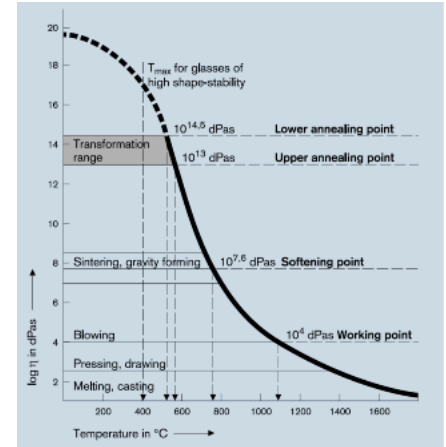
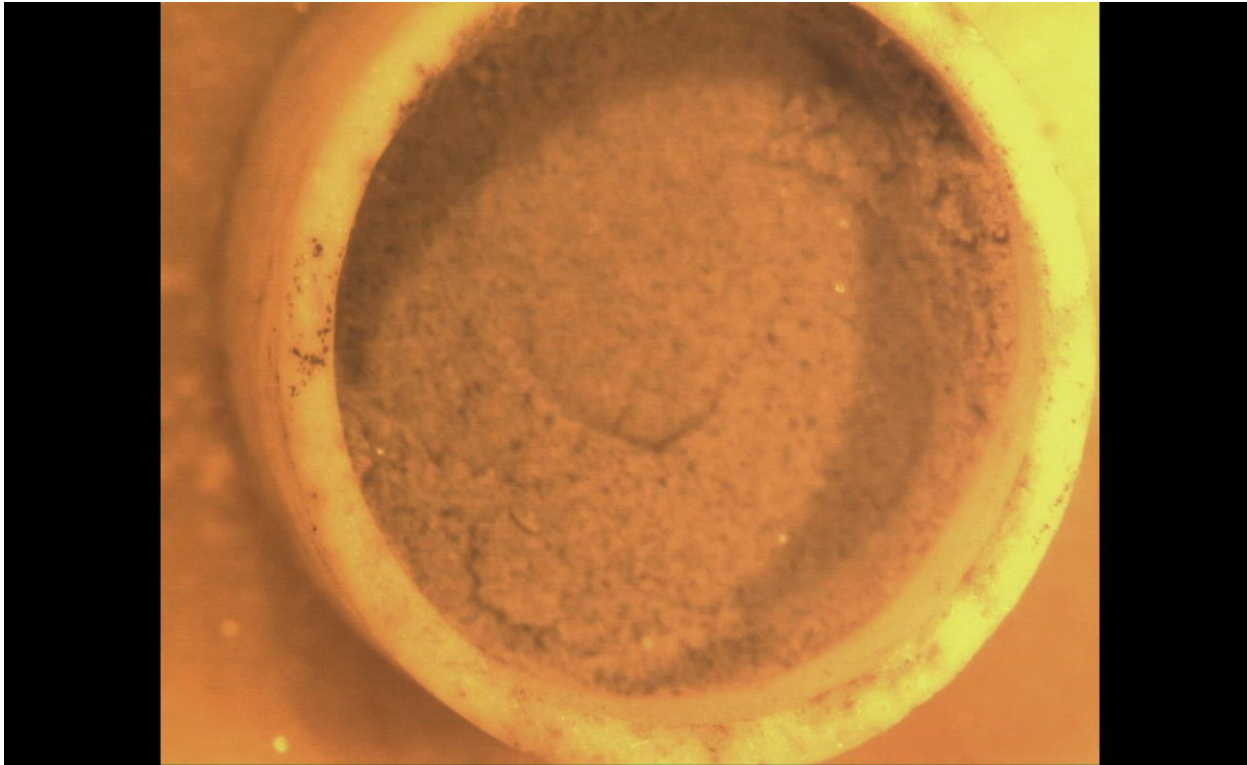
Gas bubbles prisoners of the viscous melt
→ Expanded glass





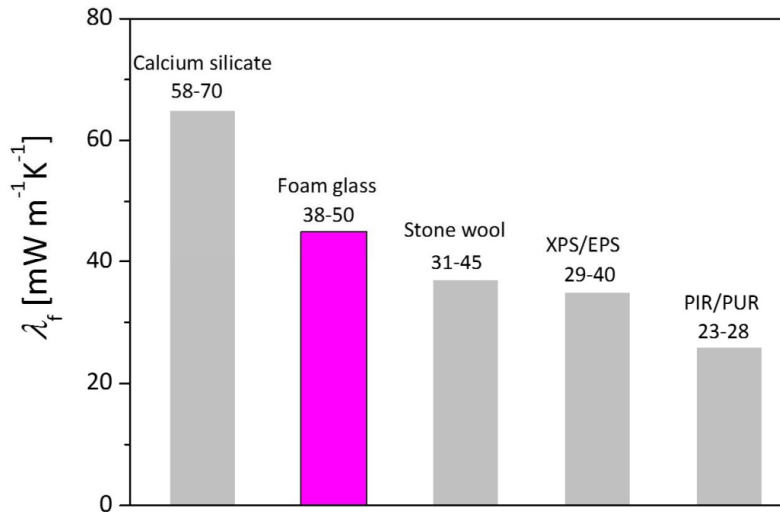
Le verre dans tous ses états: Le recyclage

➤ Foaming process



Recyclage D3E : écrans tubes cathodiques

UCCS Insulating conductivity



UCCS Glass beads synthesis



Granulator: rotary plate



Rotary furnace: direct heating

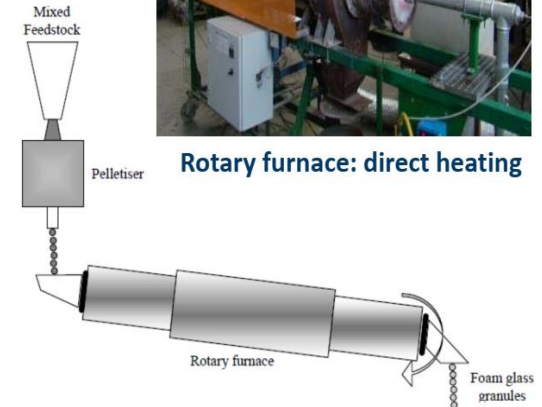


Figure 4 - Continuous production of foam glass granules using a rotary furnace.

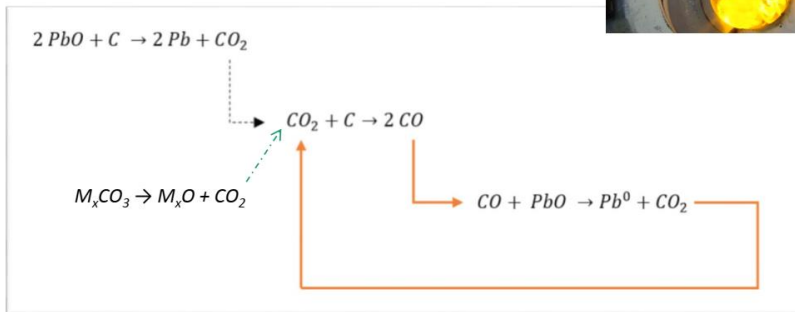
Recyclage D3E : écrans tubes cathodiques



Lead reduction from CRT funnel glass



CRT + Na₂CO₃ (35 wt%) + carbon (3 wt%) 3h@1250°C



Lead reduction from CRT funnel glass



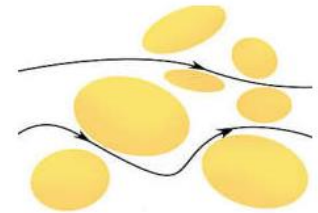
➤ Lead extraction (> 98%) from CRT (cathode ray tubes).

Recyclage calcin en mousse de verre

Indoor air treatment by catalytic oxidation over an innovative support coming from recycled glass wastes

❖ Various types of catalysts

- acids
- metal oxides
- metals : Fe, Co, Ni, Pd, Ru, Rh, Pt...



❖ Sorption of metals on a porous support → open cell foams → increase in convection and radial stirring



❖ Different types of foams :

- metal foam (very expensive, need of a Al_2O_3 washcoat layer)
- ceramic foam (multi-step synthesis, energy consuming)



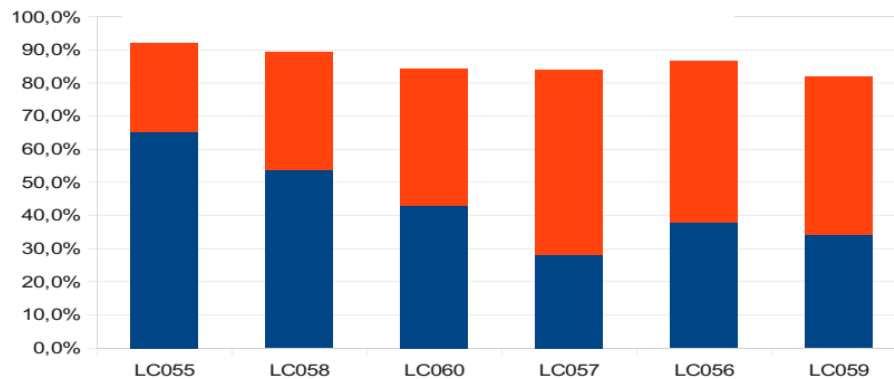
→ Goal : development of an original support (glass foam) for air treatment by catalytic oxidation using O_3 and O_2 as oxidants

Recyclage calcin en mousse de verre

Tunning open / close porosity

Glass powder + x AlN + y TiO₂

Foaming @ 850°C



- Closed porosity
- Open porosity (%)

$$closed\ porosity = \left(\frac{d_{app}}{d_{pvc}} - \frac{d_{app}}{2,85} \right) * 100$$






$$open\ porosity = \left(1 - \frac{d_{app}}{d_{pvc}} \right) * 100$$

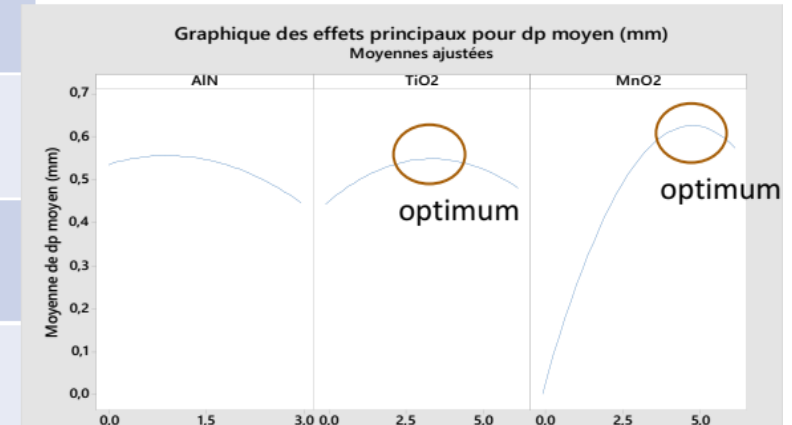
Open porosity ⇒ Filtration, draining application

Closed porosity ⇒ Insulation application

Recyclage calcin en mousse de verre

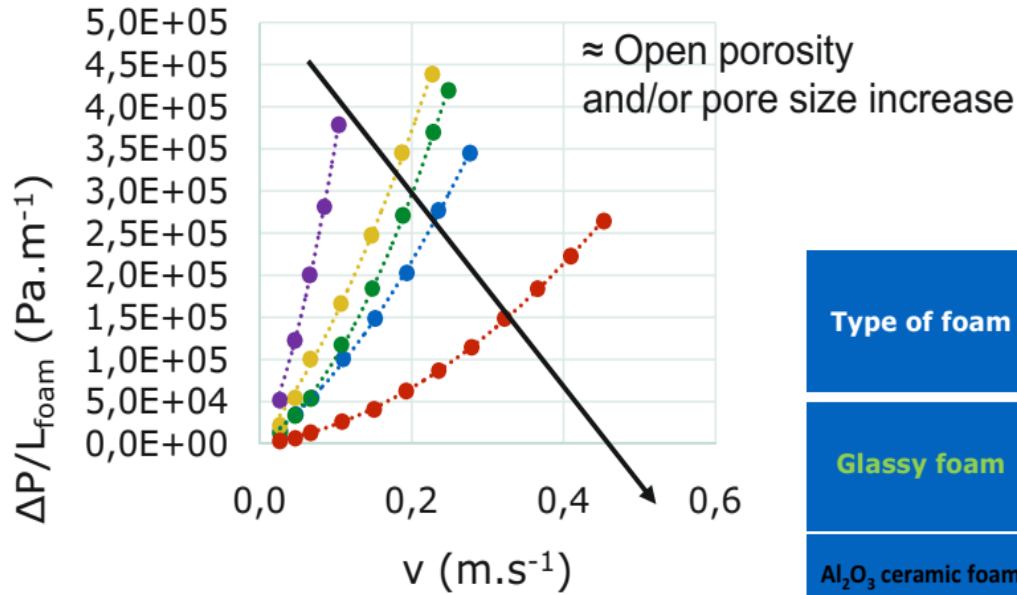
Different properties depending on the quantity and type of foaming/doping agents

% AlN	% TiO ₂	% MnO ₂	Look of the glass foam	d _p average (mm)	Open porosity (%)
1.48	0.00	3.00		0.199	90
0.05	3.00	3.00		0.331	90
1.48	3.00	0.00		0.186	73
0.60	1.16	1.16		0.109	77
0.60	4.84	4.84		0.427	92



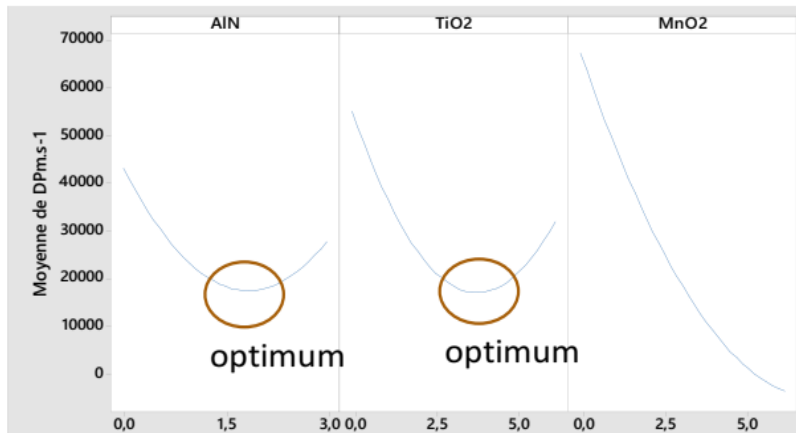
Synthesis conditions : T=880°C during 30 min (temperature increase of 10°C/min, granulometry of the glass : < 100 µm)

❖ Linear pressure drop in function of the speed of air circulation



Glass foam	% AlN	% TiO ₂	% MnO ₂
1	1.48	0.00	3.00
2	0.05	3.00	3.00
3	1.48	3.00	0.00
4	0.60	1.16	1.16
5	0.60	4.84	4.84

Type of foam	Synthesis	d_p average (mm)	Open porosity (%)	Linear pressure drop at 0.1 m.s ⁻¹
Glassy foam	Eco-friendly (recycling of glass) and cheap (few steps and energy)	0.1 – 1.0	73 - 93	< 250-1500 Pa.m ⁻¹ for the « best foams »
Al ₂ O ₃ ceramic foam from Vesuvius Inc.	Multi-step synthesis (complex) and energy consuming (1,500°C)	1.529*	75**	204*
		1.582*	85**	440*
Metal foam (stainless steel) from Glatt GmbH	Expensive material, need a washcoat layer (Al ₂ O ₃)	0.802*	95**	231*



le du verre

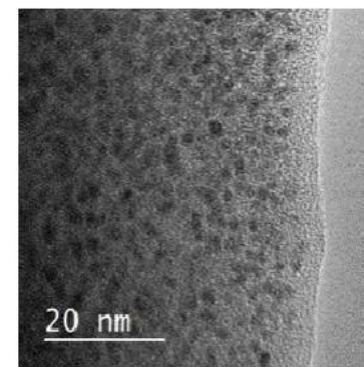
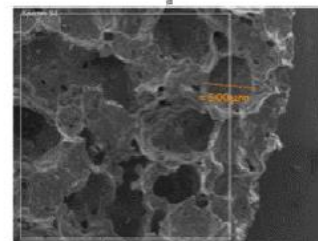
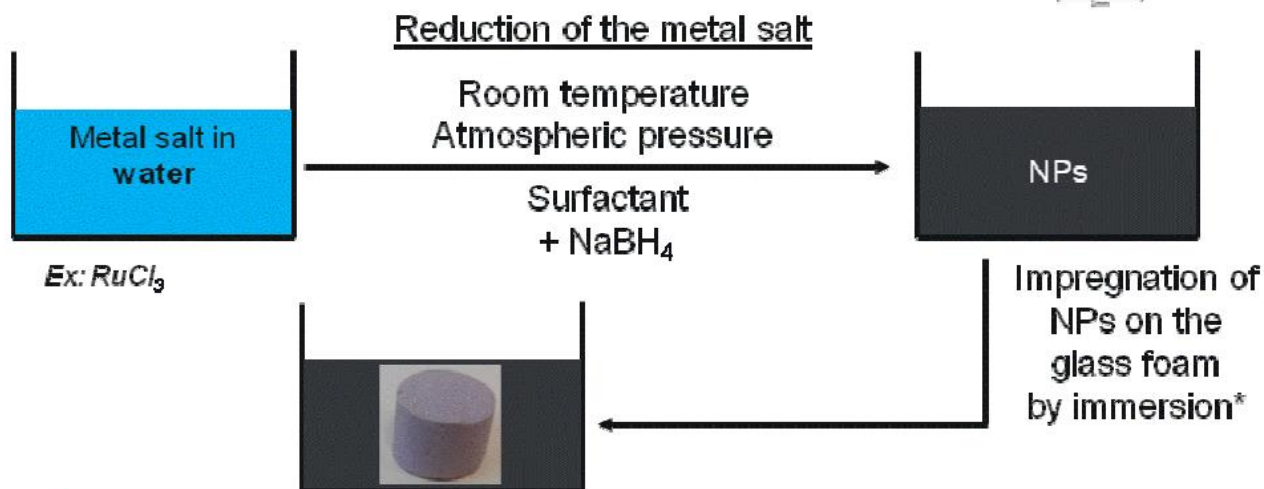


Recyclage calcin en mousse de verre

❖ Impregnation of metal catalysts on the glass foam

❖ Synthesis of metal Nanoparticles (NPs)

- use of various metals (Rh, Ru, Pt, Au...)
- NPs of 2-5 nm
- high specific area and lot of active sites



MET : NPs 2-3 nm

- METAL NANOPARTICLES SUPPORTED ON A GLASS-FOAM SUBSTRATE AND USES FOR THE CATALYSIS OF CHEMICAL REACTIONS,
- WIPO Patent Application WO/2017/064418

→ easy and reproducible impregnation method with a low amount of metal (≈0.1 %)

Recyclage calcin en mousse de verre

❖ Successful deposits of Rh, Ru, Au, Pd

- drying in an oven
- without washcoat

Before impregnation



After impregnation
with Ru NPs

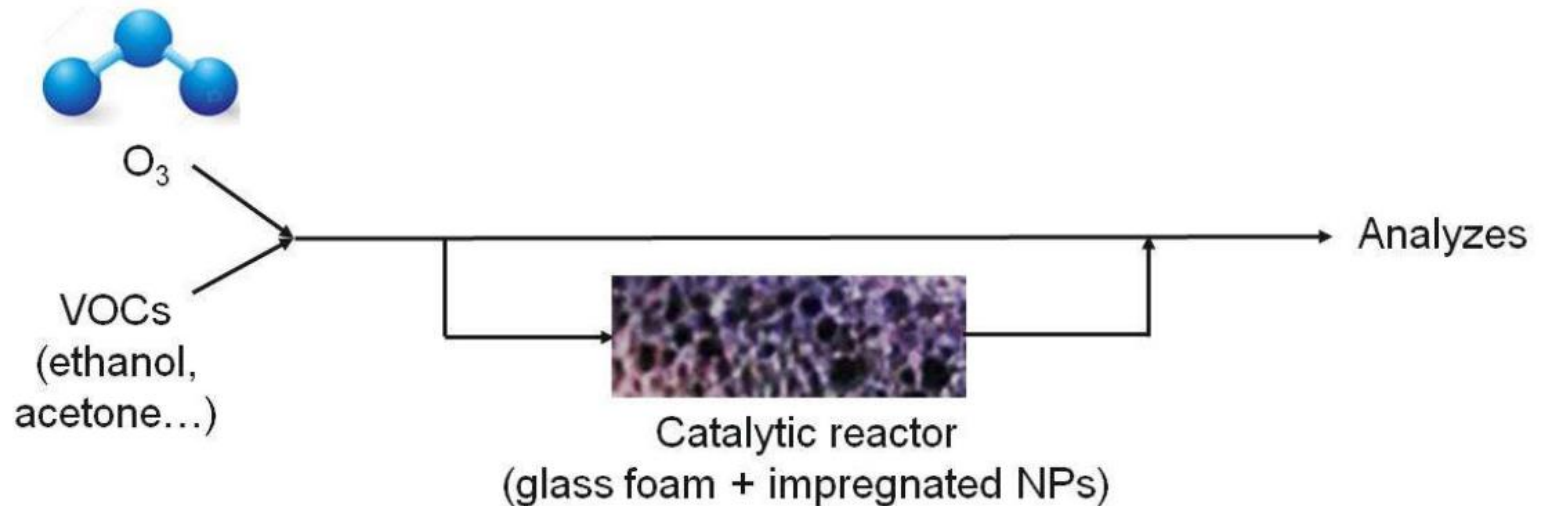


Glass foam composition :
0.60%wt AlN, 1.16%wt TiO₂, 1.16%wt MnO₂

Recyclage calcin en mousse de verre

❖ Performances of the impregnated glass foams in catalytic ozonation

❖ Tests of VOCs removal at room temperature with a continuous reactor



Glass foam composition	Metal	Acetone removal	Ethanol removal
AlN + TiO ₂	Ru	30 %	75%

Operating conditions :

- Low gas superficial velocity of 1 mm.s⁻¹ → need to improve the mass transfer
- 13.5 g.Nm⁻³ of ozone at the input of the reactor
- Residence time : 30 secondes

Recyclage calcin en mousse de verre

❖ Conclusion and prospect

- ❖ Development of the synthesis of an innovative catalytic material from recycled glass wastes
 - glass foams with modular properties (porosity, pore size, hydrophilicity...) synthesised from recycling glass wastes
 - easy to do NPs solution, various metals can be used, low amount of metal ($\approx 0.1\%$)
- ❖ Impregnated glass foams are active in catalytic ozonation to remove a lot of VOCs (acetone, ethanol...) for industrial air treatment
- ❖ Other tries in catalytic ozonation are in progress in order to optimize material properties
- ❖ Tests with O₂ as oxidant ($250^{\circ}\text{C} \leq T \leq 350^{\circ}\text{C}$) are in progress for indoor air treatment

Recyclage calcin en mousse de verre

Mousses de verres et Arts & Design...

➤ Glass recycling: a link between Arts and Sciences

EESAB, École européenne supérieure d'art de Bretagne

Steven AKOUN (stevenakoun.com)

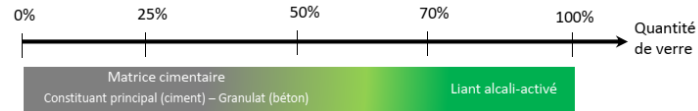


Sommaire

1. Recycler pour décarboner
2. Verre d'emballage
3. Verre plat
4. Laine de verre
5. D3E
6. **Autres usage du calcin**

Vers le béton?

- ✓ Intégration dans la matrice cimentaire versus liant alcali-activé (de 70 à 100% de verre)



- ✓ Deux réactions antagonistes : réaction alcali-silice (granulat) et pouzzolanique (fines)



- ✓ Freins : normalisation n'intégrant pas cette matière...

Conclusion

- ✓ Un panorama complet des différentes filières
- ✓ Des niveaux de maturité différents suivant les filières
- ✓ Des sujets à approfondir?

Le Verre dans tous ses états

Le Verre sous toutes ses formes

Gracias
Obrigado
Thanks
谢谢
Merci
Trugarez

à toutes et à tous...

