

Recyclage des vitrocéramiques: de multiples enjeux environnementaux, économiques et technologiques

Atelier recyclage USTV
Nancy, 22.09.21

Emmanuel Lecomte

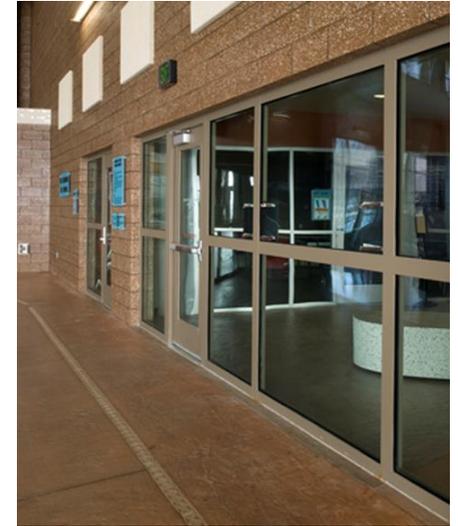
Les 3 principaux marchés de la vitrocéramique LAS ($\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$)



Plaques de cuisson



Inserts



Anti-feu

EuroKera est une joint venture entre Saint-Gobain et Corning créée en 1990

5 usines dans le groupe Eurokera:

- Une usine de production du verre mère vitrocéramique KeraGlass à Bagnaux-sur-Loing (Seine et Marne)

- 4 usines de finition:

- France à Château-Thierry (Aisne)
- USA
- Asie: Chine et Thaïlande



Since 1665 (350+ years)



50%



Since 1851 (150+ years),
Glass-ceramic inventor in
1950's

Plan

Introduction: la vitrocéramique LAS, un matériau avec une combinaison unique de propriétés

1 - Vitrocéramiques et marchés

2 - Le recyclage de la vitrocéramique

- un enjeu économique & environnemental

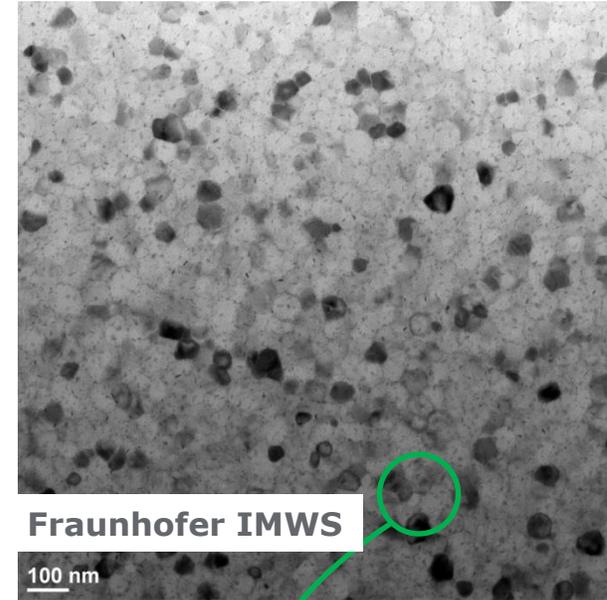
- un défi technologique

3 - Pourquoi calcins vitrocéramiques et sodocalciques ne sont pas conciliables

Composition et microstructure d'une vitrocéramique LAS

Verre mère céramisé → vitrocéramique

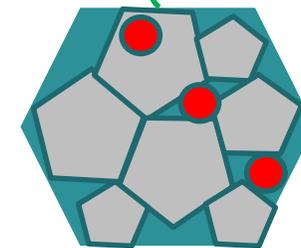
	Vitrocéramique	Microstructure	Verre sodocalcique
SiO ₂	65 - 67	Cristaux β-quartz	71,4
Al ₂ O ₃	20 - 23		0,75
Li ₂ O	3.3 - 4.2		
TiO ₂	1.5 - 3	Cristaux nucléants	
ZrO ₂	1 - 2		
MgO	0.3 - 1.2	Solution solide cristaux β-quartz	4
ZnO	0 - 3		
CaO	0.4 - 1	Phase vitreuse résiduelle	9,5
BaO	1 - 3		
Na ₂ O + K ₂ O	0.3 - 1		13,9
Affinant SnO ₂	0.31	Phase vitreuse résiduelle	
Colorants Fe ₂ O ₃ / V ₂ O ₅ / Cr ₂ O ₃ / CoO	0.013 - 0.16	Phase vitreuse résiduelle	0,08



Fraunhofer IMWS

100 nm

Cristaux nucléants
≈ 3% vol.



Phase vitreuse résiduelle
≈ 30% vol.

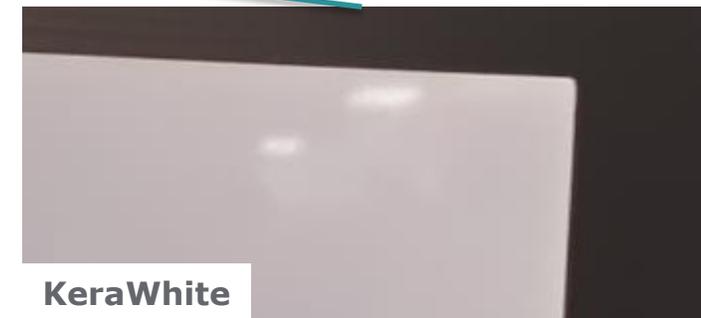
Cristaux β-quartz ≈ 70% vol.
nSiO₂.Al₂O₃.Li₂O de taille 30 - 40 nm

Une combinaison unique de propriétés

	Vitrocéramique noire transparente KeraBlack+	Verre float
Coefficient de dilatation $\cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$	0 +/- 1	85,9
Résistance choc thermique (°C)	> 700	≈ 200
Transmission lumineuse 4 mm (%)	1 – 1,7	90,3
Transmission IR 1600 nm (%)	65 - 75	84,2
Résistance à la flexion MOR (MPa)	> 150	160 +/- 27

3 types de vitrocéramiques

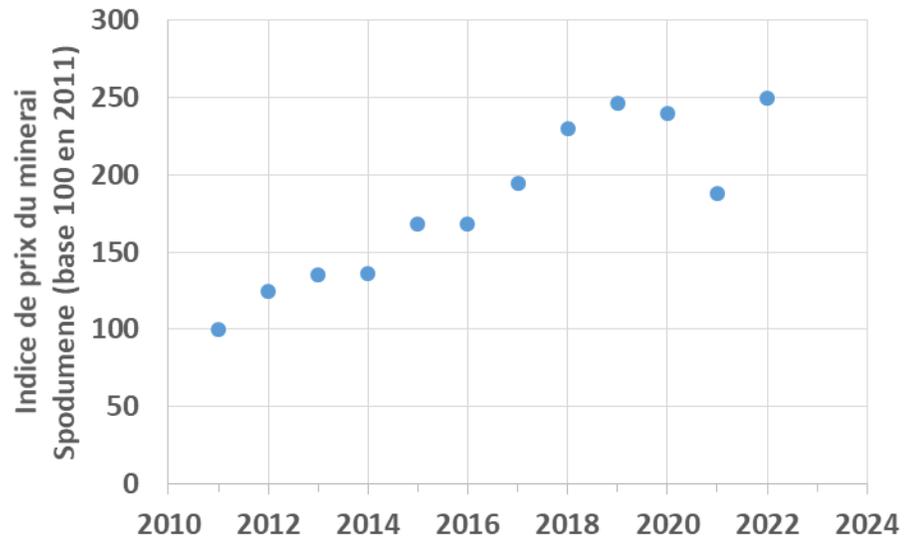
		Vitrocéramique noire transparente	Vitrocéramique claire transparente	Vitrocéramique blanche opalescente
Oxydes colorants	Fe₂O₃	0.123	0,016	0,016
	V₂O₅	0.027	---	---
	Cr₂O₃	0.023	---	---
Céramisation		Béta-Quartz	Béta-Quartz	Béta-Spodumene
Aspect en réflexion		Noir	Teinte jaune	Blanc
Aspect en transmission		Orange, faiblement transmissif	Très transmissif	Opalescent



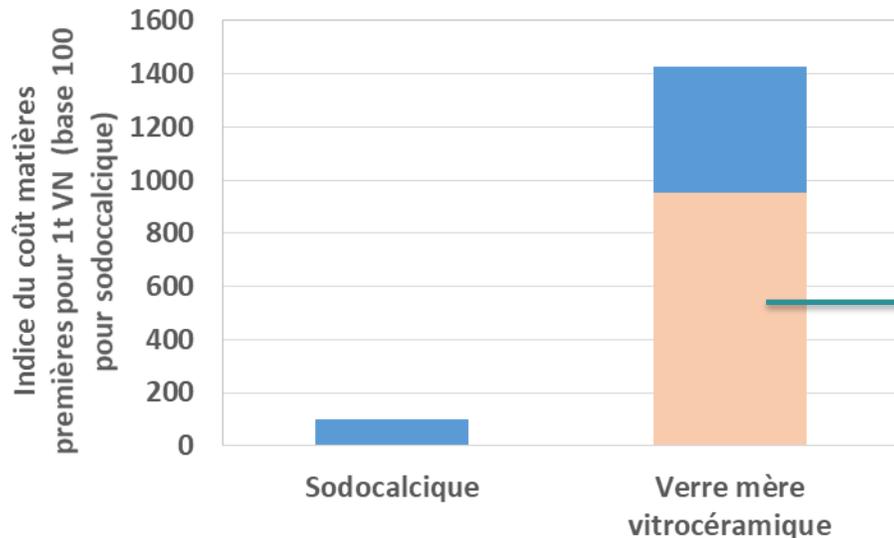
Types de vitrocéramiques et marchés

	Plaques de cuisson	Inserts	Anti-feu
Type de vitrocéramique			
Béta-quartz - noire transparente	X		
Béta-quartz - claire transparente	X avec opacifiant face inférieure	X	X
Béta-spodumène - blanche opalescente	X		

Le recyclage est primordial d'un point de vue économique



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



Coût porteur de Li_2O = 2/3 du coût matières premières

Les boucles de recyclage

Boucle 3

Hors Eurokera

Filière de traitement tables et cuisinières usagées

Boucle 2
clients

Boucle 1
Usines Eurokera

Li_2O

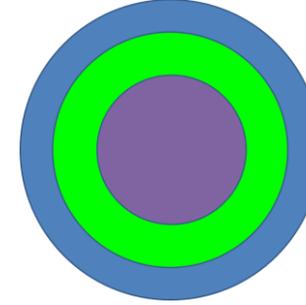
Retour clients Eurokera: rejets
montage et obsolètes

Interne Eurokera

- Calcin lignes de laminage du verre mère
- Usine de finition: découpe et plaques rebutées



Les boucles de recyclage



Boucle 1: interne Eurokera

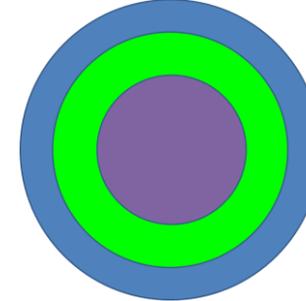
- optimiser le tri du calcin
- valoriser des sources de calcins jusqu'alors non recyclées: plaques résinées etc...

Boucle 2: retour clients Eurokera

- associer de nouveaux clients



Les boucles de recyclage



Boucle 3: calcin hors Eurokera



Calcin ménager:
Non car la teneur est trop
faible (300 ppm)



Filière de traitement de tables et
cuisinières

- Filière(s) existante(s) pour le traitement du gros électroménager mais pas de séparation spécifique du verre et de la vitrocéramique

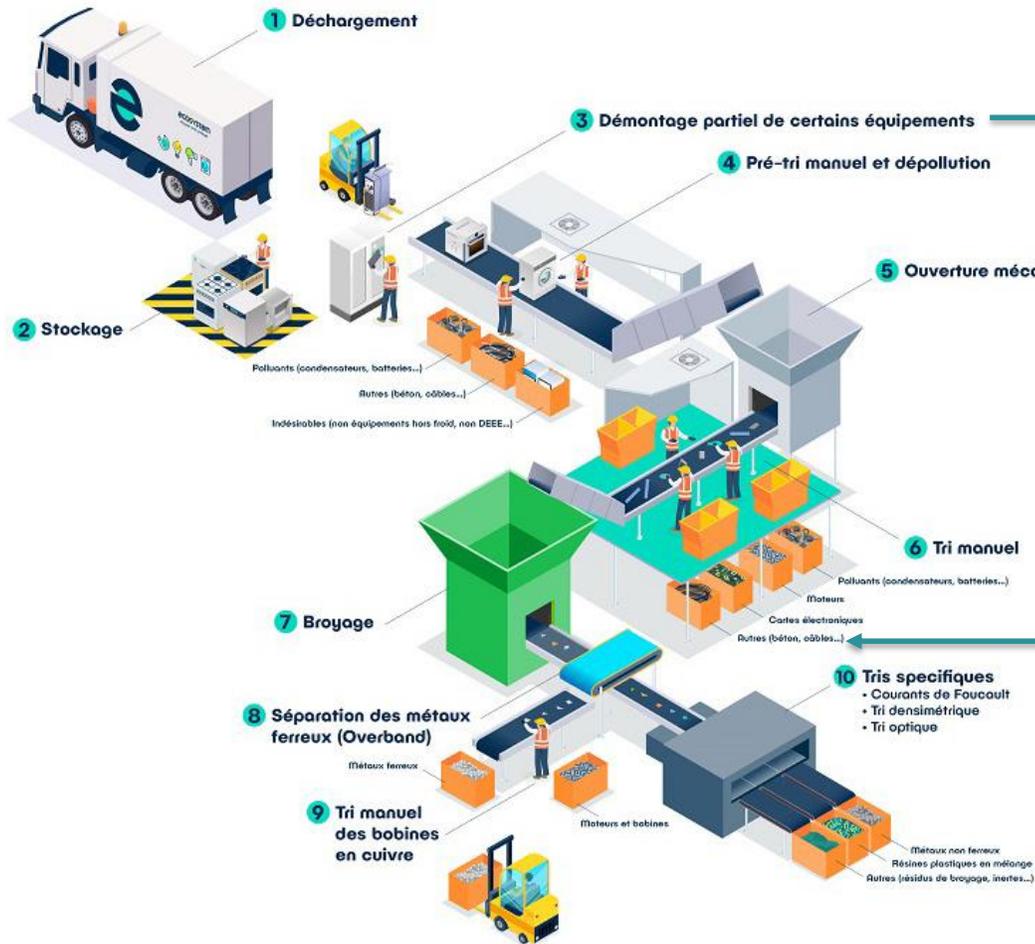
- Essai de faisabilité mené avec Envie



Filière déconstruction ?

Essai de collecte de la vitrocéramique sur des tables et cuisinières usagées

Le process de recyclage du gros électroménager hors appareils contenant des gaz réfrigérants



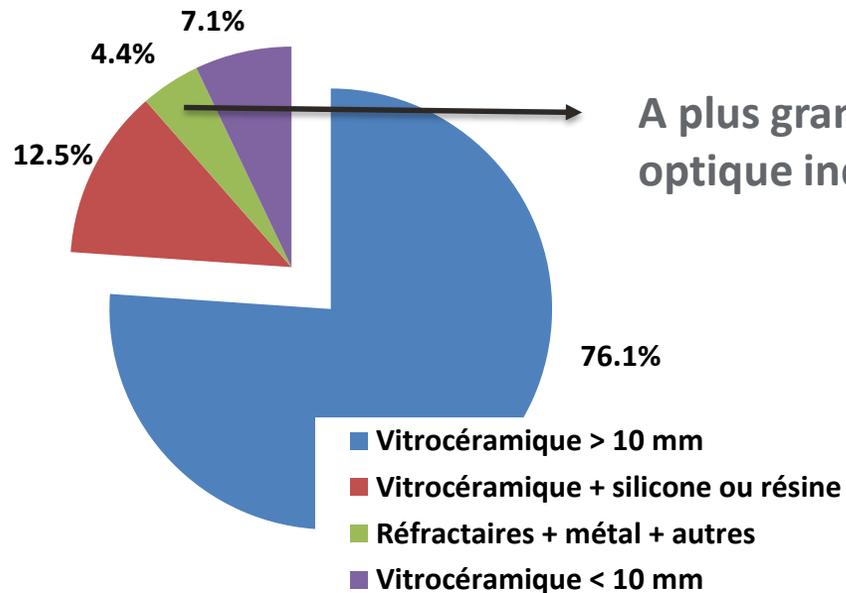
Essai de traitement « manuel » réalisé en janv. 2017 sur un lot de 25 tables / cuisinières pour collecter la vitrocéramique

Pas de récupération spécifique du verre des portes de four ou de la vitrocéramique

Essai de collecte de la vitrocéramique sur des tables et cuisinières usagées



Tri manuel

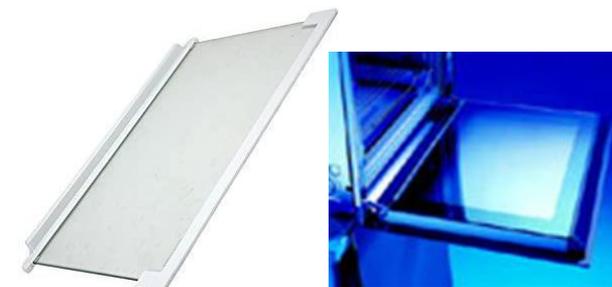


A plus grande échelle, machine de tri optique indispensable pour séparer

Métal, plastique, réfractaire radiant



Verre sodocalcique: clayettes, portes de four



- Analyse chimique: recyclage envisageable même si présence de 0,4% As_2O_3 et 0,2% Sb_2O_3
- Recyclage calcin résiné ou avec silicone OK

Les calcins vitrocéramique et sodocalcique sont incompatibles: cas du calcin ménager pollué par la vitrocéramique

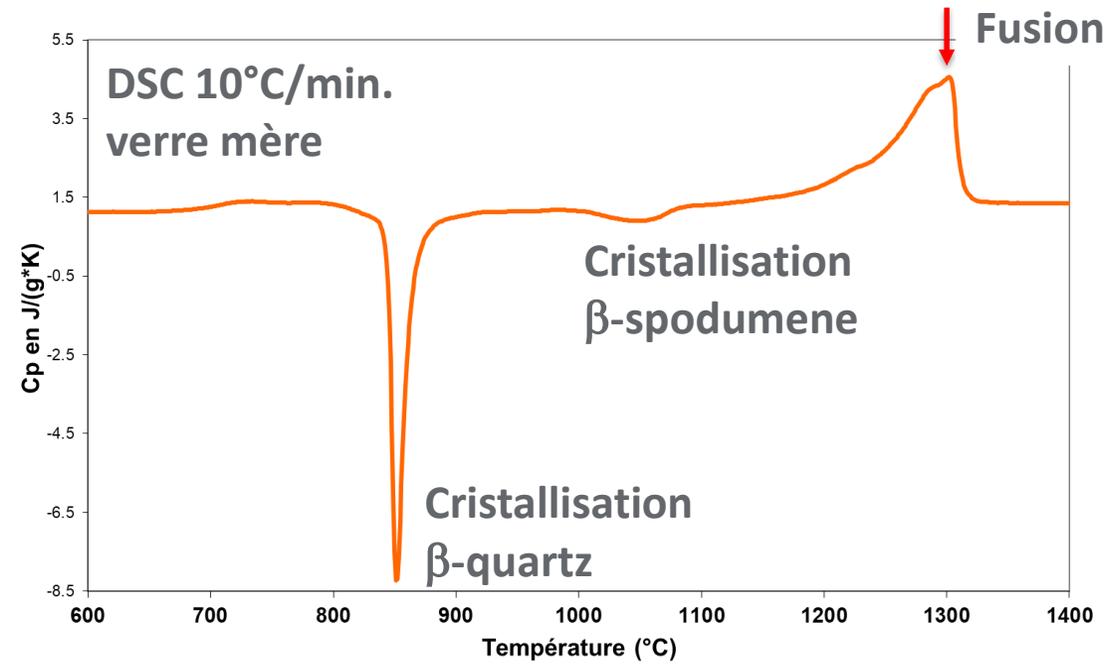


Les calcins vitrocéramique et sodocalcique sont incompatibles: cas du calcin ménager pollué par la vitrocéramique

	Vitrocéramique	Verre sodocalcique
SiO ₂	65 - 67	71,4
Al ₂ O ₃	20 - 23	0,75
Li ₂ O	3.3 - 4.2	
TiO ₂	1.5 - 3	
ZrO ₂	1 - 2	
MgO	0.3 - 1.2	4
ZnO	0 - 3	
CaO	0.4 - 1	9,5
BaO	1 - 3	
Na ₂ O + K ₂ O	0.3 - 1	13,9
Affinant SnO ₂	0.31	
Colorants Fe ₂ O ₃ / V ₂ O ₅ / Cr ₂ O ₃ / CoO	0.013 - 0.16	0,08

1 – Analyse chimique antinomiques → second ordre car la part de vitrocéramique dans le calcin ménager est infime (300 ppm d'après Everglass)

2 – Température de fusion de la vitrocéramique très élevée ≈ 1300°C → cinétique de digestion des grains de vitrocéramique lente



Les calcins vitrocéramique et sodocalcique sont incompatibles: cas du calcin vitrocéramique pollué par du sodocalcique

	Vitrocéramique	Verre sodocalcique
SiO ₂	65 - 67	71,4
Al ₂ O ₃	20 - 23	0,75
Li ₂ O	3.3 - 4.2	
TiO ₂	1.5 - 3	
ZrO ₂	1 - 2	
MgO	0.3 - 1.2	4
ZnO	0 - 3	
CaO	0.4 - 1	9,5
BaO	1 - 3	
Na ₂ O + K ₂ O	0.3 - 1	13,9
Affinant SnO ₂	0.31	
Colorants Fe ₂ O ₃ / V ₂ O ₅ / Cr ₂ O ₃ / CoO	0.013 - 0.16	0,08

Analyses chimiques antinomiques

Teneur en Na₂O + K₂O dans la vitrocéramique = 0,8% contre 13,9% dans le verre sodocalcique

Une augmentation de Na₂O + K₂O dans la vitrocéramique entraine une hausse du coefficient de dilatation

	Effet sur coeff. dilatation / % .10 ⁻⁷ K ⁻¹
Na ₂ O	+ 3,4
K ₂ O	+ 4,9

Conclusion

Le recyclage de la vitrocéramique est un enjeu majeur pour Eurokera

Principal défi à venir: recycler du calcin vitrocéramique provenant de sources externes à Eurokera et ses clients

- Filière de traitement des tables de cuisson et cuisinières usagées
- Autres sources ?

Implique un investissement pour créer une unité de tri en interne