



Gérard Pajean*

L'élaboration du verre

COMPOSITION DU VERRE

Le verre est un matériau inorganique, composé de nombreux oxydes, mais le plus souvent élaboré à partir de 3 constituants de base :

- l'oxyde de silicium (SiO_2) ou silice, élément majoritaire, et véritable formateur du réseau vitreux

- l'oxyde de sodium (Na_2O), appelé *fondant*, provenant de la décomposition de carbonates synthétiques et qui va transformer la silice en silicate par attaque chimique

- l'oxyde de calcium (CaO), appelé *stabilisant*, issu de la décomposition de CaCO_3 .

Pour de nombreux verres industriels (verre d'emballage et verre plat) ces 3 éléments représentent environ 95 % de leur composition pondérale, ce qui permet de définir le verre sur un plan chimique comme un silicate de sodium et de calcium. En réalité l'oxyde de sodium est souvent accompagné d'oxyde

de potassium (K_2O), et l'oxyde de calcium par l'oxyde de magnésium (MgO).

D'autres éléments, appelés *additifs*, sont ajoutés au verre pour apporter des propriétés bien spécifiques en fonction des applications envisagées :

- l'oxyde d'aluminium pour accroître la résistance hydrolytique

- l'oxyde de plomb pour accroître la densité l'indice de réfraction et la brillance du verre

- l'oxyde de bore B_2O_3 formateur de réseau, comme la silice, mais apportant une plus grande stabilité thermique

- les oxydes métalliques des éléments de transition (Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , CoO , CuO , etc.) et certains lanthanides (CeO_2 , Nd_2O_3 ...) pour colorer le verre ou le décolorer

- des additifs d'oxydo-réduction pour ajuster le pouvoir rédox du bain de fusion, ce paramètre jouant un rôle important sur la transmission du verre dans l'infrarouge et sur sa teinte finale; les plus utilisés sont le carbone pour son pouvoir réducteur, et l'oxyde de soufre (SO_3) obtenu par décomposition de sulfate de sodium, pour son pouvoir oxydant.

À titre d'exemple voici les compositions chimiques (en poids %) d'un verre courant utilisé pour la fabrication de bouteilles de champagne, du verre cristal pour la fabrication d'objets de luxe et d'un verre borosilicate très résistant chimiquement et thermiquement pour la pharmacie.

MATIÈRES PREMIÈRES

Pour incorporer tous ces éléments constitutifs, l'industrie du verre dispose de nombreuses matières premières, la plupart d'origine naturelle, et certaines d'origine synthétique :

- le sable de carrière est la source essentielle de SiO_2

- le carbonate de sodium, fabriqué par le procédé Solvay (réaction chimique entre le chlorure de sodium et un carbonate de calcium), est l'apport de Na_2O

- le calcaire, carbonate de calcium et la dolomie, carbonate mixte de magnésium et de calcium, apportent respectivement les oxydes CaO et MgO

- des minéraux, les feldspaths, la néphéline et une roche, la phonolite, tous silicates alcalins d'alumine, naturels, sont utilisés comme source d' Al_2O_3

- le sulfate de sodium, est la source de SO_3 , donc l'agent oxydant

- les laitiers, des silicates de fer et de calcium produits par les hauts fourneaux, apportent le caractère réducteur, tout comme le charbon utilisé de préférence dans les verres de qualité

- la chromite, oxyde naturel de chrome et de fer est un des colorants très utilisés pour les verres verts.

Ainsi, à titre d'exemple, voici la recette (ou lit de fusion) du verre cité précédemment pour la fabrication de bouteilles de champagne :

| | Verre champagne | Verre cristal | Verre borosilicate pharmaceutique |
|-------------------------|-----------------|---------------|-----------------------------------|
| SiO_2 | 72,0 | 59,6 | 74,8 |
| Al_2O_3 | 1,7 | | 6,2 |
| Fe_2O_3 | 0,3 | | |
| Cr_2O_3 | 0,2 | | |
| CaO | 11,0 | 1,3 | 0,5 |
| BaO | | | |
| MgO | 1,0 | | |
| ZnO | | | |
| Na_2O | 13,2 | 3,3 | 7,5 |
| K_2O | 0,4 | 10,9 | 0,8 |
| B_2O_3 | | | 10,5 |
| PbO | | 24,4 | |
| SO_3 | 0,1 | | |

*Membre du Comité scientifique et technique de la revue Verre

| Fonctions | Matières premières | Pour élaborer 1000 kg de verre teinté champagne |
|---------------------|---------------------|---|
| Formateur de réseau | Sable | 686 kg |
| Fondant | Carbonate de sodium | 213 kg |
| Stabilisant | Calcaire | 188 kg |
| | Phonolite | 46 kg |
| Affinant | Laitier | 26 kg |
| | Sulfate de soude | 10 kg |
| Colorant | Chromite de fer | 7 kg |
| Total | | 1176 kg |

À ces matières premières, il est demandé des qualités particulières de pureté et de stabilité. Le tableau suivant montre quelques caractéristiques importantes pour obtenir un bon comportement pendant l'opération de fusion, en particulier :

- la granulométrie qui doit être ni trop fine, pour éviter la formation de poussières, ni trop élevée pour ne pas ralentir la vitesse de fusion
- l'absence de minéraux lourds infusibles
- une teneur en humidité limitée sur certains produits sensibles à la prise en masse.

présente de nombreux avantages en particulier en réduisant significativement les consommations énergétiques des fours. Il faut savoir que l'on peut refaire du verre de bonne qualité, avec du verre recyclé sans restriction, mais à condition de respecter un cahier des charges spécifique vis-à-vis de contaminants nuisibles pour la fusion comme :

- un taux d'infusibles (graviers, porcelaine...) < 50 g/tonne
- un taux de réducteurs libres (papiers, plastiques...) < 500 g/tonne
- un taux de métaux libres < 5 g/tonne

| | Granulométrie | Humidité | Autres |
|--------------------------------|----------------------------|-------------------------|---|
| Sable | < à 0,63 mm > à 0,10 mm | | Fe ₂ O ₃ < 0,025% si verre blanc, et pas de minéraux lourds |
| Carbonate de sodium | < à 2 mm | H ₂ O < 0,3% | NaCl < 0,20% |
| Carbonate de calcium | < à 2 mm | | Fe ₂ O ₃ < 0,025% si verre blanc |
| Feldspath, phonolite néphéline | < à 0,63 mm > à 0,10 mm | | Pas de minéraux lourds |
| Chromite de fer | < à 0,10 mm | H ₂ O < 0,3% | |
| Charbon (coke) | < à 0,9 mm | | Soufre : S < 1% |
| Sulfate de sodium | < à 0,63 mm > à 0,10 mm | | |

Enfin il faut aussi signaler une matière première particulière qui ne cesse de croître dans l'industrie du verre, c'est le verre de récupération appelé *calcin*; cette matière peut être utilisée à très haute dose surtout dans les verres industriels colorés et

- un taux de vitrocéramiques (verre culinaire) = 0
- un taux d'humidité < 3%
- une granulométrie > à 3,15 mm et < à 50 mm

Ce dossier sera repris plus en détail dans un prochain chapitre

concernant les problèmes environnementaux du verre.

FUSION DU VERRE

PRÉPARATION DU MÉLANGE

VITRIFIABLE

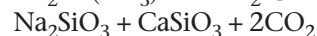
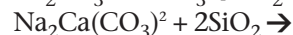
Les différents composants sont tout d'abord pesés individuellement, puis humidifiés (environ 1,2 % H₂O) et mélangés mécaniquement avant d'être dirigés vers un silo d'alimentation des fours de fusion. Ce mélange vitrifiable, est ensuite déposé sur le bain de verre déjà existant, à la demande et en fonction de la tirée du four, puis porté à environ 1500°C.

DÉCOMPOSITION DES

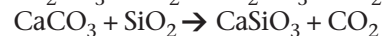
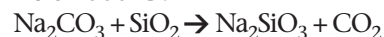
MATIÈRES PREMIÈRES

Sous l'effet de la température, et à partir de 800°C, les carbonates alcalins et alcalino-terreux vont se combiner puis réagir chimiquement avec les grains de sable suivant des réactions des types suivants.

Vers 800°C :



Vers 1000°C :

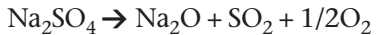


Les silicates ainsi formés vont passer dans la phase liquide du bain et participer à la formation du verre.

AFFINAGE DU VERRE

Les quantités importantes de CO₂ formées vont en partie se solubiliser dans le bain de verre et en partie s'éliminer sous formes de bulles gazeuses en mouvement ascensionnel à l'intérieur du bain de verre : c'est la phase d'affinage du verre. Pour accélérer cette phase, souvent longue à cause de la viscosité élevée du verre fondu, une réaction tardive du sulfate de sodium ou calcium se produit.

Vers 1400°C :



Ou plus tôt en présence de réducteurs comme le charbon
 $2\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{C} \rightarrow 2\text{Na}_2\text{O} + 2\text{SO}_2 + \text{CO}_2$
 avec formation de bulles de SO_2 , pour produire des bulles assez grosses qui vont par coalescence, entraîner les bulles résiduelles de CO_2 . Il est aussi possible d'avoir recours à un bouillonnage mécanique, grâce à des tubes (appelés bouillonneurs) placés au fond des fours et alimentés en air.

RÉACTIONS D'OXYDO-RÉDUCTION

Les matières premières pendant leur réaction chimique au sein du bain auront :

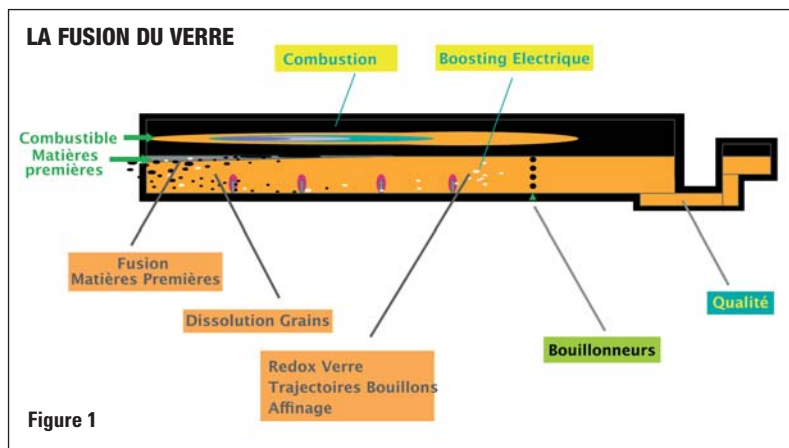
- soit un pouvoir plutôt oxydant, c'est-à-dire capables de générer de l'oxygène actif
- soit un pouvoir plutôt réducteur, c'est-à-dire capable de consommer de l'oxygène.

Toutes les matières premières peuvent être affectées d'un coefficient oxydo-réducteur (rédox) afin de permettre au verrier de calculer, et donc de gérer, cette propriété lors de la préparation d'un lit de fusion : voici quelques valeurs pour les matières les plus sensibles :

| Matières oxydantes | Coefficient rédox | Matières réductrices | Coefficient rédox |
|---------------------------------------|-------------------|-------------------------|-------------------|
| Na_2SO_4 | + 1,9 | Carbone pur | - 19 |
| $\text{CaSO}_4, 2 \text{H}_2\text{O}$ | + 1,6 | Coke | - 16 |
| $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ | + 2,2 | Laitier | - 0,3 |
| Concentré de CeO_2 | + 2,4 | Pyrite (FeS) | - 3,4 |
| As_2O_3 | + 2,7 | Sulfure de baryum | - 1,1 |
| Fe_2O_3 | + 0,7 | | |

En fin d'élaboration le verre aura ainsi un pouvoir oxydo-réducteur global, mesurable :

- soit directement par une sonde électrochimique : on parlera d'un potentiel oxygène $\text{P}(\text{O}_2)$
- soit indirectement par le calcul du rapport $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, ou Fe^{2+}/Fe total.



Ce paramètre rédox va jouer un rôle important sur la couleur du verre :

- le verre blanc sera généralement oxydé (nombre rédox = +5) : le soufre résiduel sera alors sous la forme sulfate $(\text{SO}_4)^{2-}$ avec un rapport Fe^{2+}/Fe total égal à environ 10 %
- le verre ambre sera toujours très réduit (nombre rédox = - 23) : le soufre résiduel, sera alors sous la forme sulfure S^{2-} avec un rapport $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ égal à environ 80 %.

HOMOGENÉISATION DU VERRE

Pour obtenir une bonne qualité de verre, il est nécessaire d'avoir une phase d'agitation méca-

opération de brassage est indispensable pour homogénéiser le verre en cours d'élaboration, et terminer les opérations de dissolutions des matières premières encore existantes.

Toutes ces réactions et opérations complexes d'élaboration industrielle du verre sont représentées sur le schéma de la figure 1.

LE FOUR DE FUSION

La fusion se déroule dans des fours de formes et de dimensions très variées en fonction de la nature et de la qualité du verre élaboré. Les plus petits sont des fours à pot de quelques centaines de kilos/jour pour le verre à la main. Les plus grands sont des fours avec régénérateurs de chaleur, de 100 à 1000 tonnes/jour pour le verre plat et le verre d'emballage. Ces fours comportent des réfractaires de très grande résistance à la corrosion mécanique et chimique par le verre en fusion à 1550°C : ce sont le plus souvent des mélanges d'oxydes (silice, zircon et alumine) obtenus par électro-fusion ou par frittage à haute pression. Le chauffage peut être assuré par :

- l'énergie électrique à travers des électrodes immergées : solution efficace au niveau rendement thermique, propre, mais coûteuse, donc réservée aux verres spéciaux

- l'énergie rayonnante de flammes air / fuel lourd, en surface du bain de verre; cette technologie, assez polluante en poussières (sulfates), CO₂, SO₂, NOx est associée à des régénérateurs pour récupérer la chaleur des fumées, et de plus en plus à des systèmes de filtration des poussières; elle est réservée aux grands fours industriels du verre d'emballage et du verre plat

- l'énergie rayonnante de flammes air /gaz, quand on doit baisser les émissions de SOx provenant surtout des fuels lourds; il existe désormais des brûleurs mixtes capables de passer en partie ou en totalité du fuel au gaz

- l'énergie rayonnante de flammes oxy-fuel ou oxy-gaz, c'est-à-dire en remplaçant l'air de combustion par de l'oxygène; cette solution est préconisée quand on veut diminuer les émissions de NOx, produites avec l'azote de l'air de combustion.

La fusion du verre reste une opération coûteuse en énergie et des progrès importants sont encore attendus au niveau de la conduite et de la conception des fours pour en réduire leur consommation énergétique.

CONCLUSIONS

Voici quelques chiffres significatifs et caractéristiques de l'élaboration d'un verre industriel, sans ajout de calcin dans la composition :

Pour 1000 kg de verre élaboré

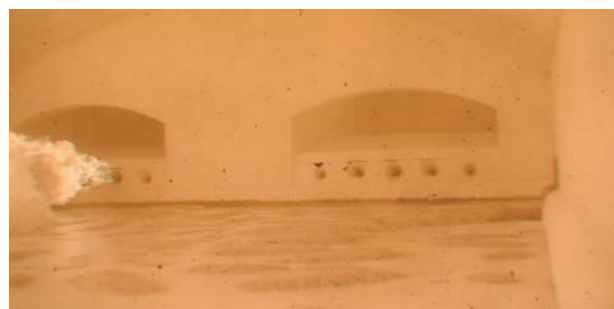
- Consommation de matières premières naturelles : 920 kg
- Consommation de matières premières de synthèse : 256 kg
- Consommation de matières totales : 1176 kg
- Consommation de calcin : 0 kg
- Consommation énergétique : 1200 kWh
- Consommation en équivalent fuel : 105 kg
- Emissions de CO₂ issues des matières premières : 174 kg
- Emissions de CO₂ issues du fuel : 336 kg
- Emissions de CO₂ total : 510 kg
- Emissions de poussières : 0,3 kg
- Emissions de SOx : 4,0 kg
- Emissions de NOx : 2,0 kg

En réalité, les verriers recyclent de plus en plus de verre usagé (ou calcin) dans leur four : nous verrons alors, dans un prochain chapitre consacré à l'environnement, comment ces chiffres évoluent avec l'augmentation du taux de ce calcin dans la composition ■

Une petite encyclopédie du verre

Sujets traités dans les numéros précédents :

- Préface, par Pascal Richet, vol. 13, n°2
- Une brève histoire du verre, par Pascal Richet
 - I. Des origines au Moyen Age, vol. 13, n° 3
 - II. Du Moyen Age au monde contemporain, vol. 13, n° 4



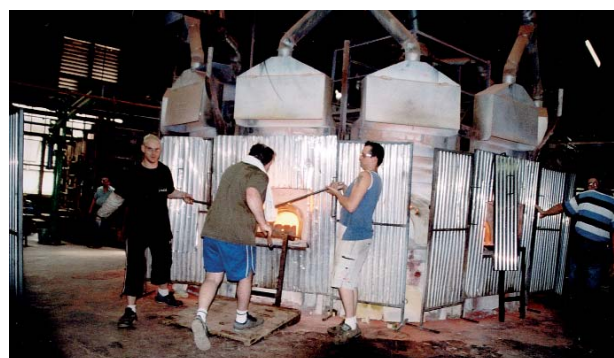
Vue de l'intérieur d'un four à boucle



Four à régénérateur



En exposition, l'ancien four à pots de Meisenthal



En activité, le four à pots de la cristallerie Lalique, Wingen sur Moder



Fabrication des creusets (pots) à la cristallerie Lalique